

Номер 8

ISSN 1028-0960

Август 2023



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 8, 2023

Интенсивные лазерные источники гамма-излучения и нейтронов на основе сильноточных пучков суперпондеромоторных электронов <i>Н. Е. Андреев, И. Р. Умаров, В. С. Попов</i>	3
Нейтронная рефлектометрия в сверхрешетках с сильно поглощающими редкоземельными металлами (Gd, Dy) <i>Н. О. Антропов, Е. А. Кравцов</i>	11
Определение размера лазерно-плазменного источника ЭУФ-излучения для микроскопа <i>Д. Г. Реунов, И. В. Малышев, А. А. Перекалов, А. Н. Нечай, Н. И. Чхало</i>	16
Создание нейтронного источника с использованием реакций (γ, n) на лазерно-плазменном ускорителе и его использование для диагностики параметров электронного пучка <i>Д. А. Горлова, А. Ю. Заворотный, И. Н. Цымбалов, К. А. Иванов, С. А. Шуляпов, Р. В. Волков, А. Б. Савельев</i>	22
Теоретическое исследование отражения нейтронов от тонких пленок и слоистых наноструктур, содержащих сильнопоглощающие изотопы гадолиния и бора <i>Ю. А. Саламатов, Е. А. Кравцов</i>	32
Детектор тепловых нейтронов типа плоскопараллельная резистивная камера на основе конвертера В-10 <i>М. О. Петрова, А. А. Богдзель, В. И. Боднарчук, О. Даулбаев, В. М. Милков, А. К. Курилкин, К. В. Булатов, А. В. Дмитриев, В. А. Бабкин</i>	40
Низкопериодические многослойные пленки Ti/Ni_xMo_y с варьруемой квазиоднородной структурой для нейтронной рефлектометрии <i>М. В. Авдеев, И. В. Гапон, Д. Меркель, М. Ердаулетов, Д. М. Джансейтов, Т. В. Тропин</i>	46
Разработка однокоординатного детектора для дифракционных экспериментов на пучке синхротронного излучения <i>В. М. Аульченко, А. А. Глушак, В. В. Жуланов, В. М. Титов, Л. И. Шехтман</i>	52
Изменение энергетики поверхностных адсорбционных центров ZnO при легировании оловом <i>З. В. Шомахов, С. С. Налимова, В. М. Кондратьев, А. И. Максимов, А. А. Рябко, В. А. Мошников, О. А. Молоканов</i>	58
Исследование структуры и механизмов изнашивания твердых смазочных покрытий системы TiN—Pb <i>А. А. Лозован, С. Я. Бецоффен, С. В. Савушкина, М. А. Ляховецкий, Л. Н. Лесневский, И. А. Николаев, Ю. С. Павлов, Е. П. Кубатина, Л. Е. Агуреев</i>	64
Оценка влияния различных режимов барокриодеформирования на микроструктуру и механические свойства меди <i>А. В. Данюк, Д. Л. Мерсон, Е. В. Черняева</i>	74
Влияние подложки на спектры фотолюминесценции многослойных структур CaF_2/Si <i>А. А. Величко, В. А. Илюшин, А. Ю. Крупин, Н. И. Филимонова, И. Е. Руденко</i>	83
Электронная структура тонких пленок диоксида олова <i>М. Д. Манякин, С. И. Курганский</i>	89
Свободный объем в аморфных сплавах и его изменение при внешних воздействиях <i>Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин</i>	98
Трещиностойкая композиционная керамика на основе диоксида циркония с повышенной твердостью приповерхностного слоя <i>А. А. Дмитриевский, Д. Г. Жигачева, Н. Ю. Ефремова, В. М. Васюков, Г. В. Григорьев</i>	107

Contents

No. 8, 2023

Intense Laser Sources of Gamma Radiation and Neutrons Based on High-Current Beams of Super-Ponderomotive Electrons	
<i>N. E. Andreev, I. R. Umarov, V. S. Popov</i>	3
Neutron Reflectometry in Superlattices with Strongly Absorbing Rare-Earth Metals (Gd, Dy)	
<i>N. O. Antropov, E. A. Kravtsov</i>	11
Sizing the EUV Laser-Plasma Source for a Microscope	
<i>D. G. Reunov, I. V. Malyshev, A. A. Perekalov, A. N. Nechay, N. I. Chkhalo</i>	16
Neutron Source from (γ, n) Reactions at a Laser-Plasma Accelerator and Its Use for Electron Beam Characterization	
<i>D. A. Gorlova, A. Yu. Zavorotny, I. N. Tsymbalov, K. A. Ivanov, S. A. Shulyapov, R. V. Volkov, A. B. Savel'ev</i>	22
Theoretical Study of Neutron Reflection from Thin Films and Layered Nanostructures Containing Highly Absorbing Gadolinium and Boron Isotopes	
<i>Yu. A. Salamatov, E. A. Kravtsov</i>	32
Resistive Plate Chamber as Thermal Neutron Detector Based on B-10 Converter	
<i>M. O. Petrova, A. A. Bogdzel', V. I. Bodnarchuk, O. Daulbaev, A. K. Kurilkin, V. M. Milkov, K. V. Bulatov, A. V. Dmitriev, V. A. Babkin</i>	40
Low-Period Multilayered Ti/Ni _x Mo _y Films with Variable Quasi-Homogeneous Structure for Neutron Reflectometry	
<i>M. V. Avdeev, I. V. Gapon, D. Merkel, M. Yerdauletov, D. M. Djanseitov, T. V. Tropin</i>	46
Development of a One-Dimensional Counting Detector for Diffraction Experiments at a Synchrotron Radiation Beam	
<i>V. M. Aulchenko, A. A. Glushak, V. V. Zhulanov, V. M. Titov, L. I. Shekhtman</i>	52
Changes in the Energy of Surface Adsorption Sites of ZnO Doped with Sn	
<i>Z. V. Shomakhov, S. S. Nalimova, V. M. Kondratev, A. I. Maksimov, A. A. Ryabko, V. A. Moshnikov, O. A. Molokanov</i>	58
Study of the Structure and Mechanisms of Wear of Solid-Lubricant Coatings of the TiN–Pb System	
<i>A. A. Lozovan, S. Ya. Betsofen, S. V. Savushkina, M. A. Lyakhovetsky, L. N. Lesnevsky, I. A. Nikolaev, Yu. S. Pavlov, E. P. Kubatina, L. E. Agureev</i>	64
Estimation of the Barocryodeformation Effect on the Microstructure and Mechanical Properties of Copper	
<i>A. V. Danyuk, D. L. Merson, E. V. Chernyaeva</i>	74
Influence of the Substrate on the Photoluminescence Spectra of CaF ₂ /Si Multilayer Structures	
<i>A. A. Velichko, V. A. Ilyushin, A. Y. Krupin, N. I. Filimonova, I. E. Rudenko</i>	83
Electronic Structure of Tin Dioxide Thin Films	
<i>M. D. Manyakin, S. I. Kurganskii</i>	89
Free Volume in Amorphous Alloys and Its Change under External Influences	
<i>G. E. Abrosimova, A. S. Aronin</i>	98
Fracture-Resistant Zirconia-Based Composite Ceramics with Increased Surface Layer Hardness	
<i>A. A. Dmitrievskiy, D. G. Zhigacheva, N. Yu. Efremova, V. M. Vasyukov, G. V. Grigoriev</i>	107

УДК 537.533.9:537.87:539.17:539.1.03

ИНТЕНСИВНЫЕ ЛАЗЕРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ И НЕЙТРОНОВ НА ОСНОВЕ СИЛЬНОТОЧНЫХ ПУЧКОВ СУПЕРПОНДЕРОМОТОРНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2023 г. Н. Е. Андреев^{a, b, *}, И. Р. Умаров^{a, b}, В. С. Попов^{a, b}

^aОбъединенный институт высоких температур РАН,
Москва, 125412 Россия

^bМосковский физико-технический институт (государственный университет),
Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*e-mail: andreev@ras.ru

Поступила в редакцию 24.11.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

Интенсивные пучки фотонов и нейтронов в МэВ-ном диапазоне энергии являются эффективными инструментами во многих областях исследований, таких как диагностика вещества в экстремальных состояниях, ядерная физика и материаловедение, а также в медицинских и биофизических приложениях. Представлена концепция создания эффективных источников γ -излучения и нейтронов, основанная на генерации релятивистских электронов в режиме прямого лазерного ускорения при взаимодействиях лазерного импульса с интенсивностью 10^{19} Вт/см² с протяженной плазмой с плотностью, близкой к критической.

Ключевые слова: лазерно-плазменное взаимодействие, плазма с околоскритической концентрацией электронов, прямое лазерное ускорение электронов, эффективные источники γ -излучения и нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096023070026, **EDN:** TDUUTJ

ВВЕДЕНИЕ

Лазерные источники релятивистских электронов являются эффективным инструментом для генерации γ -излучения МэВ-ного диапазона [1–4] и нейтронов [5, 6]. В случае хорошо направленных сильнотоочных пучков релятивистских электронов можно достичь экстремально высокой интенсивности таких источников [7] и использовать их в радиографии [8, 9], ядерной физике [10], для производства радиоизотопов [11, 12] и других приложений.

Достигнутый в последние десятилетия существенный прогресс в изучении механизмов и реализации ускорения электронов до релятивистских энергий с помощью интенсивных импульсов лазерного излучения открывает возможность создания интенсивных источников рентгеновского излучения. Важными для создания таких источников характеристиками пучков ускоренных электронов является их энергетическое распределение, направленность и суммарный заряд. Одна из возможностей увеличения заряда электронного пучка (выше нескольких десятков нанокулон) при сохранении энергии электронов на уровне от десятков до сотен МэВ заключается

в использовании преимущества релятивистского лазерного взаимодействия с плазмой околоскритической плотности [13–23]: критическая концентрация электронов $n_{cr} = m\omega_0^2/(4\pi e^2)$, где m , e и ω_0 – масса, заряд электронов и частота лазерного излучения. Квазиоднородную протяженную плазму субмиллиметровой длины с околоскритической концентрацией электронов можно создавать, воздействуя на полимерный аэрогель низкой плотности отдельным наносекундным лазерным импульсом с энергией порядка 1 Дж и интенсивностью около 10^{14} Вт/см² [21, 22]. Кроме того, гидродинамически стабильная плазма с околоскритической концентрацией электронов может быть получена при облучении слоя аэрогеля толщиной около 1 мм мягким рентгеновским излучением [24].

Проведенные к настоящему времени эксперименты и полномасштабное 3D PIC-моделирование (метод частиц в ячейках – Particle-in-Cell, PiC) взаимодействия релятивистски интенсивных лазерных импульсов пикосекундной и фемтосекундной длительности с протяженной плазмой околоскритической плотности [17–23] показали высокую эффективность прямого лазерного

ускорения электронов (Direct Laser Acceleration — DLA) [16]. В отличие от процесса кильватерного ускорения в плазменной волне (Laser Wake Field Acceleration — LWFA) [25], в котором генерируются квазимоноэнергетические сгустки электронов с относительно небольшим зарядом (десятки—сотни пикокулон) и энергией сотни и тысячи МэВ [26], в режиме DLA электроны ускоряются не до сверхвысоких энергий, характеризуются больцмановским распределением и несут мегаамперные токи. Эффективная температура этих электронов может более чем на порядок превышать пондеромоторный потенциал, а максимальная энергия достигать 100–200 МэВ при заряде в несколько сотен нанокулон в случае энергии, превышающей 7 МэВ [21–23].

Для параметров лазерного импульса и плазмы, используемых в режиме DLA, мощность лазерного импульса превышает критическую мощность релятивистской самофокусировки $P_{cr} = 16.2n_{cr}/n_e$ ГВт на два—три порядка. Поэтому самофокусировка лазерного импульса развивается уже на начальном этапе взаимодействия с плазмой и приводит к росту интенсивности и выталкиванию электронов в поперечном по отношению к распространению импульса направлении. В результате образуется “ионный канал” с пониженной концентрацией электронов, в котором лазерный импульс испытывает “изгибную” неустойчивость и филаментацию на поздних этапах распространения [20]. Пондеромоторное выталкивание фоновых электронов плазмы из канала, вызванное релятивистским лазерным импульсом, создает радиальное электростатическое поле, и в то же время ток ускоренных электронов генерирует азимутальное магнитное поле [16–21]. В этом случае ускорение электронов происходит в присутствии сильных квазистатических электрических и магнитных полей, генерируемых в плазме. Электроны захватываются внутри плазменного канала и испытывают бетатронные колебания в комбинированных квазистатических полях канала. Бетатронные колебания электронов, движущихся вдоль канала, могут попасть в резонанс со сдвинутой вследствие эффекта Доплера частотой лазерного импульса, что приводит к эффективной передаче энергии лазерного поля ускоряемым электронам [16–23]. Ниже приведены результаты моделирования генерации тормозного рентгеновского излучения в золотом конвертере электронами, ускоренными в режиме DLA в протяженных мишенях околокритической плотности, и обсуждаются источники нейтронов на основе фотоядерных реакций в области гигантского дипольного резонанса (при энергии γ -квантов, превышающих 7.5 МэВ для золота).

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ, УСКОРЕННЫХ В РЕЖИМЕ DLA В ПРОТЯЖЕННЫХ МИШЕНЯХ ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

Моделирование взаимодействия лазерного излучения с плазмой с околокритической концентрацией электронов проводили с помощью трехмерного, полностью релятивистского PIC-кода VLPL [27] для параметров лазера и геометрии взаимодействия, отвечающих экспериментам [22]. Трехмерная геометрия используемого PIC-кода позволяет проводить моделирование, близкое к реальным экспериментальным условиям, и корректно описывать процесс самофокусировки лазерного излучения, энергетические и угловые распределения DLA-электронов, а также их количество. Интенсивность падающего на мишень лазерного импульса во времени и пространстве аппроксимировали гауссовым распределением. Эллиптическая форма фокусного пятна с осями 11 и 15 мкм (на полувысоте распределения интенсивности) соответствовала значениям в эксперименте. Энергия лазерного импульса в фокальном пятне на полувысоте 17.5 Дж и длительность импульса на полувысоте 700 фс обеспечили интенсивность лазерного излучения 2.5×10^{19} Вт/см² при безразмерной амплитуде поля лазерного импульса $a_L = eE_y/(mc\omega_0) = 4.28$.

Однородная плазма состояла из электронов и полностью ионизированных атомов углерода, водорода и кислорода. Моделирование учитывало тип иона и ионную фракцию в соответствии с химическим составом триацетат целлюлозы (например, [28]). Размер области моделирования $350 \times 75 \times 75$ мкм. Первые 10 и последние 15 мкм из общих 350 мкм пространства вдоль оси Ox (направление распространения лазерного импульса) изначально были свободны от плазмы. Размеры ячейки составляли 0.1 мкм по оси Ox и 0.5 мкм по осям Oy и Oz . При моделировании в ячейке было четыре электрона и по одному иону каждого типа. Граничные условия были поглощающими для частиц и полей в каждом направлении.

На рис. 1а показано энергетическое распределение вылетевших из мишени электронов в направлении распространения лазерного импульса за время $t = 2.5$ пс, полученное в результате 3D PIC-моделирования ($t = 0$ соответствует моменту времени, когда максимум лазерного импульса — на входе в мишень). Показан спектр всех вылетевших электронов (квадраты), а также вылетевших в телесный угол 0.1 ср (кружки). Этот телесный угол соответствует достаточно узкому конусу расходимости с половинным углом $\sim 10^\circ$, в котором распространяется большая часть суперпондеромоторных электронов, ускоренных до энер-

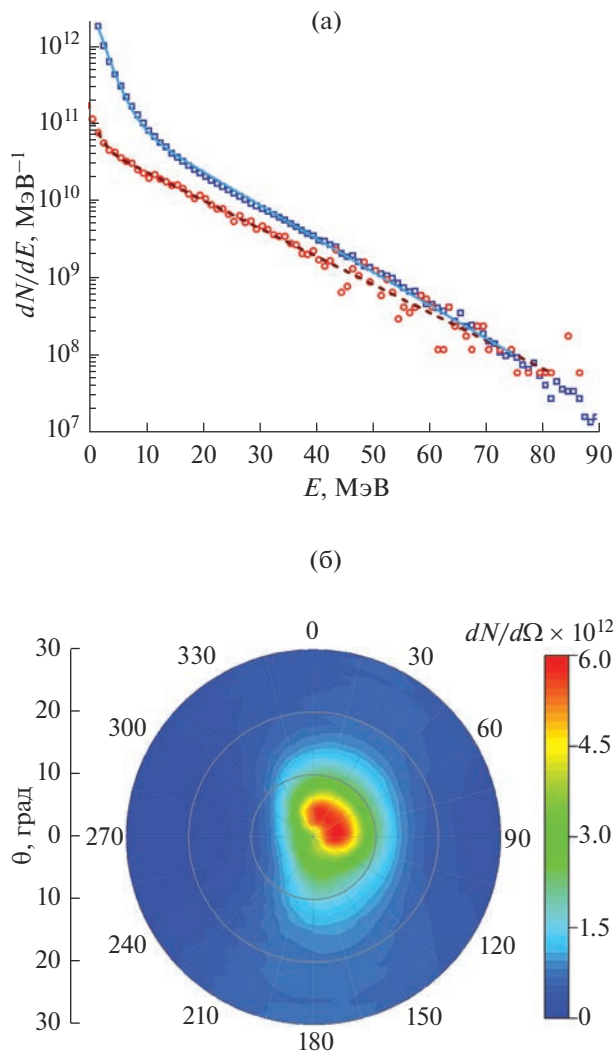


Рис. 1. Энергетические спектры электронов dN/dE , вылетевших из мишени за время $t = 2.5$ пс в направлении распространения лазерного импульса в телесный угол 0.1 ср (кружки), а также всех вылетевших электронов (квадраты) (а), линиями обозначены двухтемпературные максвелловские аппроксимации. Угловое распределение электронов $dN/d\Omega$, вылетевших из мишени с энергией $E > 7.5$ МэВ (б).

гии, превышающей 7.5 МэВ (рис. 10 в [22] и рис. 16).

Как видно из рис. 1а, полученные спектры в широком диапазоне значений энергии ($E > 2$ МэВ) могут быть хорошо аппроксимированы двухтемпературными максвелловскими распределениями с температурами 1.9 и 10 МэВ для всех вылетевших электронов (сплошная кривая) и 1.3 и 12 МэВ для электронов в телесном угле 0.1 ср (штриховая кривая). Полное число электронов, вылетевших из мишени в направлении распространения лазерного импульса с энергией $E > 2$ МэВ, достигает 5×10^{12} , что соответствует заряду ≈ 1 мкКл и эффективности преобразования энергии ла-

зера в энергию релятивистских электронов 27% . С учетом того, что длительность пучка ускоренных релятивистских электронов ~ 1 пс, их ток достигает мегаамперного уровня. Согласно расчетам, только $\approx 30\%$ электронов с $E \approx 10\text{--}20$ МэВ распространяется в узком телесном угле ≈ 0.1 ср, с ростом энергии эта фракция увеличивается и достигает $\approx 100\%$ для $E > 60$ МэВ (рис. 1а).

Полученные значения эффективных температур суперпандеромоторных электронов и их количества хорошо согласуются с измеренными в эксперименте [22], что демонстрирует надежное описание перспективного способа создания узконаправленных пучков релятивистских электронов, основанного на DLA-процессе в крупномасштабной плазме околоскритической плотности.

СОЗДАНИЕ ИНТЕНСИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОРМОЗНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СИЛЬНОТОЧНЫХ DLA-ЭЛЕКТРОНОВ С КОНВЕРТЕРОМ

Для анализа характеристик рентгеновского излучения, получаемого при взаимодействии пучков релятивистских электронов с конвертером из металла с большим зарядом ядра, проведено моделирование с помощью пакета GEANT4 [29] с использованием физического списка Shielding с замененным списком электромагнитной физики на EM Opt4. Данные получены суммированием результатов 12 подобных моделирований. Полученные при моделировании спектры γ -излучения показывают распределения γ -квантов, непосредственно вылетевших из конвертера указанной толщины, т.е. на его границе без использования какой-либо модели детектора для регистрации излучения.

В качестве теста было проведено моделирование генерации рентгеновского излучения моноэнергетическими пучками электронов с энергией 5.75 , 10.75 и 15.75 МэВ, взаимодействующих с конвертером из золота толщиной 1 мм (рис. 2). Как и ожидалось, максимальная энергия γ -квантов соответствует кинетической энергии электронов. Также видно, что основной вклад в мягкую часть тормозного спектра вносят электроны с высокой кинетической энергией.

Ниже приведены результаты моделирования генерации тормозного рентгеновского излучения в золотом конвертере пучком электронов, ускоренных в режиме DLA в протяженной мишени околоскритической плотности. Конвертер состоял из золотых пластин толщиной $1\text{--}4$ мм. Источник электронов располагался на расстоянии 3 мм от поверхности пластины. Геометрия моделирования показана на рис. 3 для пучка электронов с энергией $E > 7.5$ МэВ, распространяющегося слева направо вдоль оси OZ (рис. 3а). Пример про-

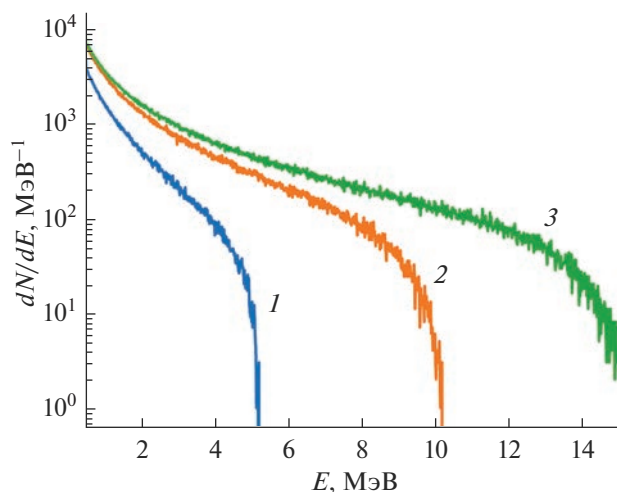


Рис. 2. Спектры тормозного излучения в диапазоне значений энергии до 15 МэВ, рассчитанные для моноэнергетических пучков электронов, взаимодействующих с золотой пластиной толщиной 1 мм, энергия электронов: 5.75 (1); 10.75 (2); 15.75 МэВ (3).

странственного распределения фотонов, генерируемых в золотом конвертере толщиной 4 мм, показан на рис. 3б для фотонов с энергией $E > 7.5$ МэВ в проекции на плоскость XOZ .

Параметры пучка электронов соответствовали параметрам, измеренным в эксперименте [22]. Электроны имели начальное распределение по радиусу $\sigma_r = 20$ мкм, по углу $\alpha_{FWHM} = 26^\circ$ (FWHM — full width at half maximum — полная ширина на половине высоты), и двухтемпературный энергетический спектр задавали распределением:

$$dN/dE \propto 1.9 \exp(-E/T_1) + 0.54 \exp(-E/T_2), \quad (1)$$

$$T_1 = 7.92 \text{ МэВ}, \quad T_2 = 28.4 \text{ МэВ}.$$

Оно хорошо аппроксимирует измеренный спектр электронов (рис. 4), вылетевших в направлении распространения лазерного импульса из мишени, состоящей из слоя предварительно ионизированной пены низкой плотности толщиной 325 мкм, соединенной с тонкой золотой фольгой толщиной 10 мкм (рис. 5 в [22]). Этот спектр электронов использован в качестве входного для моделирования спектра тормозного излучения, измеренного в [6] с помощью ядерной диагностики, поскольку конвертер миллиметровой толщины в этом эксперименте был непосредственно состыкован с мишенью низкой плотности.

На рис. 5 приведен спектр γ -квантов, генерируемых в золотом конвертере толщиной 1 мм пучком ускоренных электронов с энергетическим распределением (1). Измеренное с помощью ядерной диагностики (измерения изотопов, образовавшихся в результате фотоядерных реакций) распределение γ -квантов по энергии в единицу телесного угла $dN/(dE d\Omega)$ [МэВ $^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$] показано кружками с погрешностями (рис. 3 в [6]). Соответствующее распределение, полученное при моделировании с помощью пакета GEANT4 с энергетическим распределением электронов (1), показано квадратами, а его аппроксимация двухтемпературным распределением — сплошной линией.

При моделировании количество фотонов в единицу телесного угла определяли с учетом геометрии измерений в эксперименте [6], т.е. в направлении распространения лазерного импульса и пучка ускоренных электронов. А количество электронов, взаимодействующих с миллиметровым золотым конвертером, непосредственно состыкованным с мишенью низкой плотности, было скорректировано с учетом рис. 1а. Полученный спектр хорошо описывает измеренное распределение γ -квантов во всем диапазоне значений энергии $E = 10$ –50 МэВ и может быть хоро-

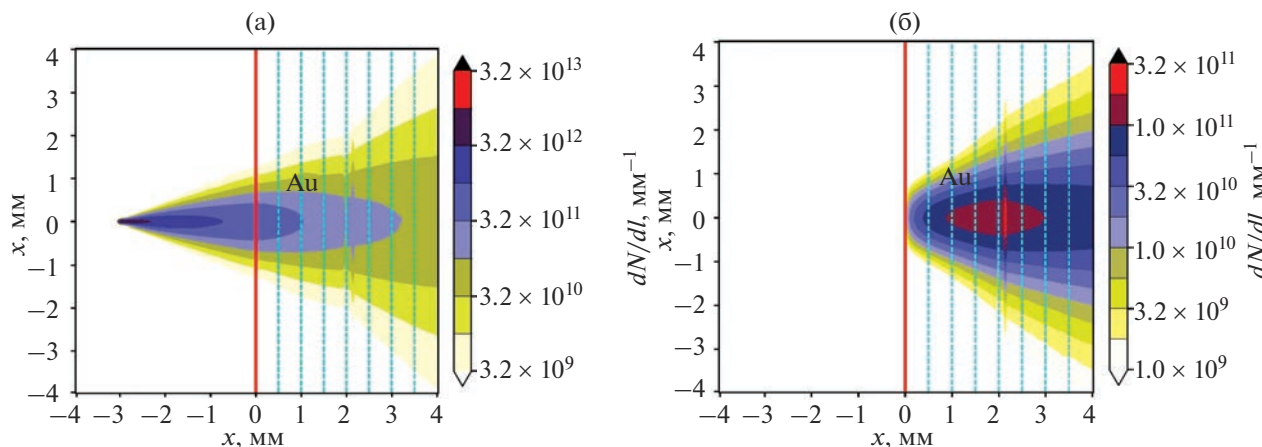


Рис. 3. Проекция на плоскость XOZ распределения: а — электронов; б — фотонов. Энергия частиц $E > 7.5$ МэВ.

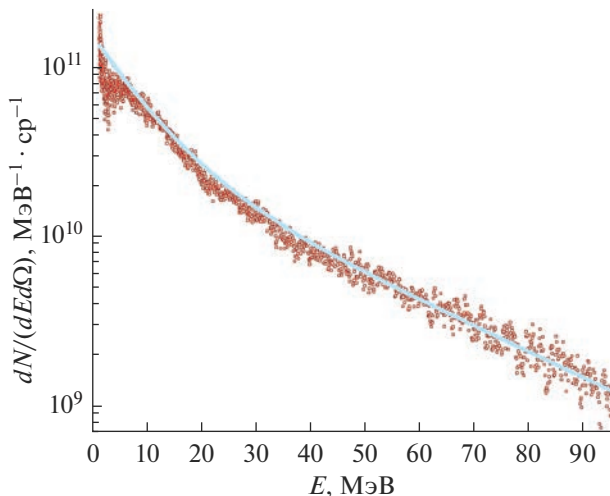


Рис. 4. Энергетический спектр электронов, вылетевших в направлении распространения лазерного импульса из мишени, состоящей из слоя предварительно ионизированной пены низкой плотности толщиной 325 мкм, соединенной с тонкой золотой фольгой толщиной 10 мкм: символы — измерение [22]; сплошная кривая — двухтемпературная аппроксимация (1).

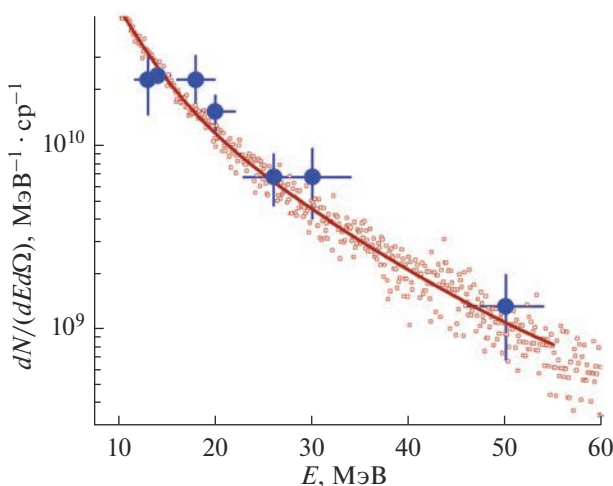


Рис. 5. Распределение γ -квантов по энергии в единице телесного угла: кружки — измерение (рис. 3 в [6]); квадраты — моделирование с помощью GEANT4; сплошная линия — аппроксимация двухтемпературным распределением.

шо аппроксимирован распределением с характерными температурами 3.5 и 12.2 МэВ, которые приблизительно в два раза меньше характерных температур энергетического распределения электронов, генерирующих γ -кванты.

Коэффициент преобразования энергии электронов ($E > 7.5$ МэВ) в энергию γ -квантов $E_{ph} > 7.5$ МэВ равен 12% для золотого конвертера толщиной $L = 1$ мм и увеличивается с ростом толщи-

ны L вплоть до 2 мм, достигая величины 21%. Количество генерируемых фотонов на один электрон $N_{ph}/N_e = 0.18$ при толщине $L = 1$ мм и $N_{ph}/N_e = 0.31$ для $L = 2$ мм. Коэффициент преобразования энергии лазерного импульса (17.5 Дж) в энергию γ -квантов ($E_{ph} > 7.5$ МэВ), равный 1.4% для $L = 1$ мм, хорошо согласуется с определенным в эксперименте [6] и достигает 2.4% при толщине конвертера $L = 2$ мм. Эти значения на порядок превышают коэффициенты конверсии энергии лазера в γ -излучение в области гигантского дипольного резонанса, полученные в режиме прямого облучения золотого конвертера лазером на установке VULCAN (0.2%) при интенсивности 10^{19} Вт/см² [2] и NOVA (0.18%) при 3×10^{20} Вт/см² [30].

При создании рентгеновских источников для радиологии быстропротекающих процессов и интенсивных источников нейтронов, основанных на ядерном фотоэффекте, важной характеристикой является длительность γ -излучения. В рассмотренном случае генерации γ -квантов DLA-электронами в миллиметровом конвертере, длительность ультракороткого импульса γ -излучения составляет ~ 4 пс и складывается из длительности электронного пучка (определяемой длительностью лазерного импульса ~ 1 пс) и времени прохождения релятивистскими электронами конвертера (~ 3 пс для конвертера толщиной 1 мм).

ИНТЕНСИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ НА ОСНОВЕ ФОТОЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ В ОБЛАСТИ ГИГАНТСКОГО ДИПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

Среди различных процессов взаимодействия γ -излучения с веществом наиболее важными для генерации нейтронов являются фотоядерные реакции в области гигантского дипольного резонанса [31]. В этой области энергии γ -квантов (более 7.5 МэВ для золота) сечения реакций с образованием возбужденного составного ядра и испусканием нейтронов относительно высоки и имеют явно выраженные максимумы (рис. 6) [32, 33].

Для любого спадающего с энергией спектра γ -излучения реализуется наибольшее число фотоядерных реакций с высвобождением одного нейтрона, т.е. $\chi n = 1$. Как было показано выше (рис. 5), энергетический диапазон спектра тормозного излучения, создаваемого DLA-электронами, превышает пороги фотоиндуцированных ядерных реакций в области гигантского дипольного резонанса вплоть до образования изотопа ^{192}Au с испусканием пяти нейтронов ($\chi n = 5$ при энергии γ -квантов ≈ 50 МэВ) [6, 22]. Спектр нейтронов может быть описан максвелловской функцией распределения со средней кинетической энергией до нескольких МэВ и изотропным угловым распределением. Вблизи конвертера дли-

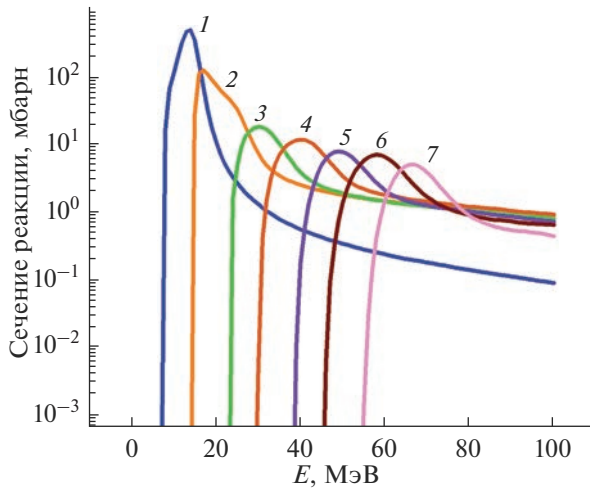


Рис. 6. Зависимости от энергии фотонов сечений фотоядерных реакций (γ, xn), индуцированных γ -излучением в золоте ^{197}Au при различном числе вылетевших нейтронов $xn = 1, 2, \dots, 7$ (кривые 1–7 соответственно).

тельность нейтронного импульса очень мала и близка к длительности γ -источника, которая в рассматриваемом эксперименте с генерацией γ -квантов DLA-электронами [6] составляет ~ 4 пс. Это дает большое преимущество для увеличения интенсивности потока нейтронов.

В [6] было экспериментально продемонстрировано, что при взаимодействии субпикосекундного лазерного импульса умеренной релятивистской интенсивности с полимерными пенами субмиллиметровой длины генерируется сильно-точный пучок суперпондеромоторных DLA-электронов с параметрами, представленными на рис. 4, который при прохождении через Au-конвертер толщиной 1 мм приводит к эффективной генерации тормозного излучения в МэВ-ном диапазоне энергии квантов (рис. 5). Этот источник ин-

тенсивного γ -излучения в сочетании с конвертером с высоким зарядом ядра вещества (Au) приводит в процессе фотоядерного распада в области гигантского дипольного резонанса к рекордному количеству нейтронов, генерируемых на 1 Дж лазерной энергии.

Измеренное количество нейтронов 1.4×10^{10} со средней энергией 2 МэВ и изотропным распределением соответствует эффективности 0.02% преобразования энергии лазера в генерацию нейтронов в фотоядерном канале [6]. Для сравнения в [5] пучки лазерно-ускоренных суперпондеромоторных электронов использовались для образования нейтронов в медном конвертере. Релятивистские электроны генерировались при интенсивности лазера 5×10^{20} Вт/см² и энергии лазера на мишени 90 Дж при взаимодействии с СН-плазмой низкой плотности. Количество зарегистрированных нейтронов составило 1.2×10^9 . Даже при допущении 30% лазерной энергии в фокальном пятне соответствующая эффективность преобразования оказывается более чем в 10 раз ниже, чем в случае DLA-электронов, генерируемых в предварительно ионизированной полимерной аэрогельной пене низкой плотности, состыкованной с Au-конвертером [6] (табл. 1).

Проведенное PIC-моделирование ускорения электронов в предварительно ионизированной полимерной пене низкой плотности показывает, что увеличение энергии лазера от 20 до 200 Дж при одновременном увеличении интенсивности от 2×10^{19} до 8×10^{19} Вт/см² приводит к росту более чем на порядок числа релятивистских электронов с энергией выше 7.5 МэВ. Это в свою очередь приведет к увеличению более чем на порядок флуенса и потока γ -излучения и нейтронов. Более подробно результаты моделирования генерации γ -стимулированных высокоинтенсивных потоков нейтронов будут описаны в следующей публикации.

Таблица 1. Эффективность передачи энергии лазерного импульса электронам, γ -излучению и нейтронам

Параметры	[6]	[5]
Интенсивность лазера	$\sim 10^{19}$	$\sim 10^{20}$
Энергия лазера в фокальном пятне, Дж	20	20–30
Тип мишени	СНО-пена	СН-пленка
Количество ускоренных электронов (более 10 МэВ)	3×10^{11}	—
Конверсия лазера в поток электронов, %	10	—
Конверсия лазера в γ -излучение (более 10 МэВ), %	1.4	—
Количество нейтронов	1.4×10^{10}	1.2×10^9
Средняя энергия нейтронов, МэВ	2	~ 1
Конверсия лазера в поток нейтронов, %	0.02	0.0011
Количество нейтронов на 1 Дж лазерной энергии	7×10^8	6×10^7

ВЫВОДЫ

В настоящей работе представлен перспективный способ получения хорошо направленных высокоинтенсивных пучков γ -излучения с энергией порядка МэВ и источников нейтронов со сверхвысоким флуенсом и потоком частиц при умеренно релятивистской интенсивности лазерного излучения $\sim 10^{19}$ Вт/см². Этот подход основан на DLA-процессе в протяженной плазме околосверхкритической плотности, в котором генерируются суперпандеромоторные электроны с энергией до 100 МэВ. В реализованных в экспериментах условиях заряд, переносимый электронами с энергией более 7 МэВ, распространяющимися в телесном угле 0.16 ср, достигает 50–100 нКл, что соответствует 10%-ной эффективности преобразования лазерной энергии. Результаты моделирования взаимодействия с плазмой околосверхкритической плотности фемтосекундного лазерного импульса с интенсивностью $\sim 10^{21}$ Вт/см² для типичных параметров лазерного комплекса PEARL [23] указывают на более чем двукратный рост максимальной энергии DLA-электронов и эффективности преобразования лазерной энергии в энергию хорошо направленного пучка ультрарелятивистских электронов с энергией более 7 МэВ.

Сильноточный, хорошо направленный электронный пучок является основой для генерации γ -излучения, с помощью которого можно стимулировать фотоядерный распад в области гигантского дипольного резонанса и создать интенсивный источник нейтронов с рекордной эффективностью преобразования лазерной энергии (1.4% в γ -излучение и 0.02% в излучение нейтронов в реализованной геометрии эксперимента).

Данные экспериментов и хорошо согласующиеся с ними результаты моделирования показывают, что сильноточные пучки ультрарелятивистских электронов могут быть получены с помощью уже существующих как пикосекундных, так и фемтосекундных лазерных систем петаваттного класса мощности и эффективно использованы для создания интенсивных источников γ -излучения и нейтронов с энергией МэВ-ного диапазона для диагностики вещества в экстремальных состояниях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-1361) и РФФИ и Госкорпорации “Росатом” (научный проект № 20-21-00150).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang T., Ribeyre X., Gong Z., Jansen O., d’Humières E., Stutman D., Toncian T., Arefiev A. // *Phys. Rev. Appl.* 2020. V. 13. № 5. P. 054024. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.054024>
2. Norreys P.A., Santala M., Clark E. et al. // *Phys. Plasmas*. 1999. V. 6. P. 2150. <https://doi.org/10.1063/1.873466>
3. Hatchett S.P., Brown C.G., Cowan T.E. et al. // *Phys. Plasmas*. 2000. V. 7. № 5. P. 2076. <https://doi.org/10.1063/1.874030>
4. Gu Y.-J., Jirka M., Klimo O., Weber S. // *Matt. Radiat. Extremes*. 2019. V. 4. P. 064403. <https://doi.org/10.1063/1.5098978>
5. Pomerantz I., McCary E., Meadows A.R., Arefiev A., Bernstein A.C., Chester C., Cortez J., Donovan M.E., Dyer G., Gaul E.W., Hamilton D., Kuk D., Lestrade A.C., Wang C., Ditmire T., Hegelich B.M. // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 113. № 18. P. 184801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.184801>
6. Günther M.M., Rosmej O.N., Tavana P., Gyrdymov M., Skobliakov A., Kantsyrev A., Zähler S., Borisenko N.G., Pukhov A., Andreev N.E. // *Nature Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 170. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27694-7>
7. Недорезов В.Г., Рыкованов С.Г., Савельев А.Б. // *Успехи физических наук*. 2021. Т. 191. № 12. С. 1281. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.03.038960>
8. Ravasio A., Koenig M., Le Pape S. et al. // *Phys. Plasmas*. 2008. V. 15. № 6. P. 060701. <https://doi.org/10.1063/1.2928156>
9. Li K., Borm B., Hug F., Khaghani D., Löher B., Savran D., Tahir N.A., Neumayer P. // *Laser and Particle Beams*. 2014. V. 32. № 4. P. 631. <https://doi.org/10.1017/S0263034614000652>
10. Negoita F., Roth M., Thirolf P.G. et al. // *Roman. Rep. Phys.* 2016. V. 68. P. S37.
11. Habs D., Köster U. // *Appl. Phys. B*. 2010. V. 103. № 2. P. 501. <https://doi.org/10.1007/s00340-010-4278-1>
12. Ma Z., Lan H., Liu W., Wu S., Xu Y., Zhu Z., Luo W. // *Matt. Radiat. Extremes*. 2019. V. 4. № 6. P. 064401. <https://doi.org/10.1063/1.5100925>
13. Willingale L., Nilson P.M., Thomas A.G.R., Bulanov S.S., Maksimchuk A., Nazarov W., Sangster T.C., Stoeckl C., Krushelnick K. // *Phys. Plasmas*. 2011. V. 18. № 5. P. 056706. <https://doi.org/10.1063/1.3563438>
14. Willingale L., Thomas A.G.R., Nilson P.M., Chen H., Cobble J., Craxton R.S., Maksimchuk A., Norreys P.A., Sangster T.C., Scott R.H.H., Stoeckl C., Züllick C., Krushelnick K. // *New J. Phys.* 2013. V. 15. № 2. P. 025023. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/2/025023>
15. Toncian T., Wang C., McCary E. et al. // *Matt. Radiat. Extremes*. 2016. V. 1. № 1. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.mre.2015.11.001>
16. Pukhov A., Sheng Z.-M., Meyer-ter-Vehn J. // *Phys. Plasmas*. 1999. V. 6. № 7. P. 2847. <https://doi.org/10.1063/1.873242>
17. Willingale L., Arefiev A.V., Williams G.J., Chen H., Dolar F., Hazi A. U., Maksimchuk A., Manuel M. J.-E.,

- Marley E., Nazarov W., Zhao T. Z., Zulick C. // *New J. Phys.* 2018. V. 20. № 9. P. 093024.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/aae034>
18. Arefiev A.V., Khudik V.N., Robinson A.P.L., Shvets G., Willingale L., Schollmeier M. // *Phys. Plasmas*. 2016. V. 23. № 5. P. 056704.
<https://doi.org/10.1063/1.4946024>
19. Khudik V., Arefiev A., Zhang X., Shvets G. // *Phys. Plasmas*. 2016. V. 23. P. 103108.
<https://doi.org/10.1063/1.4964901>
20. Pugachev L., Andreev N., Levashov P., Rosmej O. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2016. V. 829. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.02.053>
21. Rosmej O.N., Andreev N.E., Zaehner S., Zahn N., Christ P., Borm B., Radon T., Sokolov A., Pugachev L.P., Khaghani D., Horst F., Borisenko N.G., Sklizkov G., Pimenov V.G. // *New J. Phys.* 2019. V. 21. № 4. P. 043044.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab1047>
22. Rosmej O.N., Gyrdymov M., Günther M.M., Andreev N.E., Tavana P., Neumayer P., Zähler S., Zahn N., Popov V.S., Borisenko N.G., Kantsyrev A., Skobliakov A., Panyushkin V., Bogdanov A., Consoli F., Shen X.F., Pukhov A. // *Plasma Phys. Controlled Fusion*. 2020. V. 62. № 11. P. 115024.
<https://doi.org/10.1088/1361-6587/abb24e>
23. Andreev N., Popov V., Rosmej O., Kuzmin A., Shaykin A., Khazanov E., Kotov A., Borisenko N., Starodubtsev M., Soloviev A. // *Quantum Electronics*. 2021. V. 51. № 11. P. 1019.
<https://doi.org/10.1070/qel17648>
24. Rosmej O.N., Suslov N., Martsovenko D. et al. // *Plasma Phys. Controlled Fusion*. 2015. V. 57. № 9. P. 094001.
25. Esarey E., Schroeder C.B., Leemans W.P. // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. № 3. P. 1229.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.1229>
26. Gonsalves A.J., Nakamura K., Daniels J. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2019. V. 122. № 8. P. 084801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.084801>
27. Pukhov A. // *J. Plasma Phys.* 1999. V. 61. № 3. P. 425.
<https://doi.org/10.1017/S0022377899007515>
28. Borisenko N.G., Akimova I.V., Gromov A.I., Khalenkov A.M., Merkuliev Y.A., Kondrashov V.N., Limpouch J., Kuba J., Krousky E., Masek K., Nazarov W., Pimenov V.G. // *Fusion Sci. Technol.* 2006. V. 49. № 4. P. 676.
<https://doi.org/10.13182/FST06-A1185>
29. Agostinelli S., Allison J., Amako K. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2003. V. 506. № 3. P. 250.
[https://doi.org/10.1016/S01689002\(03\)01368-8](https://doi.org/10.1016/S01689002(03)01368-8)
30. Stoyer M.A., Sangster T.C., Henry E.A., Cable M.D., Cowan T.E., Hatchett S.P., Key M., Moran M.J., Pennington D.M., Perry M.D., Phillips T.W., Singh M.S., Snavely R.A., Tabak M., Wilks S.C. // *Rev. Sci. Instrum.* 2001. V. 72. № 1. P. 767.
<https://doi.org/10.1063/1.1319355>
31. Spicer B.M. // *Advances in Nuclear Physics*. V. 2. N.Y.: Springer, 1969. P. 1.
https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8343-7_1
32. Zerkin V., Pritychenko B. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2018. V. 888. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.01.045>
33. Koning A.J., Hilaire S., Duijvestijn M.C. // *AIP Conf. Proc.* 2005. V. 769. P. 1154.

Intense Laser Sources of Gamma Radiation and Neutrons Based on High-Current Beams of Super-Ponderomotive Electrons

N. E. Andreev^{1, 2, *}, I. R. Umarov^{1, 2}, V. S. Popov^{1, 2}

¹Joint Institute for High Temperatures RAS, Moscow, 125412 Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Dolgoprudny, 141701 Russia

*e-mail: andreev@ras.ru

Intense beams of photons and neutrons in the MeV energy range are effective tools in many areas of research, such as diagnostics of matter in extreme states, nuclear physics and materials science, as well as in medical and biophysical applications. A concept is presented for creating efficient sources of γ -radiation and neutrons, based on the generation of relativistic electrons in the direct laser acceleration mode during the interaction between a laser pulse with an intensity of 10^{19} W/cm² and extended plasma with a density close to critical.

Keywords: laser–plasma interaction, near-critical density plasma, direct laser acceleration of electrons, effective sources of γ -radiation and neutrons.

УДК 3937

НЕЙТРОННАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ В СВЕРХРЕШЕТКАХ С СИЛЬНО ПОГЛОЩАЮЩИМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (Gd, Dy)

© 2023 г. Н. О. Антропов^{а, *}, Е. А. Кравцов^{а, б, **}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

^бУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: nikolayantropov@yandex.ru

**e-mail: kravtsov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 18.02.2023 г.

Принята к публикации 18.02.2023 г.

Методом рефлектометрии поляризованных нейтронов проведено исследование сверхрешеток Dy/Gd с различным соотношением толщин слоев Dy и Gd: 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1. Экспериментально показано, что формирование геликоидального магнитного упорядочения в слоях Dy с периодом, не соизмеримым с периодом сверхрешетки, проявляется в возникновении магнитного сверхрешеточного рефлекса, который запрещен из-за равенства толщин чередующихся слоев Dy и Gd с соотношением 1 : 1. В остальном формирование геликоидального магнитного упорядочения мало сказывается на форме нейтронных рефлектометрических кривых. Таким образом, оптимизация структуры редкоземельных сверхрешеток для нейтронного рефлектометрического эксперимента позволяет детектировать в сверхрешетках геликоидальное магнитное упорядочение с периодом, не соизмеримым со структурным сверхрешеточным упорядочением.

Ключевые слова: многослойные магнитные наноструктуры, геликоидальное магнитное упорядочение, рефлектометрия поляризованных нейтронов, редкоземельные металлы.

DOI: 10.31857/S1028096023070038, EDN: TBULYL

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные редкоземельные сверхрешетки — искусственные магнетики, образованные чередующимися слоями магнитных редкоземельных металлов, для которых характерна “богатая” магнитная фазовая диаграмма, зависящая от температуры и магнитного поля [1, 2]. Особый интерес представляют сверхрешетки, содержащие слои редкоземельных металлов с геликоидальным магнитным упорядочением, таких как Dy или Cd, в которых зачастую формируется длиннопериодическая магнитная структура, когерентно распространяющаяся по сверхрешетке [3]. Определение параметров этой длиннопериодической структуры представляет значительные трудности ввиду ограниченности выбора соответствующих экспериментальных методик. Рефлектометрия поляризованных нейтронов — мощный метод исследования многослойных наноструктур, позволяющий получить информацию о распределении по глубине ядерной и магнитной плотности [4, 5]. Было показано, что рефлектометрия поляризованных нейтронов может быть эффективно использована для исследования планарных наноструктур на основе редкоземельных гелимагнети-

ков [6]. С помощью нейтронной рефлектометрии можно определять внутрислойную магнитную структуру в редкоземельных сверхрешетках со сравнительно тонкими слоями редкоземельных металлов и небольшим числом пар слоев [7, 8]. Это выгодно отличает данный метод от нейтронной дифрактометрии, которая требует большого количества рассеивающего материала, что предполагает синтез образцов, содержащих сотни пар редкоземельных слоев [9, 10].

В применении рефлектометрии поляризованных нейтронов к исследованию редкоземельных сверхрешеток серьезную проблему представляет поглощение нейтронов, что ограничивает глубину проникновения нейтронного пучка в образец. Наибольшие трудности возникают при исследовании систем, содержащих Gd, который отличается рекордными значениями сечения поглощения тепловых нейтронов [11]. В настоящей работе рассмотрим случай сверхрешеток Dy/Gd с разными соотношениями толщин слоев Dy и Gd (1 : 1, 2 : 1, 3 : 1) с целью выяснить, при каких условиях рефлектометрия поляризованных нейтронов может быть чувствительна к изменению внутрислойного магнитного упорядочения в сверхре-

шетках. Идея эксперимента состоит в том, что при различных соотношениях толщин слоев Dy и Gd становятся запрещенными структурные рефлексы различных порядков от ядерной сверхрешеточной структуры (рефлексы второго порядка при соотношении толщин 1 : 1, рефлексы третьего порядка при соотношении толщин 1 : 2 и так далее). Однако в случае, когда магнитная периодичность в сверхрешетке становится не соизмеримой со сверхрешеточной ядерной периодичностью, можно ожидать детектирования запрещенных сверхрешеточных рефлексов магнитного происхождения.

Объемные Dy и Gd кристаллизуются в ГПУ-решетках с близкими постоянными ($a = 3.3 \text{ \AA}$, $c/a = 1.57$ для Dy; $a = 3.4 \text{ \AA}$, $c/a = 1.59$ для Gd), что делает возможным получение эпитаксиальных сверхрешеток Dy/Gd. Объемный Gd — ферромагнетик с температурой Кюри $T_C = 292 \text{ K}$, магнитный момент в нем ориентирован вдоль оси c при низких температурах, при температурах от 130 K до комнатной он отклоняется от оси c на угол до 30° . Объемный Dy — ферромагнетик при температурах ниже $T_C = 85 \text{ K}$, магнитный момент в котором ориентирован вдоль оси a в базовой плоскости [12]. В интервале температур от $T_C = 85 \text{ K}$ до $T_N = 179 \text{ K}$ в Dy формируется длиннопериодическая геликоидальная магнитная структура, в которой магнитные моменты лежат в базовой плоскости и угол поворота магнитных моментов при переходе от монослоя к монослою вдоль оси c меняется с температурой от 43.2° при температуре T_N до 26.5° при температуре T_C . Период геликоидальной магнитной структуры не соизмерим с параметром кристаллической решетки. Известно, что эпитаксиальные сверхрешетки Dy/Gd с осью c ГПУ-решетки, ориентированной вдоль нормали к поверхности образца, можно вырастить на монокристаллических подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ с буферными слоями Nb(110) и Y(0001) [3], что делает возможным исследование магнитного упорядочения в таких сверхрешетках методом рефлектометрии поляризованных нейтронов. В эпитаксиальных сверхрешетках Dy/Gd ориентация магнитных моментов неизвестна, но можно предположить, что магнитные моменты в слоях Dy будут ориентированы в базовой плоскости, а магнитные моменты в слоях Gd — вдоль оси c кристаллической ГПУ-решетки Gd.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе была исследована серия из трех сверхрешеток (0001)[Dy/Gd]₂₀ с различным соотношением толщин слоев Dy и Gd: Dy(90 Å)/Gd(30 Å), Dy(60 Å)/Gd(60 Å) и Dy(60 Å)/Gd(30 Å). Сверхрешетки были синтезированы методом высоковакуумного магнетронного распыления

на монокристаллических подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ с буферными слоями Nb(110) (1000 Å) и Y(0001) (500 Å). Выбор подложки и буферных слоев обеспечил рост редкоземельных слоев с ориентацией (0001) вдоль нормали к поверхности образцов. Для защиты от окисления структура была закрыта слоем Al толщиной 100 Å. Характеризацию слоистой и кристаллической структуры образцов проводили методами рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии на лабораторном дифрактометре Panalytical Empyrean Series 2 с использованием CrK_α - и CoK_α -излучения. Обработку (подгонку) рентгеновских рефлектограмм осуществляли с использованием коммерческой программы PANalytical X'Pert Reflectivity. С помощью рентгеновской дифрактометрии было установлено, что в сверхрешетках сформировалась эпитаксиальная кристаллическая структура, причем ось c кристаллической ГПУ-решетки в слоях Dy и Gd ориентирована вдоль нормали к поверхности сверхрешетки [13]. Нейтронные рефлектометрические измерения были выполнены на рефлектометре N-REX, установленном на реакторе FRM-II. Длина волны нейтронного излучения составляла 4.3 Å. Измерения были выполнены с полным поляризационным анализом в магнитном поле 100 Э при температурах 10 и 100 K, соответствующих ферромагнитному и геликоидальному магнитному упорядочению в объемном Dy. Магнитное состояние в сверхрешетках было приготовлено путем охлаждения в магнитном поле 4.5 кЭ от комнатной температуры до 10 K, после чего магнитное поле было уменьшено до 100 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе нейтронных измерений, выполненных при температуре ниже температуры Нееля для Dy (170 K), не удалось обнаружить спутники вблизи положения отражения (0001) геликоидальной магнитной структуры в Dy, как это было сделано в [4]. По всей видимости, сильное поглощение в слоях Gd значительно ограничивает глубину проникновения нейтронного пучка в образец, а большой угол отражения нейтронного пучка от магнитного спутника при используемой длине волны приводит к ослаблению рефлектометрического сигнала до уровня фона. Таким образом, при анализе редкоземельных сверхрешеток, содержащих сильно поглощающие элементы, можно рассчитывать только на анализ кривых рефлектометрии поляризованных нейтронов, измеренных в стандартном режиме при малых значениях переданного импульса.

На рис. 1–3 приведены кривые рентгеновской и нейтронной рефлектометрии трех образцов с различным соотношением толщин Dy и Gd. Со- поставление рентгеновских и нейтронных кри-

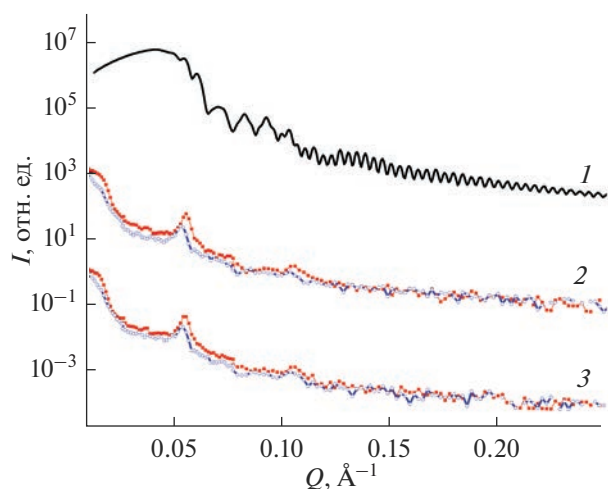


Рис. 1. Кривые рентгеновской (1) и нейтронной (2, 3) рефлектометрии образца Dy(90 Å)/Gd(30 Å) при 10 (2) и 100 К (3): закрашенные символы — R_{++} ; пустые символы — R_{--} . R_{++} и R_{--} — коэффициенты отражения нейтронов.

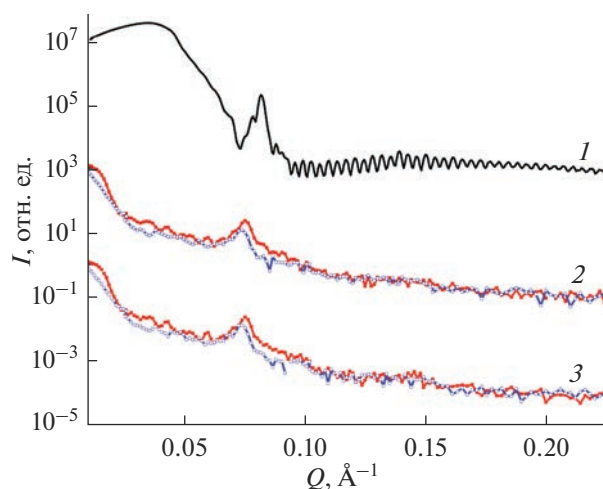


Рис. 2. Кривые рентгеновской (1) и нейтронной (2, 3) рефлектометрии образца Dy(60 Å)/Gd(30 Å) при 10 (2) и 100 К (3): закрашенные символы — R_{++} ; пустые символы — R_{--} . R_{++} и R_{--} — коэффициенты отражения нейтронов.

вых позволяет различить рефлексы магнитного и структурного происхождения на нейтронограммах. На рентгеновских рефлектограммах видны резкие сверхрешеточные рефлексы, которые отражают наличие периодической многослойной структуры вдоль нормали к поверхности образца. В ходе обработки рентгеновских рефлектограмм были определены периоды сверхрешеток, а также среднеквадратичная шероховатость межслойных границ, которая составляет два—три атомных монослоя. Реальные значения периода сверхрешеток отличаются от номинальных на 1–2 Å. Конкретные значения толщин слоев Dy и Gd установить не удалось ввиду низкого контраста рентгеновских показателей преломления Dy и Gd. Модельные рентгеновские кривые малочувствительны к конкретным соотношениям толщин слоев в сверхрешеточном бислое при условии, что период сверхрешетки зафиксирован.

На кривых рентгеновской рефлектометрии образца Dy(90 Å)/Gd(30 Å) (рис. 1) видны сверхрешеточные рефлексы первого и второго порядков, аналогичные рефлексы видны и на нейтронных рефлектограммах. На рентгеновских и нейтронных рефлектограммах образца Dy(60 Å)/Gd(30 Å) (рис. 2) видны сверхрешеточные рефлексы только первого порядка, рефлексы более высоких порядков отсутствуют. Кривые спин-флип-рассеяния не приведены, так как рассеяние нейтронов с переворотом спина в экспериментах не было детектировано. Из сопоставления рентгеновских и нейтронных данных видно, что появление указанных пиков обусловлено наличием структурной периодичности сверхрешетки. Магнитная периодичность сверхрешеток либо совпадает со

структурной, либо слабо проявляется на нейтронограммах. Кроме того, в сверхрешетках наблюдается небольшой ферромагнитный компонент, причем нейтронные кривые, измеренные выше и ниже температуры Кюри Dy, отличаются незначительно. Таким образом, в данном случае нейтронная рефлектометрия оказывается малочувствительной к изменению магнитного упорядочения в слоях Dy.

Иная ситуация наблюдается в образце Dy(60 Å)/Gd(60 Å), рентгеновские рефлектограммы которого приведены на рис. 3. Поскольку соотношение

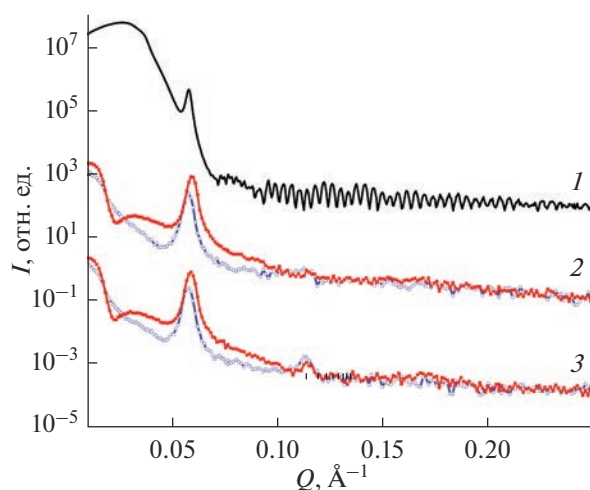


Рис. 3. Кривые рентгеновской (1) и нейтронной (2, 3) рефлектометрии образца Dy(60 Å)/Gd(60 Å) при 10 (2) и 100 К (3): закрашенные символы — R_{++} ; пустые символы — R_{--} . R_{++} и R_{--} — коэффициенты отражения нейтронов.

толщин слоев Dy и Cd 1 : 1, структурные сверхрешеточные рефлексы четных порядков запрещены. Действительно, на рентгеновской рефлектограмме присутствует только сверхрешеточный пик первого порядка, аналогичные пики видны и на нейтронограммах. На нейтронограммах, измеренных ниже температуры Кюри Dy при $T = 10$ К, сверхрешеточный пик второго порядка также отсутствует. Однако сверхрешеточные рефлексы второго порядка наблюдаются на нейтронограммах при $T = 100$ К (выше температуры Кюри, но ниже температуры Нееля Dy). Вне всяких сомнений, природа данного пика чисто магнитного происхождения, так как его наличие и интенсивность зависят от температуры. Причина появления запрещенного магнитного сверхрешеточного пика — наличие в образце магнитной периодичности, отличающейся от структурной. Как известно, период геликоидального магнитного упорядочения не соизмерим с параметрами кристаллической решетки Dy и со сверхрешеточной структурной периодичностью. Характерно, что остальные части нейтронных рефлектометрических кривых, измеренных при $T = 10$ и 100 К, крайне незначительно различаются. Фактически геликоидальное магнитное упорядочение в Dy проявляется только в возникновении запрещенного магнитного рефлекса “поверх” рефлектометрической кривой. Таким образом, для того чтобы детектировать в редкоземельных сверхрешетках несоизмеримое геликоидальное магнитное упорядочение, необходимо оптимизировать слоистую структуру сверхрешеток, подбирая такое соотношение толщин, при котором становятся запрещенными некоторые сверхрешеточные рефлексы. Разумеется, такое искусственное формирование слоистой структуры исследуемых сверхрешеток ограничивает постановку физической задачи, но другой возможности детектирования геликоидального упорядочения в сверхрешетках методом рефлектометрии поляризованных нейтронов нет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рефлектометрии поляризованных нейтронов исследованы сверхрешетки Dy/Gd с различным соотношением толщин слоев Dy и Gd: 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1. Установлено, что формирование геликоидально магнитного упорядочения в слоях Dy мало сказывается на форме нейтронных рефлектометрических кривых и в общем случае не может быть детектировано методом рефлектометрии поляризованных нейтронов. Исключение представляет ситуация, когда толщины слоев Dy и Gd подобраны таким образом, что становятся запрещенными некоторые структурные сверхрешеточные рефлексы. Тогда формирование гели-

коидального магнитного упорядочения в слоях Dy с периодом, не соизмеримым со структурным периодом сверхрешетки, проявляется в возникновении магнитного сверхрешеточного рефлекса, который запрещен из-за равенства толщин чередующихся слоев Dy и Gd с соотношением 1 : 1. Оптимизация структуры редкоземельных сверхрешеток для нейтронного рефлектометрического эксперимента позволяет детектировать в сверхрешетках геликоидальное магнитное упорядочение с периодом, не соизмеримым со структурным сверхрешеточным упорядочением.

БЛАГОДАРНОСТИ

Синтез образцов, рентгеноструктурные измерения выполнены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Нейтронные измерения проведены на рефлектометре N-REX исследовательского реактора FRM II (Гархинг, Германия). Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема “Спин” 22021000036-3), нейтронографические исследования — при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения № 075-15-2022-830 от 27 мая 2022 г. (продолжение Соглашения № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г.).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rhyne J.J., Erwin R.W.* Magnetism in Artificial Metallic Superlattices of Rare Earth Metals // Handbook of Magnetic Materials. V. 8. / Ed. Buschow K.H.J. Elsevier, 1995.
2. *Salamon M.B., Sinha Sh., Rhyne J.J., Cunningham J.E., Erwin R.W., Borchers J., Flynn C.P.* // 1986. Phys. Rev. Lett. V. 56. P. 259.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.259>
3. *Majkrzak C.F., Kwo J., Yjng M., Yafet Y., Gibbs D., Chen C.L., Bohr J.* // Adv. Phys. 1991. V. 40. P. 99.
<https://doi.org/10.1080/00018739100101482>
4. *Majkrzak C.F.* // Physica B. 1996. V. 221. P. 342.
[https://doi.org/10.1016/09214526\(95\)00948-5](https://doi.org/10.1016/09214526(95)00948-5)
5. *Dosch H.* // Physica B. 1993. V. 192. P. 163.
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90117-O](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90117-O)
6. *Девятериков Д.И., Кравцов Е.А., Пролядо В.В., Жакетов В.Д., Никитенко Ю.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021060054>
7. *Fritzsche H., Van Bael V.J., Temst K.* // Langmuir. 2003. V. 19. P. 7789.
<https://doi.org/10.1063/1.2130666>

8. *Leiner V., Westerholt K., Blixt A.M., Zabel H., Hjorvarsson B.* // 2003. Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 037202.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.037202>
9. *Majkrzak C.F., Cable J.W., Kwo J., Yjng M., McWhan D.B., Yafet Y., Waszczak J.V., Vettier C.* // 1986. Phys. Rev. Lett. V. 56. P. 2700.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.2700>
10. *Camley R.E., Kwo J., Hong M., Chien C.L.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 2703.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.2703>
11. *Lynn J.F., Seeger P.A.* // Atomic Data Nucl. Data Tables. 1990. V. 44. P. 191.
[https://doi.org/10.1016/0092-640X\(90\)90013-A](https://doi.org/10.1016/0092-640X(90)90013-A)
12. *Elliott R.J.* Magnetic Properties of Rare Earth Metal / Ed. Elliott R.J. N.Y.: Plenum, 1972.
13. *Антропов Н.О., Кравцов Е.А., Хайдуков Ю.Н., Рябухина М.В., Проглядо В.В., Вешке О., Устинов В.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. С. 361.
<https://doi.org/10.1134/S0370274X18170113>

Neutron Reflectometry in Superlattices with Strongly Absorbing Rare-Earth Metals (Gd, Dy)

N. O. Antropov^{1, *}, E. A. Kravtsov^{1, 2, **}

¹*Institute of Metal Physics, Ekaterinburg, 620990 Russia*

²*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia*

*e-mail: nikolayantropovekb@gmail.com

**e-mail: kravtsov@imp.uran.ru

Polarized neutron reflectometry was used to study Dy/Gd superlattices with different ratios of Dy and Gd layer thicknesses: 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1. It has been experimentally shown that the formation of helical magnetic ordering in Dy layers with a period incommensurate with the period of the superlattice appears as a magnetic superlattice reflection, which is forbidden for structural reasons at a ratio of the thicknesses of the Dy and Gd layers 1 : 1. Otherwise, the formation of helical magnetic ordering has little effect on the shape of the neutron reflectometry curves. Thus, the optimization of the structure of rare-earth superlattices for the neutron reflectometry experiment makes it possible to detect helical magnetic ordering in superlattices with a period incommensurate with the structural superlattice ordering.

Keywords: magnetic multilayers, helical magnetic ordering, polarized neutron reflectometry, rare-earth metals.

УДК 53.086

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОГО ИСТОЧНИКА ЭУФ-ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ МИКРОСКОПА

© 2023 г. Д. Г. Реунов^а, *, И. В. Малышев^а, А. А. Перекалов^а,
А. Н. Нечай^а, Н. И. Чхало^а

^аИнститут физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: reuov_dima@ipmras.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 18.02.2023 г.

Принята к публикации 18.02.2023 г.

Исследованы размер и интенсивность лазерно-плазменных источников на основе импульсных газовых струй аргона, работающих на длине волны 13.84 нм. Газовую струю возбуждали лазерным излучением на длине волны 1064 нм с длительностью импульса 4.4 нс, частотой повторения 10 Гц и энергией в импульсе 0.5 Дж. Изучали два способа формирования струи импульсной газовой мишени: с помощью форсунки со сверхзвуковым соплом и с помощью капилляра. Капиллярный источник коммерчески доступен. Аттестацию источников проводили на зеркальном микроскопе, работающем в области экстремального ультрафиолета на длине волны 13.84 нм. Было установлено, что за счет возможности подачи большего давления рабочего газа на вход форсунки, увеличения плотности и уменьшения угла выхода газовой струи в сверхзвуковом сопле по сравнению с капилляром пиковая интенсивность излучения на длине волны 13.84 нм повышается в шесть раз. Ширина на полувысоте диаметра источника на основе форсунки составил 250 ± 10 мкм с профилем, близким к гауссовому. В поле зрения микроскопа 25×25 мкм неравномерность засветки от “источника на форсунке” составляет около 1%, в поле зрения 50×50 мкм — около 4%. Ширина на полувысоте диаметра источника на основе коммерческого клапана с капиллярным источником составила 330 ± 10 мкм с профилем, близким к П-образному. На основе результатов сравнения в модернизированной версии микроскопа с повышенным до 350 крат увеличением будет использован источник на основе форсунки.

Ключевые слова: ЭУФ-микроскопия, лазерно-плазменный источник, аттестация параметров лазерной плазмы, эмиссионные спектры, газоструйные мишени.

DOI: 10.31857/S1028096023070154, **EDN:** TDSKZF

ВВЕДЕНИЕ

В мягкой рентгеновской микроскопии [1, 2] активно развиваются различные лазерно-плазменные источники излучения: с твердотельной [3, 4], газовой [5] и жидкостной мишенями [6, 7], а также источники z-пинч [8] и источники на электронно-циклотронном резонансном разряде [9]. Интенсивность таких источников излучения значительно ниже, чем источников синхротронного излучения [2], но они достаточно миниатюрны и технически не такие сложные, поэтому встраиваются в лабораторные микроскопы. По сравнению с твердотельными мишенями газовые и жидкостные мишени обладают важным преимуществом — в процессе их работы не образуются в заметном количестве твердотельные продукты разложения, поэтому резко уменьшается загрязнение оптических элементов. Разработка более интенсивных лазерно-плазменных источников позволит уменьшить время экспозиции. Это очень важно для

микроскопических исследований, так как снижаются время томографии, тепловой и механический дрейф образца и нагрев детектора. Также важен размер мишени, потому что в зависимости от оптической системы он будет влиять на форму засветки поля зрения изображающего объектива микроскопа.

Для сравнения полученных результатов с литературными данными можно проанализировать [10, 11]. В этих работах использовали схожие по параметрам лазеры для возбуждения лазерной плазмы, а также импульсный газовый клапан, который опишем чуть позже. Получены размер источника 0.4×0.8 мм на длине волны 13.84 нм и интенсивность $(1.36 \pm 0.07) \times 10^{11}$ фотон/имп., или $(1.36 \pm 0.07) \times 10^{12}$ фотон/с.

В настоящей работе рассмотрим лазерно-плазменные источники на базе клапанов двух типов: коммерчески доступный импульсный газовый источник (источник первого типа), в котором

струя вытекает из цилиндрического капилляра [12], и клапан собственной разработки на базе автомобильной форсунки и сверхзвукового конусного сопла (источник второго типа) [13]. Основное преимущество последнего заключается в том, что на форсунку можно подавать значительно большее давление. Также этот клапан более универсальный, потому что на вход форсунки можно подавать как газ, так и жидкость. В работе проводится сравнение интенсивности излучения и физического размера источника на длине волны 13.84 нм при двух способах формирования импульсной газовой струи аргона.

ОПИСАНИЕ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОГО ИСТОЧНИКА НА ОСНОВЕ ФОРСУНКИ СО СВЕРХЗВУКОВЫМ СОПЛОМ

Для формирования импульсной газовой струи использовали форсунку Bosch 0 280 158 017, на входе которой создавали давление газа Ar 10 бар. Для улучшения газодинамических свойств струи, истекающего в вакуумный объем, а именно для формирования более плотной и узконаправленной струи газа, на выходе форсунки было припаяно коническое сопло большого критического диаметра (~500 мкм): угол раствора сопла ~11°, длина 5 мм. При истечении газа в вакуумный объем через такое сопло формируется сверхзвуковой газовый поток. Для формирования плотной газовой мишени в торце форсунки вместо штатных отверстий электроэрозионным методом прорезали отверстие диаметром 1 мм. Это позволяет значительно увеличить плотность формируемой мишени за счет увеличения расхода газа. На поверхность форсунки припайвали обойму, к которой припайвали сопло. Электропитание системы осуществляли с помощью импульсного блока питания, длительность импульсов открытия клапана регулировали в диапазоне от 100 мкс до 1 мс. Частота следования импульсов составляла 10 Гц, что соответствует частоте работы лазера, использованного для возбуждения лазерной плазмы газовой мишени. Синхронизацию открытия форсунки и выстрелов лазера осуществляли с помощью генератора задающих импульсов.

Во время работы система на основе форсунки показала высокую надежность и стабильность. Рабочий диапазон давлений газа на входе в сопло составил от 1 до 25 бар, рабочий диапазон температур от -20 до +120°C. Был измерен расход Ar со следующими параметрами: давление газа на входе в сопло 10 бар, длительность импульса открытия клапана 500 мкс. Расход газа составил порядка 0.005 г/с. Такой расход позволяет поддерживать в камере достаточный для работ уровень вакуума 0.05 торр, при котором поглощение излучения остаточными газами одним турбомолекулярным насосом производительностью 2000 л/с

менее 1%. В закрытом состоянии форсунки отсутствует натекание газа в объем установки. Таким образом, разработанная система формирования газоструйных мишеней позволяет получить более высокое давление газа на входе в сопло по сравнению с источником первого типа [12], что дает возможность формировать более плотную газовую мишень и увеличить интенсивность эмиссионного излучения плазмы.

На рис. 1 представлены эмиссионные спектры газоструйной мишени из аргона, полученные с помощью источника первого типа и с помощью системы формирования мишеней источника второго типа с давлением Ar 4 и 10 бар на входе соответственно. Спектры получены при возбуждении газовой мишени лазерными импульсами, энергия импульса 0.8 Дж, его длительность 5.2 нс. Подробно экспериментальная установка, на которой проводились работы, описана в [14]. При описанных экспериментальных условиях зарегистрированы линии ионов Ar VIII, Ar IX и Ar X. Подробную расшифровку наблюдаемых линий осуществляли в соответствии с [15–21]. На рис. 1 видно, что при переходе к системе формирования газовой мишени с помощью форсунки наблюдается существенное перераспределение интенсивности эмиссионных линий. Значительно увеличивается относительная интенсивность линии ионов Ar VIII на длине волны 138.4 Å, а также линии ионов Ar IX на длине волны 152.5 Å. Относительные интенсивности линий ионов Ar VIII $\lambda = 120, 158.9$ Å уменьшаются. Также стоит отметить значительное увеличение общей интенсивности излучения плазмы.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОГО ИСТОЧНИКА И ИНТЕНСИВНОСТИ ЭУФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Оба лазерно-плазменных источника по очереди устанавливали в зеркальный ЭУФ-микроскоп (ЭУФ – экстремальный ультрафиолет) с возможностью аксиальной томографии на длине волны 13.84 нм [22, 23]. Схема эксперимента по определению размера лазерно-плазменного источника представлена на рис. 2. Излучение лазера Nd:YAG Ekspla NL303 (частота повторений 10 Гц, мощность 0.5 Дж, длительность импульса 4.4 нс) заводят через оптический ввод и фокусируют на струе газового источника. Область плазменного разряда (П) находится на оптической оси микроскопа. Излучение лазерно-плазменного источника собирается коллектором (увеличение коллектора $M_c = 1.5\times$) в фокальной плоскости объектива, и с помощью двухзеркального объектива Шварцшильда с 46-кратным увеличением его проецируют на детектор с КМОП-матрицей (КМОП – комплементарная структура металл–оксид–полупро-

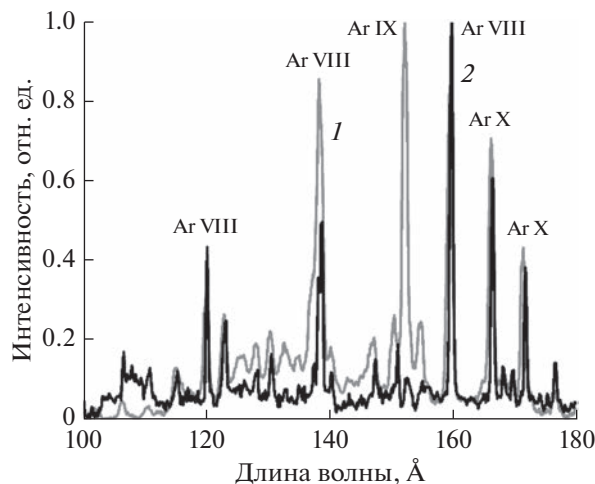


Рис. 1. Эмиссионные спектры, полученные на коммерчески доступном электромагнитном клапане (4 бар) [12] (1) и на разработанном клапане на основе форсунки со сверхзвуковым конусным соплом (10 бар) (2).

водник) площадью $S = 13.3 \times 13.3 \text{ мм}^2$, чувствительной к мягкому рентгеновскому излучению.

Так как площадь проекции излучения лазерно-плазменного источника на фоточувствительную КМОП-матрицу детектора составляет $S_p = S/(MM_c) = 190 \times 190 \text{ мкм}^2$, для получения всего изображения источник смещали перпендикулярно оптической оси так, что при разных положениях источника детектор отображал разные его области. Поперечное смещение источника осуществляли за счет наклона линзы, фокусирующей свет лазера на газовой мишени, и подстройки положения газового сопла в центр пятна фокусировки линзы с помощью моторизованных линейных трансляторов. В итоге были сняты серии изображений по 10 кадров (рис. 3) с малым шагом смещения источника для более точного определения его размера.

Для нахождения ширины лазерно-плазменного излучения на полувысоте серии из 10 изображений источника сшивали по центральным горизонтальным профилям интенсивности (рис. 4). Это было сделано и в случае источника первого типа, в котором струя вытекает из цилиндрического капилляра, и в случае источника второго типа, собранного на базе автомобильной форсунки и сверхзвукового конусного сопла.

На вход источника первого типа подавали давление 3 бар, так как при более высоких давлениях клапан переставал открываться. На вход источника второго типа подавали давление 10 бар. По полученным профилям была оценена ширина на полувысоте (FWHM) с учетом небольшого (20 мкм) размытия изображения коллектором микроскопа [22] в фокальной плоскости объектива.

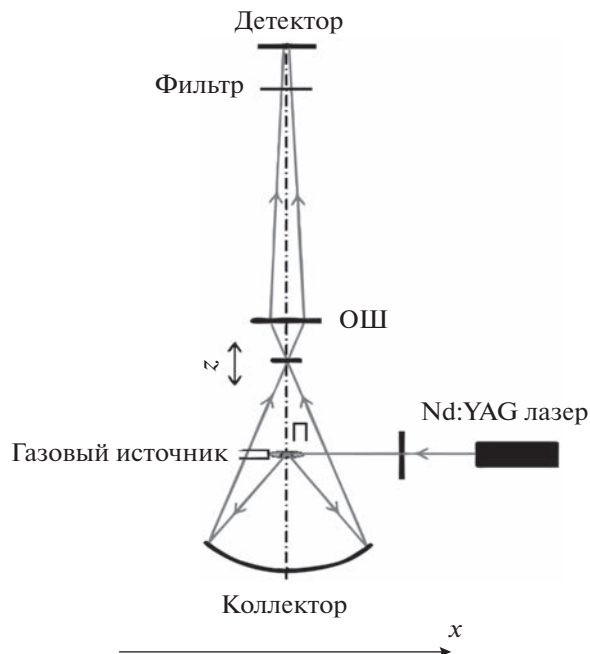


Рис. 2. Оптическая схема для сравнительного определения размера и интенсивности источника излучения в ЭУФ-микроскопе: ОШ — объектив Шварцшильда; П — плазменный источник; z — вертикальная ось микроскопа.

Для источника первого типа $\text{FWHM} = 330 \pm 10 \text{ мкм}$ с профилем, близким к П-образному. Для источника второго типа $\text{FWHM} = 250 \pm 10 \text{ мкм}$ с профилем, близким к гауссовому распределению. Как было сказано выше, источник перемещали вдоль оси истечения газа. Из рис. 3б видно, что излучение лазерно-плазменного источника радиально-симметрично. Отсюда можно сделать вывод, что поперечный размер источника (в плоскости XY) один и тот же вдоль осей X и Y .

Таким образом, для разработанного ЭУФ-микроскопа, работающего на длине волны $\lambda = 13.84 \text{ нм}$ с увеличением $46\times$ и полем зрения $290 \times 290 \text{ мкм}$, лучше подходит источник первого типа, потому что в видимом поле зрения неравномерность интенсивности засветки фокальной плоскости объектива составляет менее 10%. Для повышения разрешающей способности микроскопа сейчас ведутся работы по наращиванию его увеличения до $350\times$. Поле зрения уменьшится примерно в 7.5 раз, а плотность фотонов на пиксель — в $7.5^2 \approx 57$ раз, поэтому более подходящим будет лазерно-плазменный источник второго типа, обладающий большей интенсивностью, чем источник первого типа. Неравномерность засветки в видимом поле зрения $38 \times 38 \text{ мкм}$ на образце (13.5 мм/350 крат) составит всего 1% (это соответствует полю $25 \times 25 \text{ мкм}$ в плоскости лазерно-плазменного источника).

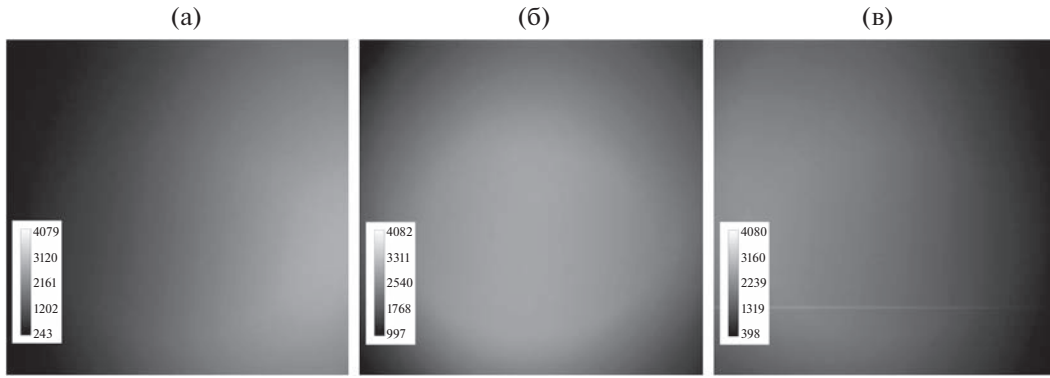


Рис. 3. Изображение лазерно-плазменного источника при трех положениях форсунки с конусным соплом относительно оптической оси микроскопа: а — источник сдвинут с оптической оси микроскопа вдоль оси $-X$ на 0.3 мм; б — источник на оптической оси; в — источник сдвинут с оптической оси микроскопа вдоль оси $+X$ на 0.3 мм. Цифры обозначают интенсивность, выраженную в 12-битной системе.

Одним из важных параметров излучения источника на выбранной длине волны является абсолютная интенсивность, выраженная в количестве фотонов. Это нужно, чтобы знать число фотонов, прошедших через оптическую систему, которые в конечном счете попадут на матрицу детектора. В итоге, зная число фотонов в пикселе, можно рассчитать время экспозиции кадра. Абсолютное значение средней интенсивности источника $\eta_{\text{ист}}$ за время экспозиции вычисляли по следующим формулам:

$$n_{\text{фотон/пикс}} = \frac{R_{\text{коллектор}} R_1 R_2 T_{\text{фильтр}} \Omega Q E_{\text{CCD}} \eta_{\text{ист}}}{N_{\text{пикс}}}, \quad (1)$$

где R — коэффициенты отражения каждого оптического элемента объектива Шварцшильда,

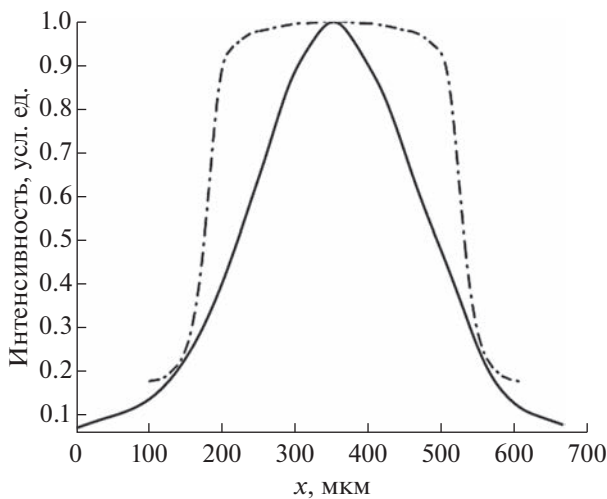


Рис. 4. Нормированные профили изображений, полученных на источнике на основе форсунки с конусным соплом (сплошная кривая) и на коммерческом источнике (штрихпунктирная кривая).

$T_{\text{фильтр}}$ — коэффициент пропускания рентгеновского фильтра Mo/ZrSi_2 , Ω — угловая апертура микроскопа, выраженная в долях полного телесного угла 4π , $Q E_{\text{CCD}} = E_{\text{ф}}/E_{\text{пер}}$ — квантовая эффективность детектора, $\eta_{\text{ист}}$ — искомая интенсивность источника [фотон/имп.] в $4\pi \cdot \text{ср}$, $N_{\text{пикс}}$ — число пикселей на матрице детектора;

$$N_{\text{ф}} = \frac{5.5 \times 10^4 E_{\text{пер}}}{E_{\text{ф}}}, \quad (2)$$

где $N_{\text{ф}}$ — число фотонов с длиной волны 13.84 нм, необходимое для полной зарядки одного пикселя матрицы, 5.5×10^4 — максимально возможное число электронов в зоне проводимости одного пикселя, $E_{\text{пер}} = 3.6$ эВ — энергия межзонного перехода, $E_{\text{ф}} \approx 89.6$ эВ — энергия фотона; $N_{\text{ф}} = 2200$ фотон/пикс. Это соответствует 4095 отн. ед. в пикселе. На рис. 3б средняя интенсивность составляет 3300 отн. ед., поэтому в соответствующий пиксель пришло $N_{\text{ф}} = 1773$ фотона. Расчет числа фотонов на пиксель $n_{\text{фотон/пикс}}$ идет на один лазерный импульс. Для простоты расчетов (1) можно умножить на 10, так как за 1 с происходит 10 лазерных импульсов:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{N_{\text{ф}}}{n_{\text{фотон/пикс}}}, \quad (3)$$

где $t_{\text{эксп}}$ — время экспозиции. Подставляя в (3) $N_{\text{ф}} = 1773$ фотона, $t_{\text{эксп}} = 1$ с (для источника второго типа) и 6 с (для источника первого типа), с учетом (1), где неизвестно только $\eta_{\text{ист}}$, получим $\eta_{\text{ист}}$. Абсолютное значение пика интенсивности источника первого типа при давлении газа на входе 3 бар составило $\eta_{\text{ист}} = 3.4 \times 10^{10}$ фотон/имп. в

$4\pi \cdot \text{ср}$, а источника второго типа с давлением на входе 10 бар — $\eta_{\text{ист}} = 2.1 \times 10^{11}$ фотон/имп. в $4\pi \cdot \text{ср}$.

Время накопления сигнала в пике интенсивности в микроскопе с увеличением 46 крат составило 6 с при использовании источника первого типа и 1 с при использовании источника второго типа. При повышении увеличения до 350 крат в поле зрения микроскопа будет попадать только область 25×25 мкм вблизи пика интенсивности (рис. 4), поэтому время накопления сигнала составит около

$$t_{\text{эксп}} = (350/46)^2 \times 1 \text{ с} \approx 58 \text{ с}.$$

Если в фокальную плоскость объектива установить исследуемый объект для пропускающей рентгеновской микроскопии, то в зависимости от пропускания излучения образцом время экспозиции составит примерно 1.5–5 мин для каждого кадра. Это время находится в диапазоне времен экспозиции, широко распространенных мягких рентгеновских микроскопов на основе зонных пластинок Френеля [24–28]. Из времени экспозиции одного кадра ясно, что для съемки всей серии изображений при смещении образца вдоль оптической оси микроскопа и реконструкции трехмерного строения с разрешением до 20–40 нм понадобится несколько часов, поэтому важным станет охлаждение матричного детектора. Для уменьшения шумов будем использовать новый детектор с меньшим тепловыделением и новый тип охлаждения с помощью элемента Пельтье и азотного питателя медной шины, охлаждающей элемент Пельтье. Задача — охладить используемый детектор GPIXEL 2020 BSI PulSar до -20 – 0°C или ниже, тогда темновой шум упадет на два–три порядка по сравнению с его значениями при комнатной температуре [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были изучены два типа источников, формирующих газовую мишень для лазерно-плазменного источника. Светящаяся лазерная плазма образовывалась в газе аргона, возбуждаемого сфокусированными импульсами лазера с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 4.4 нс, частотой повторения 10 Гц и энергией в импульсе 0.5 Дж. Аттестацию источников проводили на зеркальном ЭУФ-микроскопе собственной разработки. Было установлено, что за счет возможности подачи большого давления на форсунку, увеличения плотности и уменьшения угла выхода газа в сверхзвуковом сопле пиковая интенсивность повышается в шесть раз. FWHM-диаметр источника на основе форсунки со сверхзвуковым соплом составил 250 ± 10 мкм с профилем, близким к гауссовому. В поле зрения 25×25 мкм неравномерность интенсивности “источника на

форсунке” составляет около 1%, в поле зрения 50×50 мкм — около 4%. Данный источник будет использоваться в ЭУФ-микроскопе с повышенным до 350 крат увеличением и позволит снизить время экспозиции одного кадра до 1.5–5 мин — в шесть раз меньше, чем в случае источника первого типа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 22-62-00068).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janos K., Chris J., Malcolm H. // Quart. Rev. Biophys. 1995. V. 28. № 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1017/s0033583500003139>
2. Kordel M., Dehlinger A., Seim C., Vogt U., Fogelqvist E., Sellberg J.A., Stiel H., Hertz H.M. // Optica. 2020. V. 7. № 6. P. 658.
<https://doi.org/10.1364/OPTICA.393014>
3. Michette G., Turcu I.C.E., Schulz M.S., Browne M.T., Morrison G.R., Fluck P., Buckley C.J., Foster G.F. // Rev. Sci. Instrum. 1993. V. 64. № 1. P. 1478.
<https://doi.org/10.1063/1.1144067>
4. Абраменко Д.Б., Анциферов П.С., Астахов Д.И. и др. // Успехи физических наук. 2019. Т. 189. № 3. С. 323.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038447>
5. Wachulak P.W., Bartnik A., Fiedorowicz H., Rudawski P., Jarocki R., Kostecki J., Szczurek M. // Nucl. Instrum. Methods Phys. B. 2010. V. 268. № 10. P. 1692.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.002>
6. Legall H., Blobel G., Stiel H. et al. // Optics Express. 2012. V. 20. № 16. P. 18362.
<https://doi.org/10.1364/OE.20.018362>
7. Martz D.H., Selin M., Hofsten O., Fogelqvist E., Holmberg A., Vogt U., Legall H., Blobel G., Seim C., Stiel H., Hertz H.M. // Opt. Lett. 2012. V. 37. № 21. P. 4425.
<https://doi.org/10.1364/OL.37.004425>
8. Borisov V.M., Koshelev K.N., Prokofiev A.V., Khadzhiyskiy F.Yu., Khristoforov O.B. // Quantum Electronics. 2014. V. 44. № 11. P. 1077.
<https://doi.org/10.1070/QE2014v044n11ABEH015611>
9. Vodopyanov A.V., Golubev S.V., Mansfeld D.A., Nikolaev A.G., Savkin K.P., Salashchenko N.N., Chkhalo N.I., Yushkov G.Yu. // JETP Lett. 2008. V. 88. № 2. P. 95.
<https://doi.org/10.1134/S0021364008140051>
10. Bartni A., Fiedorowicz H., Jarocki R., Kostecki J., Rakowski R., Szczurek M. // Proc. SPIE. 2005. V. 5958. P. 279.
<https://doi.org/10.1117/12.622119>
11. Torrisi A., Wachulak P., Węgrzyński L., Fok T., Bartnik A., Parkman T., Vondrová S., Turňová J., Jankiewicz B.J., Bartosiewicz B., Fiedorowicz H. // J. Microscopy. 2017. V. 265. № 2. P. 251.
<https://doi.org/10.1111/jmi.12494>
12. Fiedorowicz H., Bartnik A., Szczurek M., Daido H., Sakaya N., Kmetik V., Kato Y., Suzuki M., Matsumura M.,

- Tajima J., Nakayama T., Wilhein T.* // Opt. Commun. 1999. V. 163. № 1–3. P. 103.
[https://doi.org/10.1016/s0030-4018\(99\)00100-5](https://doi.org/10.1016/s0030-4018(99)00100-5)
13. Гусева В.Е., Нечай А.Н., Перекалов А.А., Салащенко Н.Н., Чхало Н.И. // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130. Вып. 2. С. 217.
<https://doi.org/10.21883/OS.2022.02.51986.2771-21>
 14. Нечай А.Н., Перекалов А.А., Чхало Н.И., Салащенко Н.Н., Забродин И.Г., Каськов И.А., Пестов А.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 9. С. 83.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819090099>
 15. Masayuki S., Hiroyuki D., Woo C.I., Wei Y., Keiji N., Takayoshi N., Kunioki M., Fiedorowicz H. // Phys. Plasmas. 2003. V. 10. № 1. P. 227.
<https://doi.org/10.1063/1.1526700>
 16. Wieland M., Wilhein T., Faubel M., Ellert Ch., Schmidt M., Sublemontier O. // Appl. Phys. B. 2001. V. 72. № 5. P. 591.
<https://doi.org/10.1007/s003400100542>
 17. Fiedorowicz H., Bartnik A., Patron Z., Parys P. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. № 22. P. 2778.
<https://doi.org/10.1063/1.109232>
 18. Holburg J., Müller M., Mann K., Wieneke S. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 2019. V. 37. № 3. P. 031303.
<https://doi.org/10.1116/1.5089201>
 19. NIST Atomic Spectra Database, Gaithersburg, 2009–2019. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
 20. Kelly R.L., Palumbo L.J. // Atomic and Ionic Emission Lines below 2000 Angstroms: Hydrogen through Krypton. Naval Research Lab. Washington, DC (USA), 1973. № NRL-7599.
 21. Нечай А.Н., Перекалов А.А., Салащенко Н.Н., Чхало Н.И. // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. № 2. С. 146.
<https://doi.org/10.21883/OS.2021.02.50551.243-20>
 22. Малышев И.В., Пестов А.Е., Полковников В.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 1. С. 3.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819010128>
 23. Malyshev I.V., Chkhalo N.I. // Ultramicroscopy 2019. V. 202. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.04.001>
 24. Wachulak P., Bartnik A., Fiedorowicz H. // Proc. SPIE. 2019. V. 11076. P. 1107606.
<https://doi.org/10.1117/12.2526737>
 25. Berglund M., Rymell L., Peuker M., Wilhein T., Hertz H.M. // J. Microscopy. 2000. V. 197. № 3. P. 268.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2000.00675.x>
 26. Pereira E., Nicolaś J., Ferrer S., Howells M.R. // J. Synchrotron Radiat. 2009. V. 16. № 4. P. 505.
<https://doi.org/10.1107/S0909049509019396>
 27. Kim K.W., Kwon Y., Nam K.Y. et al. // Phys. Med. Biol. 2006. V. 51. № 6. P. 99.
<https://doi.org/10.1088/0031-9155/51/6/N01>
 28. Hertz H.M., Hofsten O., Bertilson M., Vogt U., Holmberg A., Reinspach J., Martz D., Selin M., Christakou A.E., Jerlström-Hultqvist J., Svärd S. // J. Struct. Biol. 2012. V. 177. № 2. P. 267.
<https://doi.org/10.1016/j.jsb.2011.11.015>
 29. <https://www.gpixel.com/>.

Sizing the EUV Laser-Plasma Source for a Microscope

D. G. Reunov¹, *, I. V. Malyshev¹, A. A. Perekalov¹, A. N. Nechay¹, N. I. Chkhalo¹

¹Institute of Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

*e-mail: reunov_dima@ipmras.ru

The size and intensity of laser-plasma sources based on pulsed argon gas jets operating at a wavelength of 13.84 nm were studied. The gas jet was excited by laser radiation at a wavelength of 1064 nm with a pulse duration of 4.4 ns, a repetition frequency of 10 Hz, and a pulse energy of 0.5 J. Two methods of forming a jet of a pulsed gas target were studied: using a jet with a supersonic nozzle and using a capillary. The capillary source is commercially available. The sources were certified using a mirror microscope operating in the extreme ultraviolet region at a wavelength of 13.84 nm. It was found that due to the possibility of supplying a higher pressure of the working gas to the nozzle inlet, increasing the density and reducing the exit angle of the gas jet in the supersonic nozzle compared to the capillary, the peak radiation intensity at a wavelength of 13.84 nm increased six times. The full width at half maximum of the nozzle-based source diameter was $250 \pm 10 \mu\text{m}$ with a profile close to Gaussian. In the field of view of a microscope of $25 \times 25 \mu\text{m}$, the nonuniformity of illumination from the “source on the nozzle” is about 1%; in the field of view of $50 \times 50 \mu\text{m}$, it is about 4%. The full width at half maximum of the source diameter based on a commercial valve with a capillary source was $330 \pm 10 \mu\text{m}$ with a profile close to П-shaped. Based on the results of the comparison, an upgraded version of the microscope with up to $350\times$ magnification will use a nozzle-based source.

Keywords: EUV microscopy, laser plasma source, certification of laser plasma parameters, emission spectra, gas jet targets.

УДК 621.384.647:539.173

СОЗДАНИЕ НЕЙТРОННОГО ИСТОЧНИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ (γ, n) НА ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОМ УСКОРИТЕЛЕ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

© 2023 г. Д. А. Горлова^{a, b, *}, А. Ю. Заворотный^{a, b}, И. Н. Цымбалов^{a, b},
К. А. Иванов^{a, c}, С. А. Шуляпов^{a, d}, Р. В. Волков^a, А. Б. Савельев^{a, c}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, Москва, 119991 Россия

^bИнститут ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия

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

^dАкустический институт им. Н.Н. Андреева РАН, Москва, 117292 Россия

*e-mail: gorlova.da14@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Создание компактных лабораторных источников нейтронов необходимо как для проведения фундаментальных физических исследований, так и для практического применения (например, нейтронной радиографии и спектроскопии). Одним из наиболее перспективных подходов к созданию такого источника является использование лазерно-плазменных ускорителей электронов или ионов, и последующая инициация ядерных реакций (γ, n), (p, n) или (d, n) с выделением нейтронов. В настоящей работе был создан и охарактеризован источник нейтронов на основе реакций фоторасщепления (γ, n) с использованием электронного пучка от 1 ТВт лазерно-плазменного ускорителя. Показано, что максимальный поток нейтронов составляет $\sim 10^5$ нейтрон./с · срад при эффективности $\sim 10^6$ нейтрон./Дж лазерного излучения. При сохранении эффективности и увеличении энергии лазерного импульса в 10 раз поток нейтронов будет достаточным для ряда приложений. Также было проведено численное моделирование методом Монте-Карло образования нейтронов пучком электронов с параметрами, соответствующими измеренным экспериментально. Продемонстрировано, что регистрация числа генерируемых нейтронов в эксперименте может быть использована для оценки заряда и средней энергии ускоренных электронов. Полученные значения хорошо согласуются со значениями, измеренными стандартными средствами диагностики пучка.

Ключевые слова: источник нейтронов, лазерно-плазменное ускорение, ускорение электронов, фотоядерные реакции, измерение заряда пучка, метод Монте-Карло.

DOI: 10.31857/S1028096023080083, EDN: OBZOPU

ВВЕДЕНИЕ

Современные лазерные системы обладают мощностью до 10 ПВт [1], что позволяет при фокусировке достигать релятивистских и даже ультрарелятивистских интенсивностей излучения. Одной из основных областей применения таких мощных лазерных систем является лазерно-плазменное ускорение заряженных частиц (электронов и ионов) [2]. Полученные пучки заряженных частиц могут быть использованы для создания источников вторичных частиц, в частности, нейтронов [3, 4].

На данный момент наиболее мощные источники нейтронов — это источники нейтронов рас-

щепления [5], включающие в себя массивный ускоритель протонов, или же ядерные реакторы [6] (в частности, исследовательский реактор ПИК [7]). Однако данные установки являются дорогостоящими и, часто, уникальными. Поэтому сейчас активно разрабатывают и создают более компактные источники нейтронов [8, 9] на уровне отдельных университетов и исследовательских центров. Источники нейтронов, созданные на лазерно-плазменных ускорителях, также являются компактными и сравнительно дешевыми, и могут быть рассмотрены в качестве альтернативы традиционным радиочастотным ускорителям [3, 10].

Для получения нейтронов на лазерно-плазменных ускорителях чаще всего используют три типа ядерных реакций: реакции фоторасщепления под действием гамма-квантов (γ, n), реакции, вызванные ускоренными протонами, (p, n) и реакции дейтронного срыва (d, n). Для возбуждения реакций (γ, n) обычно применяют тормозное излучение пучка ускоренных электронов; реакции (p, n) и (d, n) возбуждаются напрямую ускоренными в плазме частицами. Поэтому из-за низкой эффективности конверсии энергии электронов в γ -кванты наиболее эффективным является использование реакций (p, n) [11]. Однако для эффективного ускорения ионов требуются высокая энергия (>1 Дж) и хороший контраст лазерного излучения ($K < 10^{-10}$, где контраст K определяется как отношение пиковой интенсивности основного импульса к интенсивности предимпульсов) [12]. Поэтому на лазерных системах относительно малой мощности (1–10 ТВт) наиболее эффективным подходом к созданию источника нейтронов является использование реакций фоторасщепления (γ, n) [13]. Большинство сечений данных реакций фоторасщепления имеет максимумы в области гигантского дипольного резонанса — 10–20 МэВ — доступной для электронов, ускоренных лазерными системами мощностью 1–10 ТВт. На данный момент максимальный поток нейтронов, полученный в реакциях (γ, n), составляет $\sim 10^7$ нейтронов/импульс [13]. Отметим, что любые лазерно-плазменные источники нейтронов обладают короткой длительностью импульса ($< \text{нс}$) [10]. Однако источники, основанные на реакциях (γ, n) будут обладать меньшей длительностью относительно (p, n) в силу релятивистских скоростей электронов, использованных для их получения.

Нейтроны, полученные на лазерно-плазменных ускорителях, обычно имеют энергию 0.1–10.0 МэВ [14, 15]. Для многих приложений, таких как нейтронная радиография или нейтронная спектроскопия, моделирование астрофизических объектов “на столе”, необходимо использование тепловых и холодных нейтронов, которые можно получить с использованием специально подобранных конфигураций замедлителей [16, 17]. Первые результаты с применением лазерно-плазменного источника нейтронов (поток $\sim 10^8$ нейтронов/с · рад) для радиографии уже были получены [18]. Предположительно, увеличение потока на порядок (до 10^9 нейтрон./с · рад) будет достаточным и для задач спектроскопии [19]. Заметим, что основные экспериментальные результаты получены при использовании стандартных для лазерно-плазменных ускорителей твердотельных мишеней и мишеней-газовых струй. Использование мишеней-аэрогелей [20] и многослойных мишеней [21] может позволить достичь потоков нейтронов, необходимых для астрофизических

приложений. Помимо этого лазерно-плазменные ускорители уже используют для исследования и измерения сечений реакций фоторасщепления [22, 23]. Одним из применений созданного нейтронного источника может также являться диагностика параметров частиц, вызывающих ядерную реакцию. Диагностика ускоренных электронов через регистрацию нейтронов была предложена еще в ранних экспериментах по исследованию фотоядерных реакций на лазерных ускорителях [24, 25]. В частности, в работе [24] таким методом был определен заряд электронного пучка.

В настоящей работе рассмотрены результаты экспериментов по созданию источника нейтронов на 1 ТВт лазерной системе с использованием реакций (γ, n). Показано, что данный источник обладает высокой энергетической эффективностью $\sim 10^6$ нейтронов/Дж, что при увеличении энергии лазерной системы позволит создавать потоки нейтронов, достаточные для практического применения. Также описана и экспериментально реализована методика определения заряда и средней энергии пучка электронов, основанная на регистрации свойств нейтронного источника.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО СОЗДАНИЮ НЕЙТРОННОГО ИСТОЧНИКА НА ЛАЗЕРНОЙ СИСТЕМЕ МОЩНОСТЬЮ 1 ТВт

Принципиальная схема эксперимента по созданию нейтронного источника представлена на рис. 1. На первом этапе происходит генерация ускоренных электронов в лазерно-плазменном взаимодействии с мишенью. В настоящей работе рассмотрено взаимодействие с твердотельными мишенями, так как они позволяют получать больший заряд пучка в сравнении с газовыми струями, и, соответственно, увеличить количество инициируемых ядерных реакций. На втором этапе ускоренные электроны взаимодействуют со вторичной мишенью из материала, обладающего порогом реакции фоторасщепления (γ, n) в необходимом энергетическом диапазоне. Перед вторичными мишенями из материала с небольшим атомным номером, например, из бериллия, дополнительно устанавливают мишень-конвертер из материала с высоким атомным номером (например, W, Pb), предназначенный для преобразования энергии электронов в γ -кванты. Гамма-кванты, полученные в результате процесса тормозного излучения, вызывают вынужденные деления ядер вторичной мишени и генерацию вторичных частиц — нейтронов, число которых регистрирует детектор.

Для лазерно-плазменного взаимодействия с твердотельными мишенями характерна генерация пучка электронов с экспоненциальным энергетическим спектром: $dN_e/dE \sim Q \exp(-E/T)$,

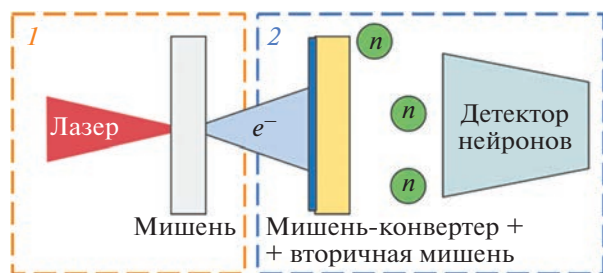


Рис. 1. Принципиальная схема эксперимента по созданию нейтронного источника на лазерно-плазменном ускорителе. Сначала происходит ускорение электронов при взаимодействии лазерного импульса с мишенью (1), затем ускоренные электроны, проходя через вторичную мишень (или мишень-конвертер, если вторичная мишень имеет малое зарядовое число), генерируют тормозное излучение, вызывающее (γ, n) распад ядер вторичной мишени (2). Полученные нейтроны регистрируются детектором.

где $Q = eN_e$ — полный заряд пучка (e — заряд электрона, N_e — число электронов в пучке), T — так называемая температура спектра, имеющая значение средней энергии электронов в пучке. Из-за наличия у реакций фоторасщепления ярко выраженных порогов вторичные частицы способны создать только электроны с начальной энергией выше пороговой, т.е. $Q_{E > E_{\text{порог}}} \sim Q \int_{E_{\text{порог}}}^{\infty} \exp(-E/T) dE$. В проведенном эксперименте электроны ускоряли до энергий $E < 10$ МэВ, поэтому в качестве вторичной мишени использовали бериллий, дейтерий (в форме тяжелой воды D_2O), природный уран, свинец и вольфрам, имеющие пороги реакций фоторасщепления в данном диапазоне. Пороги реакций (γ, n) для этих ма-

териалов представлены на рис. 2а, а сечения реакций на рис. 2б. Отметим, что сечения реакций для Be и D на два порядка меньше, чем для остальных материалов, поэтому, несмотря на различные значения $E_{\text{порог}}$, получаемые потоки нейтронов будут сопоставимы для этих мишеней и для металлических (U, Pb, W). Также важно отметить, что подавляющее большинство максимумов сечений реакций (γ, n) лежит в области гигантского дипольного резонанса — 10–20 МэВ. Поэтому для создания мощного источника нейтронов с использованием данных реакций нет необходимости в ускорении электронов до высоких энергий (> 100 МэВ), но необходимо иметь большой заряд (0.1–10.0 нКл) и сравнительно небольшие энергии (< 20 МэВ), что и объясняет выбор твердотельных мишеней.

Для проведения экспериментов использовали лазерную систему Ti:Sa мощностью 1 ТВт (центральная длина волны $\lambda = 800$ нм, частота повторения импульсов $\nu = 10$ Гц, энергия $\epsilon = 50$ мДж, длительность импульса на полувывсоте $\tau = 50$ фс). Упрощенная схема эксперимента представлена на рис. 3. Лазерное излучение (1) было сфокусировано внеосевым параболическим зеркалом (3) в пятно диаметром 3 мкм, что соответствует вакуумной интенсивности $\sim 5 \times 10^{18}$ Вт/см². Для контролируемого создания предплазменного градиента использовали управляемый предимпульс, источником которого был Nd:YAG лазер ($\lambda = 1064$ нм, $\nu = 10$ Гц, $\epsilon = 200$ мДж, $\tau = 10$ нс), сфокусированный тем же зеркалом до интенсивности 5×10^{12} Вт/см² (2). Задержку Δt_{fs-ns} можно было изменять в широком диапазоне значений с точностью в 1 нс, что позволяло подбирать оптимальную плотность мишени для взаимодействия. В качестве мишени использовали аудиокассет-

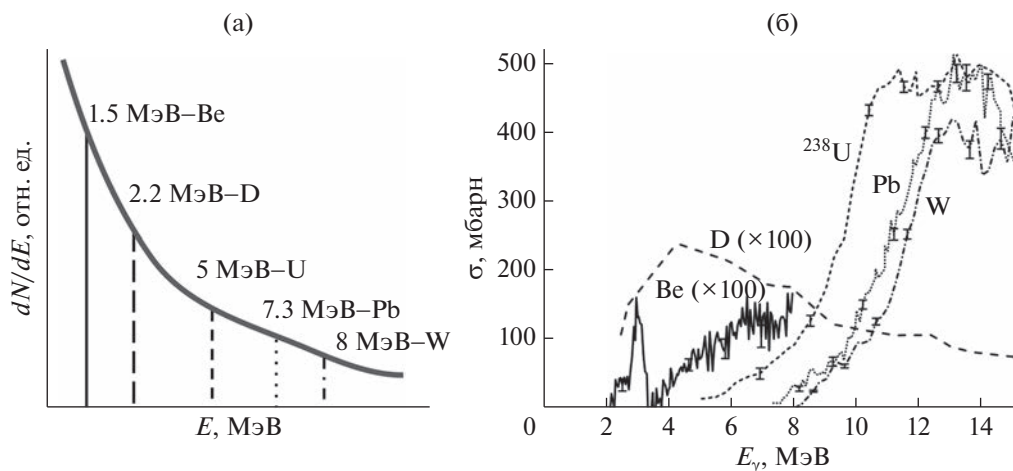


Рис. 2. Пороги фотоядерных реакций в диапазоне 0–15 МэВ, отложенные на характерном экспоненциальном спектре электронов (а) и сечения реакций фоторасщепления σ на основе базы данных EXFOR [33] и работы [23] (б) для D, Be, Pb, W, U. Для наглядности σ для D и Be увеличены в 100 раз.

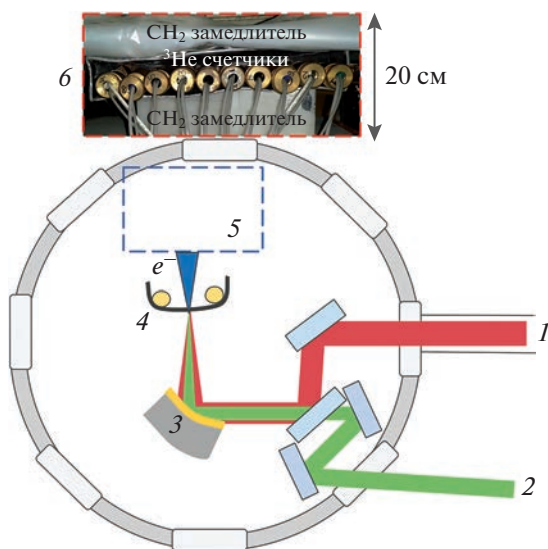


Рис. 3. Схема экспериментальной установки. 1 – Ti:Sa фемтосекундное лазерное излучение; 2 – Nd:YAG наносекундное лазерное излучение; 3 – внешнее параболическое зеркало ($F = 10$ см), 4 – мишень-пленка толщиной 16 мкм, 5 – положение детектора или вторичной мишени для генерации нейтронов, 6 – детектор нейтронов, представляющий собой массив из 10^3 He-счетчиков CHM-19-1 в свинцовом кожухе и пластиковый замедлитель.

ную пленку толщиной 16 мкм (4). Мишенный узел был автоматизирован, что позволяло сдвигать мишень после каждого лазерного импульса, чтобы взаимодействие происходило с неповрежденной областью пленки, а также размещать мишень в точке фокусировки лазерных импульсов. Угол падения импульсов был близок к нормальному ($\sim 3^\circ$). Все эксперименты проводили в вакуумной камере с остаточным давлением не более 10^{-2} Торр. Более подробно данная экспериментальная схема описана в работах [26, 27].

Регистрацию параметров пучка электронов осуществляли с применением целого ряда методов. Для регистрации пространственного распределения электронного пучка использовали сцинтиллятор LANEX и CCD камеру, которые устанавливались в положение 5 на рис. 3. Перед детектором LANEX дополнительно размещали фильтры из W толщиной ~ 0.4 мм, отсекающие все электроны с энергией меньше 3 МэВ. Для измерения энергетического спектра электронного пучка в эту схему (без вольфрамового фильтра) добавляли щель шириной 2 мм, вырезанную в свинцовой пластине толщиной 3 мм, и систему из постоянных магнитов с индукцией поля до ~ 0.25 Тл. Прямое измерение заряда пучка проводили с использованием цилиндра Фарадея, также установленного в положение 5 рис. 3. Детектор представлял собой медный цилиндр с полостью диаметром 3 и глубиной 6 см, подключенный к конденсатору емкостью

1 нФ. Данный цилиндр полностью поглощал пучок электронов, заряд пучка восстанавливали по измеренному на конденсаторе напряжению. Перед цилиндром Фарадея могли быть размещены фильтры из W различной толщины, позволяющие отсекал электроны низких энергий.

Для проведения экспериментов с генерацией нейтронов в реакциях фоторасщепления вместо детектора в область 5 устанавливали одну из вторичных мишеней (табл. 1). Нейтроны регистрировались массивом из 10^3 He-счетчиков CHM-19 (6 на рис. 3), которые имели эффективность регистрации 0.36%, измеренную с использованием калиброванного источника ^{252}Cf . Для экранирования от фонового рентгеновского излучения счетчики были помещены в свинцовый кожух толщиной 5 мм. Также счетчики были помещены между двух слоев пластикового замедлителя толщиной 7 и 3 см соответственно. Использование замедлителя необходимо для термализации полученных нейтронов, что приводит к возникновению временной задержки в 50–400 мкс между лазерным импульсом и отсчетом детектора и обеспечивает затухание сигнала, связанного с реакцией счетчиков на электромагнитные наводки от лазерного импульса и тормозное рентгеновское излучение (рис. 4б) [28]. Сигнал детектора записывался цифровым осциллографом для последующей обработки – счета нейтронов.

В описанном выше эксперименте взаимодействия лазерного излучения мощностью 1 ТВт с твердотельной пленочной мишенью был получен пучок ускоренных электронов с расходимостью < 0.1 рад и температурой спектра $T \sim 1.5$ МэВ [29]. Данный электронный пучок также хорошо (по сравнению с другими экспериментами, в которых использованы твердотельные мишени) стабилен в пространстве, что видно из рис. 4а, полученного сложением снимков пространственного распределения электронов в 500 последовательных импульсах. Такие характеристики позволяют эффективно его использовать в экспериментах со вторичными мишенями: при установке вторичной мишени на расстоянии 10 см от плазмы необходимо иметь поперечные размеры мишени 1–10 см. Поэтому основное влияние на количество генерируемых нейтронов оказывает толщина вторичной мишени (выделена в тексте в табл. 1). Во всех экспериментах толщина мишени-конвертера или вторичной мишени была много больше радиационной длины электрона (< 5 мм).

В проведенных экспериментах по генерации нейтронов в реакциях фоторасщепления экспериментально было зарегистрировано до 15 нейтронов/импульс (получено в реакции $\text{Be}(\gamma, n)$, рис. 4б), характеристики полученного источника нейтронов для всего набора вторичных мишеней представлены в табл. 1. Число фоновых нейтро-

Таблица 1. Число зарегистрированных нейтронов и параметры нейтронного источника, для различных вторичных мишеней – Be, D, U, Pb, W

Материал вторичной мишени	Be	D (в форме D ₂ O)	U (природный)	Pb	W
Геометрические размеры мишени (толщина выделена)	40 × 30 × 30 мм	100 × 150 × 30 мм	Диск диаметром 75 мм и толщиной 15 мм	200 × 120 × 50 мм	40 × 20 × 20 мм
Среднее число нейтрон./имп.	9.3 ± 2.1	5.1 ± 2.4	<1	<1	<1
Максимальное число нейтрон./имп.	15	9	1	1	1
Число нейтрон./с · срад	~10 ⁵		~10 ⁴		
Эффективность нейтронов/Дж · с · срад	~10 ⁶		~10 ⁵		

нов составляло <0.001 нейтрона/импульс, что подтверждает фотоядерную природу измеренных нами потоков нейтронов. Максимальный поток нейтронов составил ~10⁵ нейтрон./с · срад. При этом для трех вторичных мишеней (U, Pb, W) оценить среднее число нейтронов было невозможно в силу сильной зависимости данной величины от выборки, что объясняется значительным влиянием экспериментальных параметров на генерацию электронов с высокими энергиями ($E > 5$ МэВ). Для дальнейшей оценки было взято максимально зарегистрированное для данных мишеней число 1 нейтронов/импульс. Данное число нейтронов недостаточно для использования подобного источника в приложениях (необходимы потоки хотя бы на порядок выше). Однако генерация в

среднем ~10 нейтрон./имп. в случае использования бериллиевой вторичной мишени соответствует ~10⁶ нейтрон./Дж · с · срад или ~10⁶ нейтрон./Дж, что является очень высоким коэффициентом конверсии энергии лазерного импульса в нейтроны для реакций (γ, n) [13].

Полный заряд электронного пучка, измеренный цилиндром Фарадея, составляет 0.14 ± 0.02 нКл. Заряды пучка с отсечками по энергии, полученные путем добавления фильтров из W различной толщины перед детектором, составляли: 100 ± 10 пКл ($E > 1$ МэВ), 50 ± 12 пКл ($E > 2$ МэВ), 25 ± 7 пКл ($E > 3$ МэВ), 13 ± 3 пКл ($E > 4$ МэВ). Далее будет показано, что из характеристик полученного нейтронного источника также возможно оценить заряд электронного пучка.

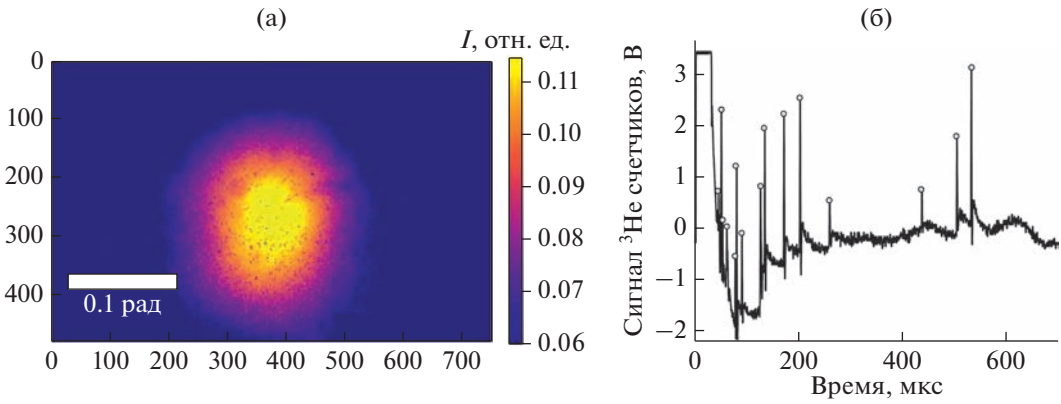


Рис. 4. Пространственная форма электронного пучка для $E > 3$ МэВ, полученная суммированием по 500 последовательным лазерным импульсам (а). Характерный сигнал ³He-счетчиков при использовании вторичной мишени из Be (б). Пики на графике (отмечены точками) соответствуют регистрации нейтрона. Колебание сигнала вблизи нуля – электромагнитная наводка. Представлен лучший лазерный импульс, в котором детектором было зарегистрировано 15 нейтронов.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫХОДА НЕЙТРОНОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Число нейтронов, сгенерированное электронным пучком, непосредственно связано с его параметрами. Как мы уже упоминали, реакции фоторасщепления способны возбуждаться только электронами с энергиями выше пороговой,

т.е. $N_n \sim Q_{E>E_{\text{порог}}} \sim Q \int_{E_{\text{порог}}}^{\infty} \exp(-E/T) dE$. Видно,

что на число нейтронов влияет как полный заряд, так и температура пучка электронов, т.е. $N_n = N_n(Q, T)$, поэтому для оценки обоих параметров необходимо использование вторичных мишеней из нескольких материалов.

Для пересчета полученного значения зарегистрированных нейтронов в заряд исходного электронного пучка необходимо рассчитать коэффициент конверсии $K(T) = N_n / N_e$. Это можно сделать численным моделированием процесса взаимодействия пучка электронов с заданными параметрами (N_e, T) со вторичной мишенью и мишенью-конвертером. Вычисления были проведены в программном пакете GEANT4 — открытом программном комплексе для расчетов взаимодействия ускоренных частиц с веществом [30]. Принцип его работы заключается в использовании метода Монте-Карло на уровне треков частиц, с прямой симуляцией физических процессов. Моделирование проведено в предположении, что частицы — материальные точки, вещество однородно, а физические процессы происходят мгновенно, с вероятностью, пропорциональной сечению реакции. При расчетах использовали встроенные в GEANT4 библиотеки физических процессов, а именно, пакеты EM Opt4 (моделирование электромагнитных взаимодействий), QGSP_BIC_HP (упругие и неупругие взаимодействия нейтронов с ядрами) а также LENDGamNuclear (γ -ядерные реакции на основе табулированных данных о сечениях [31]).

Модель установки, соответствующая экспериментальной и воспроизведенная в Geant4, показана на рис. 5а. Точечный источник электронов (1) с заданными параметрами (числом электронов N_e , экспоненциальным энергетическим распределением с температурой T) взаимодействует с мишенью-конвертером (2) (при наличии) и вторичной мишенью (3) (ее геометрические размеры соответствовали экспериментальным). При расчетах полагали, что все электроны попадают на вторичную мишень, поэтому расходимость пучка не являлась параметром модели. В проведенных экспериментах данное условие также было выполнено. Сгенерированные в результате реакций

фоторасщепления (γ, n) нейтроны регистрировал детектор нейтронов Д. Детектор состоял из 10 нейтронных счетчиков СНМ-18-1 (6), находящихся в свинцовом кожухе толщиной 5 мм (7) и пластиковых замедлителей толщиной 7 и 3 см. Физические размеры дна детектора составляли 32×32 см. Детектор находился на расстоянии 50 см от вторичной мишени и занимал телесный угол ~ 0.1 п. При моделировании также учитывали находящуюся между источником и детектором алюминиевую стенку вакуумной камеры толщиной 4 см (4).

Нейтроны, образующиеся в результате реакций фоторасщепления, имеют энергии в диапазоне от нескольких эВ до нескольких МэВ, которые затем изменяются замедлителем. Поэтому для корректного определения коэффициента конверсии K необходимо было сначала определить эффективность детектирования нейтронов с различными энергиями. Для этого вместо сборки из источника электронов и вторичной мишени в GEANT4 моделировали источник нейтронов с различными энергиями и угловым распределением, равновероятным внутри телесного угла детектора, и нулевым вне его. Предполагали, что в дальнейшем пространственной неоднородностью испускаемых нейтронов в пределах телесного угла детектора можно пренебречь. Физически, в гелиевом газоразрядном счетчике регистрация нейтронов основана на выделении протонов в результате реакции ${}^1_0n + {}^3_2\text{He} \rightarrow {}^1_1p + {}^3_1\text{H}$ и последующей инициации ими электронной лавины под действием высокой напряженности электрического поля между электродом и корпусом счетчика. В рамках проведенного моделирования образование протона считали эквивалентным одному отсчету детектора.

Полученная чувствительность детектора к нейтронам с различными энергиями представлена на рис. 5б. Видно, что вероятность регистрации значительно изменяется с энергией нейтронов, и для интересующего нас диапазона энергий нейтронов (> 100 кэВ) составляет $< 5\%$. В эксперименте измеряли только интегральную (по всем энергиям) вероятность регистрации нейтронов от источника ${}^{252}\text{Cf}$, установленного на место вторичной мишени (что соответствует геометрии моделирования), вероятность составила $\sim 0.36\%$. Для детектора нейтронов Д с учетом полученной при моделировании кривой чувствительности вероятность регистрации нейтронов составляет $\sim 0.12\%$, что является хорошим согласием с экспериментом и говорит о корректности моделирования ${}^3\text{He}$ -счетчиков в GEANT4. Отметим также, что кривая чувствительности рассчитана не для отдельного ${}^3\text{He}$ -счетчика, а для полной сборки детектора Д.

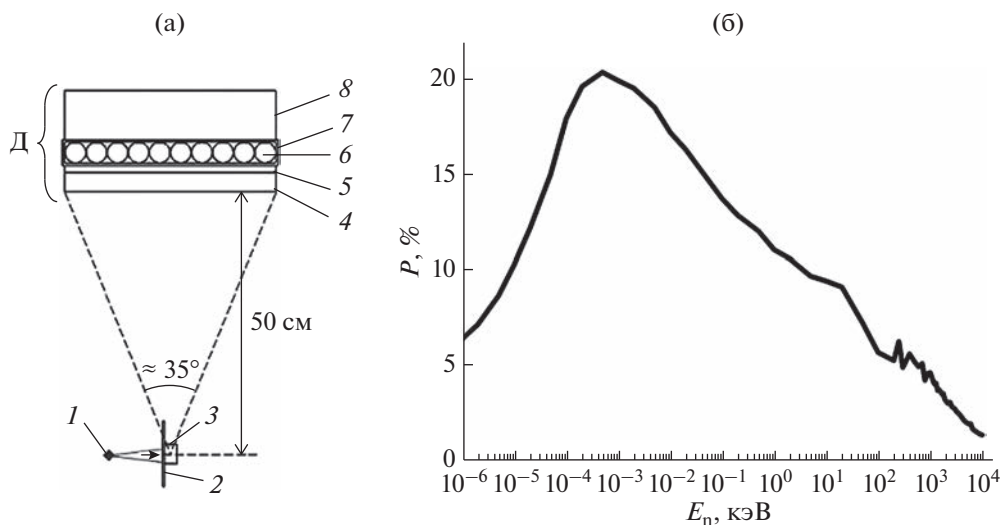


Рис. 5. Схема основных элементов экспериментальной установки (а): источник ускоренных электронов (1); мишень-конвертер из W (2); вторичная мишень, в которой происходят реакции (γ, n) (3); алюминиевая плита (4); полиэтиленовые плиты (5 и 8); газоразрядные ^3He -счетчики нейтронов СНМ-18-1 (6); свинцовое экранирование (7). Агрегат из счетчиков, экранирования и замедлителей нейтронов будем называть, для краткости, детектором нейтронов (Д). Зависимость вероятности регистрации детектором нейтрона P от кинетической энергии нейтрона (б).

Далее для восстановления параметров электронного пучка полученные при моделировании коэффициенты конверсии $K(T) = N_n/N_e$ умножали на три, чтобы соответствовать экспериментально измеренному значению. Это было сделано в связи с невозможностью напрямую измерить чувствительность нашей сборки к нейтронам различных энергий.

Удостоверившись в корректности моделирования газоразрядного детектора в GEANT4, мы рассчитали коэффициенты конверсии $K(T)$ для набора вторичных мишеней (Be, D, U, Pb, W). Коэффициенты K вместе с пересчитанными с их использованием значениями заряда электронного пучка представлены в табл. 2. В табл. 2 приведены значения для области энергий $E > 1$ МэВ для корректного сравнения с прямыми методиками измерения. Видно, что для четырех из пяти вторичных мишеней значение заряда хорошо (в пределах погрешности) сходится для температуры $T = 1.5$ МэВ и составляет $Q \sim 100$ пКл. Данное значение температуры соответствует измеренному с помощью магнитного спектрометра, а заряда — напрямую измеренному с применением цилиндра Фарадея, что подтверждает возможность использования предложенной нами фотоядерной методики оценки параметров пучка электронов. Следует отметить, что данные, полученные при пересчете числа нейтронов, образовавшихся в результате реакции фоторасщепления дейтерия, на несколько порядков завышены. Это связано с некорректностью используемой в GEANT4 модели аппроксимации сечения реакции $D(\gamma, n)$ вблизи

порога, а также недостаточным массивом табулированных данных в этой области [28, 32]. В известной базе данных EXFOR табулированные сечения данной реакции существуют начиная от значений энергии несколько десятков МэВ [33]. Поэтому данная реакция на текущий момент не может быть использована для оценки заряда предложенным методом. Стоит отметить, что работу по верификации и дополнительным измерениям сечений фотоядерных реакций сейчас активно ведут [34].

Подчеркнем, что расчет коэффициентов конверсии K для набора температур T и заданной геометрии установки достаточно провести однократно, что делает предложенную методику достаточно простой в реализации. Данная методика также может быть использована для пучков электронов с энергетическим спектром, отличным от экспоненциального. Для этого необходимо провести расчет коэффициентов K для моноэнергетических пучков электронов (с необходимой точностью ΔE), которыми затем в силу линейности используемого физического эффекта — фотоядерных реакций — можно аппроксимировать спектр любой формы. Несмотря на принципиальную возможность использования предложенной методики измерений в единичном лазерном импульсе, для корректного определения параметров электронного пучка необходим набор статистики. Следовательно, она наиболее актуальна для систем, работающих с высокой частотой следования импульсов (> 1 Гц).

Таблица 2. Полученные при моделировании коэффициенты пересчета $K(T)$ в заряд пучка, а также оцененные с их использованием заряды Q для различных вторичных мишеней. Заряды пучка для U, Pb, W оценены из расчета один нейтрон на лазерный импульс. Жирным шрифтом выделены значения заряда пучка, сходимость которых позволяет оценить температуру T

Вторичная мишень	Be	D	U	Pb	W
T , МэВ	Коэффициент $K(T) = N_n/N_{e^-}, \times 10^{-10}$				
1.0	6.8 ± 1.0	—	—	—	—
1.5	23.4 ± 1.8	0.20 ± 0.15	3.5 ± 1.2	2.6 ± 0.5	3.2 ± 0.9
2.0	50 ± 3	2.9 ± 0.5	27 ± 4	17.8 ± 1.2	20.2 ± 2.2
2.5	100 ± 4	9.5 ± 1.0	119 ± 14	74 ± 4	73 ± 4
T , МэВ	Заряд Q для электронов с $E > 1$ МэВ, пКл				
1.0	270 ± 70	—	—	—	—
1.5	109 ± 26	$(7 \pm 6) \times 10^3$	80 ± 27	105 ± 20	85 ± 24
2.0	60 ± 14	$(0.6 \pm 0.3) \times 10^3$	11.8 ± 1.9	18.2 ± 1.2	16.0 ± 1.7
2.5	33 ± 8	190 ± 90	3.0 ± 0.4	4.8 ± 0.3	4.8 ± 0.3

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный на лазерной системе мощностью 1 ТВт подход к созданию источника нейтронов и использованию его для диагностики параметров электронного пучка может также быть применен на лазерных системах большей мощности. В работе [12] нами было показано, что при увеличении мощности лазерной системы с 1 до 10 и 40 ТВт (при той же частоте следования лазерных импульсов) можно получить ускоренные пучки электронов с энергиями до 25 и 40 МэВ соответственно и зарядом 1–10 нКл для $E > 1$ МэВ. Температура спектра таких пучков также будет выше, $T > 3$ МэВ. Большинство порогов, а также максимумов реакций (γ, n) лежит в области 10–20 МэВ, поэтому для создания нейтронных источников будет возможно использование более широкого набора мишеней. В частности, использование металлов (например, рассмотренных в настоящей работе U, Pb, W) будет наиболее эффективно в силу высоких значений сечения реакции (до 1 барн). Предварительные расчеты с использованием полученных при моделировании коэффициентов $K(T)$ указывают на создание источника с потоком нейтронов $\sim 10^6$ нейтронов/с·срад, что соответствует уровню максимальных потоков нейтронов, описанных в других работах [3, 21]. Данное значение потока нейтронов должно обеспечить возможность использования полученного источника для задач нейтронной радиографии [18]. Дальнейшая работа по оптимизации параметров электронного пучка, несомненно, позволит еще

больше увеличить эффективность конверсии энергии лазерного импульса в нейтроны.

Предложенная в настоящей работе методика измерения заряда и температуры спектра (средней энергии) электронного пучка T , генерируемого на лазерно-плазменном ускорителе, с использованием регистрации нейтронов, образующихся в результате фотоядерных реакций, также легко может быть перенесена на лазерные системы большей мощности. Основными преимуществами предложенной фотоядерной методики являются: помехоустойчивость; наличие четко определенного порога измерения, связанного с порогом реакции; возможность измерения заряда сильно расходящегося пучка, а также возможность использования совместно с источником нейтронов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Эксперименты по созданию нейтронного источника и разработка методики измерения параметров ускоренных электронов выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-1361). Эксперименты по ускорению электронов выполнены при поддержке проекта РФФИ № 19-32-60069. Д. Горлова и А. Заворотный благодарят Фонд развития теоретической физики и математики “БАЗИС” за стипендиальную поддержку.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gales S., Tanaka K.A., Balabanski D.L., Negoita F., Stutman D., Tesileanu O., Ur C.A., Ursescu D., Andrei I., Ataman S. et al. // Reports Prog. Phys. 2018. V. 81. № 9. P. 094301.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6633/AACFE8>
2. Umstadter D. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2003. V. 36. № 8. P. R151.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/36/8/202>
3. Alejo A., Ahmed H., Green A., Mirfayzi S.R., Borghesi M., Kar S. // Nuovo Cim. della Soc. Ital. di Fis. C. 2015. V. 38. № 6. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1393/ncc/i2015-15188-8>
4. Nedorezov V.G., Rykovanov S.G., Savel'ev A.B. // Uspekhi Fiz. Nauk. 2021. T. 191. C. 1281.
<https://www.doi.org/10.3367/ufnr.2021.03.038960>
5. Filges D., Goldenbaum F. // Handbook of Spallation Research. Germany, Wiley, Weinheim, 2009.
6. Altieri S., Protti N. // Ther. Radiol. Oncol. 2018. V. 2. P. 47.
<https://www.doi.org/10.21037/TRO.2018.10.08>
7. Ковальчук М.В., Воронин В.В., Гаврилов С.В., Гартвик А.В., Дьячков М.В., Ипатов Д.А., Матвеев В.А., Тарнавич В.В., Ульянов В.А. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 5. С. 785.
<https://www.doi.org/10.31857/S0023476122050095>
8. Anderson I.S., Andreani C., Carpenter J.M., Festa G., Gorini G., Loong C.K., Senesi R. // Phys. Rep. 2016. V. 654. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/J.PHYSREP.2016.07.007>
9. Ikeda Y., Taketani A., Takamura M., Sunaga H., Kumagai M., Oba Y., Otake Y., Suzuki H. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 833. P. 61.
<https://www.doi.org/10.1016/J.NIMA.2016.06.127>
10. Alvarez J., Fernández-Tobias J., Mima K., Nakai S., Kar S., Kato Y., Perlado J.M. // Phys. Procedia. C. 2014. V. 60. P. 29.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2014.11.006>
11. Kleinschmidt A., Bagnoud V., Deppert O., Favalli A., Frydrych S., Hornung J., Jahn D., Schaumann G., Tebartz A., Wagner F. et al. // Phys. Plasmas. 2018. V. 25. № 5. P. 053101.
<https://www.doi.org/10.1063/1.5006613>
12. Ivanov K.A., Shulyapov S.A., Gorlova D.A., Mordvintsev I.M., Tsymbalov I.N., Savel'ev A.B. // Quantum Electron. 2021. V. 51. № 9. P. 768.
<https://www.doi.org/10.1070/QEL17604/XML>
13. Feng J., Fu C., Li Y., Zhang X., Wang J., Li D., Zhu C., Tan J., Mirzaie M., Zhang Z. et al. // High Energy Density Phys. 2020. V. 36. P. 100753.
<https://www.doi.org/10.1016/j.hedp.2020.100753>
14. Arikawa Y., Utsugi M., Alessio M., Nagai T., Abe Y., Kojima S., Sakata S., Inoue H., Fujioka S., Zhang Z. et al. // Plasma Fusion Res. 2015. V. 10. Iss. 1. P. 2404003.
<https://www.doi.org/10.1585/pfr.10.2404003>
15. Phillips T.W., Cable M.D., Cowan T.E., Hatchett S.P., Henry E.A., Key M.H., Perry M.D., Sangster T.C., Stoyer M.A. // Rev. Sci. Instrum. 1999. V. 70. № 1. P. 1213.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1149337>
16. Mirfayzi S.R., Yogo A., Lan Z., Ishimoto T., Iwamoto A., Nagata M., Nakai M., Arikawa Y., Abe Y., Golovin D. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 20157.
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-020-77086-y>
17. Mirfayzi S.R., Ahmed H., Doria D., Alejo A., Ansell S., Clarke R.J., Gonzalez-Izquierdo B., Hadjisolomou P., Heathcote R., Hodge T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. № 17. P. 174102.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0003170>
18. Jung D., Falk K., Guler N., Deppert O., Devlin M., Favalli A., Fernandez J.C., Gautier D.C., Geissel M., Haight R. et al. // Phys. Plasmas. 2013. V. 20. № 5. P. 056706.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4804640>
19. Higginson D.P., McNaney J.M., Swift D.C., Bartal T., Hey D.S., Kodama R., Le Pape S., MacKinnon A., Mariscal D., Nakamura H. et al. // Phys. Plasmas. 2010. V. 17. № 10. P. 100701.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3484218>
20. Günther M.M., Rosmej O.N., Tavana P., Gyrdymov M., Skobliakov A., Kantsyrev A., Zähler S., Borisenko N.G., Pukhov A., Andreev N.E. // Nature Commun. 2022. V. 13. № 131. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1038/s41467-021-27694-7>
21. Horn'y V., Chen S.N., Davoine X., et al. // High-flux neutron generation by laser-accelerated ions from single- and double-layer targets. Sci Rep 12, 19767 (2022).
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-24155-z>
22. Magill J., Schwoerer H., Ewald F., Galy J., Schenkel R., Sauerbrey R. // Appl. Phys. B. 2003. V. 77. № 4. P. 387.
<https://www.doi.org/10.1007/S00340-003-1306-4>
23. Tsymbalov I.N., Volkov R.V., Eremin N.V., Ivanov K.A., Nedorezov V.G., Paskhalov A.A., Polonskij A.L., Savel'ev A.B., Sobolevskij N.M., Turinge A.A. et al. // Phys. At. Nucl. 2017. V. 80. № 3. P. 397.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063778817030231>
24. Malka G., Aeonard M.M., Chemin J.F., Claverie G., Harston M.R., Scheurer J.N., Tikhonchuk V., Fritzler S., Malka V., Balcou P. et al. // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. № 6. P. 066402.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevE.66.066402>
25. Ledingham K.W.D., Spencer I., McCanny T., Singhal R.P., Santala M.I.K., Clark E., Watts I., Beg F.N., Zepf M., Krushelnick K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 5. P. 899.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.899>
26. Tsymbalov I., Gorlova D., Ivanov K., Shulyapov S., Prokudin V., Zavorotny A., Volkov R., Bychenkov V., Nedorezov V., Savel'ev A. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2021. V. 63. № 2. P. 022001.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6587/abcc3c>
27. Tsymbalov I., Gorlova D., Shulyapov S., Prokudin V., Zavorotny A., Ivanov K., Volkov R., Bychenkov V., Nedorezov V., Paskhalov A. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2019. V. 61. № 7. P. 075016.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6587/ab1e1d>
28. Tsymbalov I.N., Volkov R.V., Eremin N.V., Ivanov K.A., Nedorezov V.G., Paskhalov A.A., Polonskij A.L., Savel'ev A.B., Sobolevskij N.M., Turinge A.A. et al. // Phys. At. Nucl. 2017. V. 80. № 3. P. 397.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063778817030231>

29. Gorlova D., Tsymbalov I., Ivanov K., Zavorotnyi A., Nedorezov V., Savel'ev A. // Proc. SPIE 2021. V. 11779. <https://doi.org/10.1117/12.2589123>
30. Agostinelli S., Allison J., Amako K., Apostolakis J., Araujo H., Arce P., Asai M., Axen D., Banerjee S., Barrand G. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2003. V. 506. № 3. P. 250. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01368-8](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01368-8)
31. Chadwick M.B., Herman M., Obložinský P., Dunn M.E., Danon Y., Kahler A.C., Smith D.L., Pritychenko B., Arbanas G., Arcilla R. et al. // Nucl. Data Sheets. 2011. V. 112. № 12. P. 2887. <https://www.doi.org/10.1016/J.NDS.2011.11.002>
32. Kutsenko B. New Geant4 photonuclear cross-section model. <https://cds.cern.ch/record/2778865/>.
33. Otuka N., Dupont E., Semkova V., Pritychenko B., Blokhin A.I., Aikawa M., Babykina S., Bossant M., Chen G., Dunaeva S. et al. // Nucl. Data Sheets. 2014. V. 120. P. 272. <https://www.doi.org/10.1016/J.NDS.2014.07.065>
34. Kawano T., Cho Y.S., Dimitriou P., Filipescu D., Iwamoto N., Plujko V., Tao X., Utsunomiya H., Varlamov V., Xu R. et al. // Nucl. Data Sheets. 2020. V. 163. P. 109. <https://www.doi.org/10.1016/J.NDS.2019.12.002>

Neutron Source from (γ, n) Reactions at a Laser-Plasma Accelerator and Its Use for Electron Beam Characterization

D. A. Gorlova^{1, 2, *}, A. Yu. Zavorotnyi^{1, 2}, I. N. Tsymbalov^{1, 2}, K. A. Ivanov^{1, 3}, S. A. Shulyapov^{1, 4}, R. V. Volkov¹, A. B. Savel'ev^{1, 3}

¹Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

²Institute for Nuclear Research of Russian Academy of Sciences, Moscow, 117312 Russia

³Lebedev Physical Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

⁴N.N. Andreyev Acoustics Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, 117292 Russia

*e-mail: gorlova.da14@physics.msu.ru

Development of compact laboratory-scale neutron sources is of importance both for fundamental physical research and practical applications (for example, neutron radiography and spectroscopy). One of the most promising approaches to the development of such a source is the implementation of laser-plasma accelerated electrons or ions, and the subsequent initiation of nuclear reactions (γ, n) , (p, n) or (d, n) with the emission of neutrons. In the present work, a neutron source produced via photodisintegration reactions (γ, n) using an electron beam from a one TW laser-plasma accelerator has been created and characterized. Maximum observed neutron flux was $\sim 10^5$ neutrons/s · srad with a $\sim 10^6$ neutrons per J of laser radiation efficiency. With constant efficiency and 10 times increase in the laser pulse energy the neutron flux will be sufficient for certain applications. Numerical Monte-Carlo simulations of neutron generation by an electron beam with parameters corresponding to those measured experimentally were also carried out. It was demonstrated that the number of generated neutrons can be used to estimate the charge and average energy of accelerated electrons. The obtained values are in good agreement with the values measured by the standard beam diagnostic tools.

Keywords: neutron source, laser-plasma acceleration, electron acceleration, photonuclear reactions, beam charge measurement, Monte-Carlo method.

УДК 538.9

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАЖЕНИЯ НЕЙТРОНОВ ОТ ТОНКИХ ПЛЕНОК И СЛОИСТЫХ НАНОСТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ СИЛЬНОПОГЛОЩАЮЩИЕ ИЗОТОПЫ ГАДОЛИНИЯ И БОРА

© 2023 г. Ю. А. Саламатов^{a, *}, Е. А. Кравцов^{a, **}

^aИнститут физики металлов им. М.Н. Мухомова УрО РАН, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: salamatov@imp.uran.ru

**e-mail: kravtsov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 19.12.2022 г.

Принята к публикации 19.12.2022 г.

Описано применение метода фазово-амплитудных функций к задачам расчета процессов распространения нейтронов в слоистых средах, содержащих сильнопоглощающие элементы. Данный метод позволяет одновременно рассчитать коэффициенты отражения, прохождения и поглощения нейтронов. Он требует меньше вычислительных ресурсов, чем другие алгоритмы. Представлено также обобщение метода на матричные уравнения, которые возникают в рефлектометрии поляризованных нейтронов. Приведены примеры расчетов различных характеристик распространения нейтронов для слоистых систем резонаторного типа с потенциальной ямой.

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, поглощение нейтронов, плотность длины рассеяния нейтронов, резонансное взаимодействие, детекторы нейтронов, фазовая проблема, планарные наноструктуры, сверхрешетка, потенциал взаимодействия, нелинейное дифференциальное уравнение, метод Рунге–Кутты, алгоритм Левенберга–Марквардта, рефлектометрия поляризованных нейтронов, нелинейное матричное уравнение.

DOI: 10.31857/S1028096023080125, EDN: OELNUM

ВВЕДЕНИЕ

Развитие микроэлектроники инициирует развитие новых материалов и совершенствование способов их диагностики. Одним из перспективных методов является нейтронная рефлектометрия (в том числе рефлектометрия поляризованных нейтронов), и ее развитие особенно актуально в связи с запуском исследовательского реактора нового поколения ПИК, разработкой компактного источника нейтронов типа DARIA и импульсного реактора “Нептун” и необходимостью создания приборной базы для их инструментов.

Связанное с этим направление, активно развивающееся в последнее время, — использование сильнопоглощающих изотопов для создания твердотельных детекторов нейтронов. Такие устройства представляют большой интерес для применения ввиду дефицита изотопа ^3He , на основе которого обычно изготавливают газовые детекторы нейтронов. Изотопы с сильным резонансным поглощением нейтронов предоставляют также уникальную возможность — плотность длины рассеяния нейтронов можно изменять контролируемым образом прямо в ходе эксперимента, варьируя длину волны нейтронов. Это можно использовать

для решения фазовой проблемы, вводя в исследуемые образцы опорный слой, содержащий изотопы с резонансным поглощением.

Практически во всех веществах поглощение тепловых нейтронов незначительно, но для некоторых изотопов оно существенно. Например, два изотопа гадолиния, ^{155}Gd и ^{157}Gd , имеют очень большие сечения захвата тепловых нейтронов. Благодаря присутствию этих изотопов в природном гадолинии его сечение захвата также значительно. Большие величины сечений связаны с наличием состояний ядер этих изотопов с характерной энергией перехода, лежащей в диапазоне энергии тепловых нейтронов. В результате возникает резонансное взаимодействие ядра с тепловым нейтроном, следствием которого является очень высокая вероятность поглощения нейтрона ядром с последующим испусканием гамма-кванта. Это обусловило широкое применение гадолиния в ядерной энергетике как экранирующего выгорающего поглотителя нейтронов.

Применение этого уникального свойства гадолиния возможно и в научных исследованиях, где используют тепловые нейтроны, в частности, в нейтронной рефлектометрии. Изучение погло-

щения нейтронов одновременно с отражением существенно расширяет возможности диагностики и потому представляет большой интерес. Но процессы распространения нейтронов в сильно-поглощающих средах слабо изучены, и работ по этой тематике не очень много. Группа из Петербургского института ядерной физики (г. Гатчина) исследовала поглощающие свойства гадолиния в целях оптимизации суперзеркал на их основе [1]. В Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) также проводились теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия медленных нейтронов с гадолинием, определена постоянная составляющая действительной части длины рассеяния [2]. Франк [3] получил общее выражение для комплексного показателя преломления нейтронов в средах с поглощением. Также было предсказано необычное поведение эффективного сечения взаимодействия при уменьшении скорости падающих нейтронов [4]. К сожалению, эти результаты не получили широкой известности.

Две независимые группы из Национального института стандартов и технологий (NIST) [5] и Делфтского технологического университета (Нидерланды) [6] показали возможность решения фазовой проблемы в нейтронной рефлектометрии путем введения в исследуемый образец опорного слоя, характеристики которого можно изменять в процессе измерений. В этих исследованиях использовали магнитный опорный слой, его характеристики изменяли путем приложения магнитного поля, но сам образец не должен быть магнитным, иначе его характеристики также изменятся.

В дальнейшем этот подход был модифицирован — в качестве материала опорного слоя использовали природный гадолиний. Благодаря резонансному поглощению в слоях нейтронно-оптические характеристики гадолиния можно изменить, меняя длину волны нейтронного пучка. При комнатной температуре гадолиний парамагнитен, что позволяет исследовать образцы с приложением магнитного поля, так как оно не меняет длины рассеяния нейтронов в слоях гадолиния. Методика была апробирована как в ходе теоретических расчетов [7], так и экспериментально [8].

Сильнопоглощающие вещества типа Gd или соединений бора, обогащенных изотопом ^{10}B , могут быть использованы в качестве материалов для твердотельных детекторов нейтронов. В настоящее время детекторы наполняются изотопом ^3He . При попадании в него нейтрона происходит реакция с образованием заряженных частиц — тритона и протона, которые регистрируются газовым счетчиком. Но ^3He — достаточно дорогой изотоп, его запасы в мире малы. Поэтому во многих нейтронных центрах, например, в институте

Лауэ—Ланжевена, сейчас возникает интерес к твердотельным детекторам на основе материалов, сильно поглощающих тепловые нейтроны [9]. Гадолиний может быть достаточно перспективным веществом для развития данного направления. Зависимость поглощения от длины волны, вероятно, может быть использована для создания энергодисперсионного детектора.

Кроме того, тонкие пленки гадолиния используются и в нейтронных поляризаторах, и учет процессов поглощения нейтронов необходим для точного расчета параметров таких устройств. В Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) были проведены эксперименты по определению длины когерентного рассеяния в Gd [10], но точность этих данных может быть повышена путем проведения одновременных измерений отражения и поглощения в структурах с гадолинием. Сильнопоглощающие вещества типа гадолиния необходимы и для реализации метода нейтронной рефлектометрии с регистрацией вторичного излучения [11].

Соответственно, актуальность исследований сильнопоглощающих систем предопределяется востребованностью результатов как для создания приборной базы для нейтронных рефлектометров, так и для развития методов анализа экспериментальных данных. Резонансное поглощение нейтронов, например, изотопами гадолиния, сопровождается генерацией вторичного излучения, детектирование которого открывает новые возможности в развитии методов нейтронной нанодиагностики.

Настоящая работа направлена на изучение процессов отражения и прохождения нейтронов в многослойных системах, содержащих слои из сильнопоглощающих веществ (природный гадолиний или карбид бора B_4C). Метод фазово-амплитудных функций адаптирован для расчета коэффициента прохождения нейтронов, что дает возможность сразу определить коэффициент поглощения и плотность вероятности обнаружения нейтронов на различных глубинах. Все расчеты можно проводить и в случае рассеяния поляризованных нейтронов магнитными наноструктурами. Для анализа различных ситуаций используют модельные численные эксперименты. Полученные результаты дадут возможность оптимально выбрать сильнопоглощающие системы для различных задач, как прикладных, так и научных.

ТЕОРИЯ

Метод фазово-амплитудных функций является подходом для решения широкого круга квантово-механических задач. В его основе лежит представление о так называемой фазовой функции $\alpha(r)$, которая имеет простой и наглядный

физический смысл [12]. При заданном центральном потенциале значение этой функции в некоторой точке r является фазой рассеяния на части потенциального барьера, заключенного в сфере радиуса r . Фаза рассеяния α на всем потенциальном барьере определяется как предел $\alpha = \lim_{r \rightarrow \infty} \alpha(r)$.

Фазовая функция удовлетворяет дифференциальному уравнению Риккати, которое называется фазовым уравнением. Фазовая функция характеризует эффект действия потенциала и равна нулю, если равен нулю потенциал.

Задача описания отражения нейтронов от металлических пленок представляет собой вариант одномерной задачи о взаимодействии частицы (нейтрона) с потенциальным барьером (ядерной структурой отражающего слоя). Волновое уравнение в этом случае имеет вид:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + [k^2 - V(x)] \psi(x) = 0. \quad (1.1)$$

Волновая функция представляется в виде суперпозиции падающей $A(x)$ и отраженной $B(x)$ волн:

$$\psi(x) = A(x)[\exp(ikx) + B(x)\exp(-ikx)]. \quad (1.2)$$

Подставляя это выражение в уравнение (1.2) и проведя преобразования [12], можно получить уравнение для амплитуды отраженной волны $B(x)$, имеющее форму фазового уравнения:

$$\frac{d}{dx} B(x) = -\frac{1}{2ik} V(x) \times [\exp(ikx) + B(x)\exp(-ikx)]^2. \quad (1.3)$$

Граничное условие $B(0) = 0$ соответствует отсутствию отраженной волны за потенциальным барьером.

Это уравнение не зависит от амплитуды прошедшей волны, поэтому в ряде задач коэффициент прохождения можно не рассчитывать, экономя вычислительные ресурсы. В отличие от исходного уравнения Шредингера фазовое уравнение является уравнением первого порядка, хотя и нелинейным. Оно не имеет аналитического решения для произвольной функции $V(x)$, но численно решается быстрее и проще, чем уравнение (1.1). В настоящей работе для решения уравнения (1.3) использовали неявный метод Рунге–Кутты второго порядка. В связи с тем, что функция $B(x)$ обладает свойствами фазовой функции из квантовой механики, но фактически описывает амплитуду отраженной волны, ее называют фазово-амплитудной функцией.

При непосредственном рассмотрении уравнения (1.3) предполагают нормальное падение волны на потенциальный барьер, т.е. поток нейтронов должен падать на пленку перпендикулярно ее

поверхности. На самом деле рефлектометрия имеет дело со скользящими углами падения. В этом случае в отражении от барьера участвует лишь нормальная составляющая волнового вектора. Тогда в уравнении (1.3) $k = 2\pi/\lambda \sin \theta$, где θ — угол падения, отсчитанный от поверхности пленки, λ — длина волны нейтронов. Вводя обозначение $k_0 = 2\pi/\lambda$, получим $k = k_0 \sin \theta$. В рефлектометрии также часто используют величину $q = 2k$, которая имеет смысл нормальной компоненты изменения волнового вектора при отражении. В дальнейшем будем использовать именно такую нотацию.

Потенциал взаимодействия $V(x)$ связан с плотностью длины рассеяния следующим соотношением [13]:

$$V(x) = 4\pi[\delta(x) + i\beta(x)]. \quad (1.4)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \text{Re}[N(x)b(x)], \\ \beta(x) &= \text{Im}[N(x)b(x)], \end{aligned} \quad (1.5)$$

где $b(x)$ — длина ядерного рассеяния нейтронов на глубине x , $N(x)$ — число частиц в единице объема на глубине x . Величина $\delta(x)$ описывает преломление и отражение нейтронов в веществе, $\beta(x)$ — поглощение. Их численные значения для различных материалов и длин волн могут быть найдены в справочных таблицах или на интернет-ресурсах [14], а также рассчитаны самостоятельно. Для большинства веществ $\beta(x) \approx 0$, и потенциал можно рассматривать как действительный. Но для сильнопоглощающих изотопов величина $\beta(x)$ становится существенной, а потенциал взаимодействия — комплексным. Поэтому в дальнейшем будем считать $V(x)$ только комплексной величиной.

При определении начального условия к уравнению (1.3) предполагали, что слева и справа от потенциального барьера находится вакуум. В случае рефлектометрии это соответствовало бы изолированной пленке. К сожалению, такие пленки слишком тонки, чтобы они могли существовать сами по себе. Их всегда синтезируют на подложках, очень толстых ($\sim 10^{-3}$ м) по сравнению с характерными толщинами пленок ($\sim 10^{-9}$ – 10^{-8} м), и их можно рассматривать как полубесконечную среду с одной стороны пленки. Это приводит к тому, что за исследуемой структурой пленки тоже возникает отраженная от подложки волна, и именно ее амплитуда должна быть взята в качестве граничного условия для уравнения (1.3).

Амплитуда отражения от поверхности среды описывается формулой Френеля [13]:

$$r_F(k) = \frac{k - \sqrt{k^2 - V(0)}}{k + \sqrt{k^2 - V(0)}}. \quad (1.6)$$

Тогда начальное условие в уравнении (1.3) для заданного k будет иметь вид $B(k, 0) = r_F(k)$, если отсчет координаты начинается от нуля.

Уравнение для амплитуды прошедшей волны выводится аналогично уравнению (1.3) и имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} A(x) = \\ = -\frac{1}{2ik} V(x) A(x) [\exp(ikx) + B(x) \exp(-ikx)]. \end{aligned} \quad (1.7)$$

В отличие от (1.3) это уравнение линейно, и можно записать формальное решение для произвольного вида функций $V(x)$ и $B(x)$ через неопределенный интеграл. Но численное решение методом Рунге–Кутты оказывается проще.

В отсутствие подложки граничное условие имеет простой вид: $A(0) = 1$. При ее наличии амплитуда прошедшей волны уменьшается на величину амплитуды многократно отраженной волны на границе раздела пленка–подложка. Граничное условие в этом случае выглядит следующим образом:

$$A(k, 0) = 1 - |B(k, 0)|^2. \quad (1.8)$$

Коэффициенты отражения и прохождения для всей пленки (значения, измеряемые в эксперименте) выражаются через значения функций A и B на поверхности пленки:

$$R(k) = |B(k, x_N)|^2, \quad T(k) = |A(k, x_N)|. \quad (1.9)$$

Зная вид функций $A(k, x)$ и $B(k, x)$, можно восстановить волновую функцию в зависимости от глубины и волнового числа, используя соотношение (1.2). Это дает возможность рассчитать плотность вероятности обнаружения нейтрона на любой глубине и решать иные квантово-механические задачи. Таким образом, метод фазово-амплитудных функций очень удобен для анализа процессов распространения нейтронов в конденсированных средах. Простота используемых уравнений обеспечивает высокую скорость и точность расчетов. В среднем расчет происходит в два–три раза быстрее, чем при использовании других методов: алгоритма Парратта [15], формализма оптических матриц [16], рекуррентных соотношений, предложенных В.К. Игнатовичем [17].

В отличие от ядерного рассеяния нейтронов взаимодействие поляризованных нейтронов с магнитными моментами атомов является более сложной задачей многоканального рассеяния. Возникают два канала рассеяния — для нейтронов со спином “вверх” и для нейтронов со спином “вниз” (направления выбраны условно). Для

упрощения дальнейших выкладок введем обозначения: канал нейтронов со спином “вверх” обозначим знаком “+” (плюс); канал нейтронов со спином “вниз” знаком “–” (минус). Кроме того, имеет место перемешивание каналов — нейтроны могут изменить направление спина в момент рассеяния на образце.

В результате получим четыре, различных в общем случае, коэффициента отражения: два основных, без изменения состояния (“++” и “--”), и два с изменением состояния (“+-” и “-+”). Из-за наличия взаимодействия каналов невозможно получить независимые уравнения для каждого коэффициента отражения. Фазовое уравнение принимает матричный вид, хотя схема его вывода остается аналогичной [12, 18, 19]:

$$\frac{d}{dx} \mathbf{B} = (\mathbf{E}^+ + \mathbf{B}\mathbf{E}^-) \mathbf{V} (\mathbf{E}^+ + \mathbf{B}\mathbf{E}^-). \quad (1.10)$$

Здесь $\mathbf{B}$ — матрица коэффициентов отражения:

$$\mathbf{B} \equiv \begin{pmatrix} B_{++}(x, k) & B_{+-}(x, k) \\ B_{-+}(x, k) & B_{--}(x, k) \end{pmatrix}, \quad (1.11)$$

каждый элемент матрицы является коэффициентом отражения в определенном канале рассеяния и представляет собой функцию глубины x и волнового числа k .

Матрица $\mathbf{V}$ описывает потенциал взаимодействия в каждом канале:

$$\mathbf{V} \equiv \begin{pmatrix} V_{++}(x) & V_{+-}(x) \\ V_{-+}(x) & V_{--}(x) \end{pmatrix}. \quad (1.12)$$

Чаще всего потенциал взаимодействия является функцией только глубины. Но для некоторых веществ, ядра которых резонансно взаимодействуют с тепловыми нейтронами, может возникнуть зависимость потенциала от длины волны и, следовательно, от волнового числа. Примером такого вещества является гадолиний.

Матрицы $\mathbf{E}^+$ и $\mathbf{E}^-$ связаны с падающей и отраженной волнами соответственно:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^+ &\equiv \begin{pmatrix} \frac{\exp(ikx)}{\sqrt{-2ik}} & 0 \\ 0 & \frac{\exp(ikx)}{\sqrt{-2ik}} \end{pmatrix}, \\ \mathbf{E}^- &\equiv \begin{pmatrix} \frac{\exp(-ikx)}{\sqrt{-2ik}} & 0 \\ 0 & \frac{\exp(-ikx)}{\sqrt{-2ik}} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Все произведения в уравнении (1.10) являются матричными и в общем случае некоммутативны.

По аналогии с (1.5) введем обозначения для описания ядерного рассеяния:

$$\begin{aligned}\delta_n(x) &= \operatorname{Re}[N(x)b_n(x)], \\ \beta_n(x) &= \operatorname{Im}[N(x)b_n(x)],\end{aligned}\quad (1.14)$$

где $b_n(x)$ — длина ядерного рассеяния нейтронов на глубине x , $N(x)$ — число частиц в единице объема на глубине x . Величина $\delta_n(x)$ описывает преломление и отражение нейтронов в веществе, $\beta_n(x)$ — поглощение.

Для магнитного рассеяния:

$$\delta_m(x) = \mu(x)N(x)b_m(x), \quad \beta_m(x) = 0, \quad (1.15)$$

где $b_m(x)$ — длина магнитного рассеяния нейтронов, $\mu(x)$ — магнитный момент частиц на глубине x в магнетонах Бора. Мнимая часть длины рассеяния отсутствует, поскольку взаимодействие с магнитной подсистемой не приводит к поглощению нейтронов. Если в системе имеется некий эффективный канал убывания нейтронов вследствие магнитного рассеяния, то $\beta_m(x) \neq 0$. Это редкие случаи, поэтому в дальнейших выкладках этот вариант не рассматривается. Но при необходимости $\beta_m(x)$ может быть учтена в потенциале взаимодействия.

Тогда элементы матрицы потенциала V могут быть представлены следующим образом [13]:

$$\begin{aligned}V_{++}(x) &= 4\pi[\delta_n(x) + \delta_m(x)\cos\alpha + i\beta_n(x)], \\ V_{--}(x) &= 4\pi[\delta_n(x) - \delta_m(x)\cos\alpha + i\beta_n(x)], \\ V_{+-}(x) &= V_{-+}(x) = 4\pi\delta_m(x)\sin\alpha.\end{aligned}\quad (1.16)$$

Здесь введена величина α — угол между направлением магнитного момента падающих нейтронов и направлением магнитного момента частиц образца. Если в образце не ферромагнитное упорядочение, то α различен в разных слоях. В геликоидальных системах с плавным поворотом магнитного момента угол является функцией глубины $\alpha(x)$. В случае несимметричного взаимодействия каналов рассеяния $V_{+-}(x) \neq V_{-+}(x)$, но в рефлектометрии поляризованных нейтронов такие задачи не рассматривают.

Матричное уравнение (1.10) может быть представлено и в виде системы из четырех связанных дифференциальных уравнений для каждого коэффициента отражения. Такая система является весьма громоздкой для записи и неудобной для численного решения, хотя может быть полезна для теоретического анализа частных случаев при определенных значениях и соотношениях между элементами потенциала. Например, используя систему, легко показать, что, если $V_{+-}(x) = V_{-+}(x)$, то и $B_{+-}(x) = B_{-+}(x)$. Но для расчетных задач предпочтительнее более компактная матричная форма.

Коэффициент поглощения нейтронов может быть рассчитан исходя из закона сохранения чис-

ла частиц. Нейтроны первичного пучка могут быть отражены от пленки, пройти сквозь нее или быть поглощенными в объеме пленки. Рассматривая общий случай поляризованных нейтронов и нормируя интенсивность первичного пучка на единицу, получим расчетные формулы для каналов:

$$\begin{aligned}a_+(k) &= 1 - R_{++}(k) - R_{+-}(k) - T_{++}(k) - T_{+-}(k), \\ a_-(k) &= 1 - R_{--}(k) - R_{-+}(k) - T_{--}(k) - T_{-+}(k).\end{aligned}\quad (1.17)$$

В случае неполяризованных нейтронов формула несколько упрощается:

$$a(k) = 1 - R(k) - T(k). \quad (1.18)$$

МОДЕЛЬНЫЕ ЧИСЛЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Рассмотрим образец типа резонатора: $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Ta}(100 \text{ \AA})/\text{V}(250 \text{ \AA})/^{10}\text{B}_4\text{C}(25 \text{ \AA})/\text{V}(250 \text{ \AA})/\text{Ta}(10 \text{ \AA})$. Тантал выполняет роль сильноотражающих обкладок, которые формируют потенциальную яму. Ванадий имеет очень малую по модулю отрицательную плотность длины рассеяния нейтронов и хорошо подходит для заполнения внутреннего пространства ямы. Карбид бора, обогащенный изотопом ^{10}B , является сильнопоглощающим слоем внутри потенциальной ямы, его мнимая часть плотности длины рассеяния $\beta = 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, тогда как для большинства веществ она на два-три порядка меньше. В резонаторе (в потенциальной яме) возникает стоячая нейтронная волна, что приводит к уменьшению интенсивности отражения (грубо это можно объяснить тем, что часть нейтронов захватывается потенциальной ямой и поглощается в расположенном там слое $^{10}\text{B}_4\text{C}$). Подробно процессы возникновения стоячих нейтронных волн и явления, порождаемые ими, рассмотрены в [20]. На рис. 1 приведена область полного внешнего отражения для указанного выше образца. Хорошо виден резонансный минимум. Длина волны $\lambda \approx 0.75 \text{ \AA}$ соответствует критическому значению изменения волнового вектора, при меньших длинах волн наблюдается значительное проникновение нейтронов в образец и спад интенсивности отражения.

Сильнопоглощающий слой (в рассматриваемом примере $^{10}\text{B}_4\text{C}$) делает резонансный провал более выраженным. Если известна ширина потенциальной ямы (слоя V), то из анализа формы провала можно определить плотность длины рассеяния $^{10}\text{B}_4\text{C}$ путем уточнения параметров по алгоритму Левенберга—Марквардта.

Если использовать в качестве поглощающего слоя гадолиний, ядра изотопов которого резонансно взаимодействуют с тепловыми нейтронами, то можно еще больше увеличить глубину про-

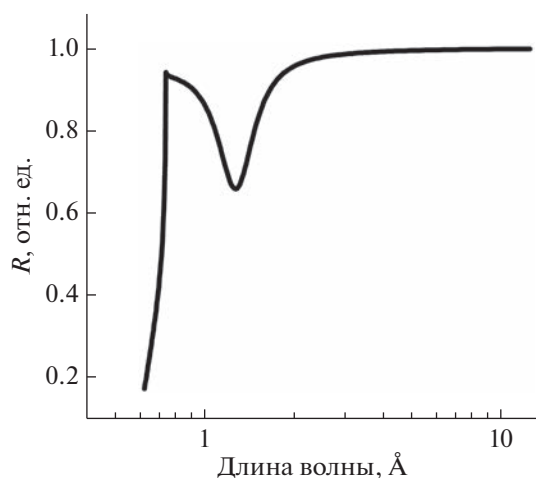


Рис. 1. Резонансный минимум в области полного внешнего отражения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}(100 \text{ Å})/\text{V}(250 \text{ Å})/^{10}\text{B}_4\text{C}(25 \text{ Å})/\text{V}(250 \text{ Å})/\text{Ta}(100 \text{ Å})$.

вала. Кроме того, его положение и форма зависят от угла падения, что показано на рис. 2. Тем не менее поглощающий слой изменяет свойства резонатора, поэтому в общем случае возможно и уменьшение интенсивности сигнала.

Приведенный расчет (и все последующие) соответствует времяпролетному рефлектометру и углу падения 1 мрад. Определить непосредственно плотность длины рассеяния Gd в этом случае нельзя, поскольку она зависит от энергии нейтронов [21]. Но, также применяя алгоритм Левенберга–Марквардта, можно определить энергетические характеристики резонансов Gd, а затем рассчитать плотность длины рассеяния как функцию энергии нейтронов, используя формулу Брейта–Вигнера. При больших длинах волн мнимая часть плотности длины рассеяния Gd почти постоянна, $\beta \approx 3 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$, что даже больше, чем у $^{10}\text{B}_4\text{C}$.

Возникающую в резонаторе стоячую волну можно визуализировать, если, используя приведенные выше алгоритмы, рассчитать волновую функцию нейтронов и построить квадрат модуля этой функции (рис. 3). На рисунке также приведена проекция поверхности в виде карты в оттенках серого.

Математический смысл поверхности, изображенной на рис. 3, — плотность вероятности обнаружить нейтрон с определенной энергией на некоторой глубине в образце. Перепад высот примерно по средней линии — поглощающий слой Gd, который уменьшает количество нейтронов за ним. “Долина”-минимум является узлом стоячей волны. Энергия, при которой узел “входит” в область потенциальной ямы, соответствует минимуму отражения. На рис. 4 показано поведение

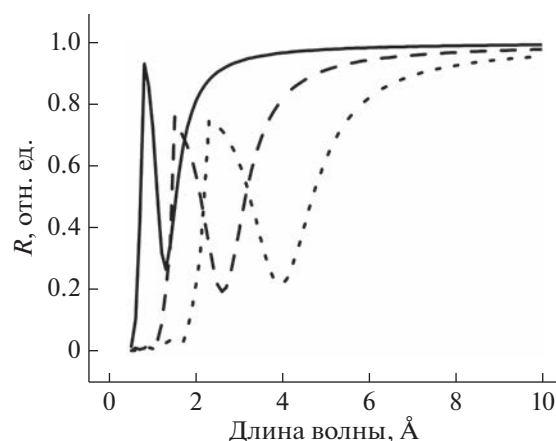


Рис. 2. Резонансные минимумы в области полного внешнего отражения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}(100 \text{ Å})/\text{V}(250 \text{ Å})/\text{Gd}(25 \text{ Å})/\text{V}(250 \text{ Å})/\text{Ta}(100 \text{ Å})$ при углах падения 1 мрад (сплошная линия), 2 мрад (штриховая линия) и 3 мрад (пунктирная линия).

коэффициентов прохождения и поглощения образца вблизи минимума.

Видно, что коэффициент прохождения очень мал, и поведение коэффициента отражения полностью определяется коэффициентом поглощения. Следовательно, измерив рефлектометрическую кривую в данной области, что является более простым экспериментом, получим полную информацию о поглощении.

Если сделать потенциальную яму достаточно широкой, то в ней может оказаться несколько узлов стоячей волны. Тогда в области полного внешнего отражения окажется столько же минимумов. На рис. 5 показано отражение для системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}(100 \text{ Å})/\text{V}(1000 \text{ Å})/\text{Gd}(25 \text{ Å})/\text{V}(1000 \text{ Å})/$

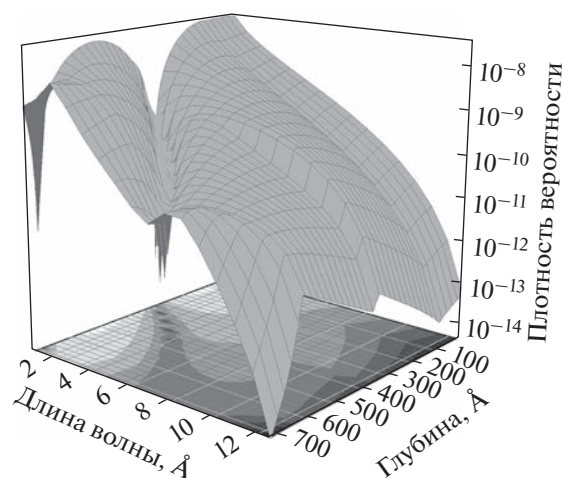


Рис. 3. Плотность вероятности обнаружить нейтрон в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}(100 \text{ Å})/\text{V}(250 \text{ Å})/\text{Gd}(25 \text{ Å})/\text{V}(250 \text{ Å})/\text{Ta}(100 \text{ Å})$. На проекции более темные цвета соответствуют меньшим значениям.

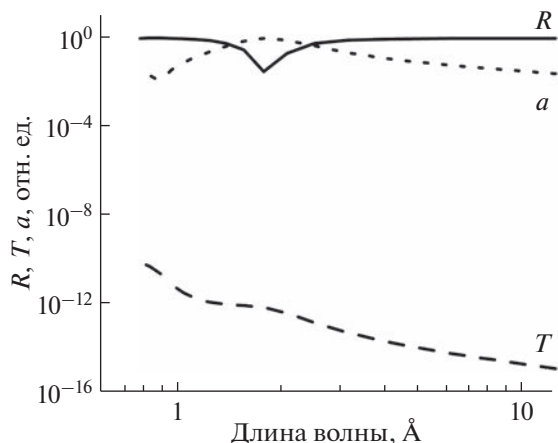


Рис. 4. Коэффициенты отражения R , прохождения T и поглощения a в области полного внешнего отражения.

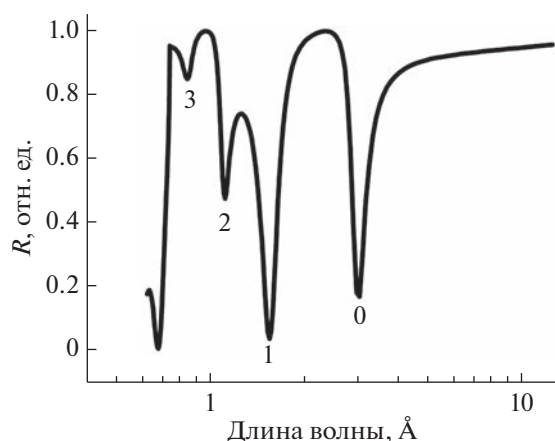


Рис. 5. Коэффициент отражения для системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}(100 \text{ Å})/\text{V}(1000 \text{ Å})/\text{Gd}(25 \text{ Å})/\text{V}(1000 \text{ Å})/\text{Ta}(100 \text{ Å})$ с большим количеством резонансных минимумов. Цифрами отмечены порядки резонансов.

$\text{Ta}(100 \text{ Å})$, в которой возникают четыре минимума, их порядки указаны на рисунке цифрами.

Такая сложная картина полного внешнего отражения позволяет с большей точностью определить энергетические характеристики резонансов гадолиния или плотности длины рассеяния карбида бора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено теоретическое исследование особенностей распространения нейтронов в многослойных системах с сильнопоглощающими слоями (гадолиний или карбид бора). Предложен подход для расчета коэффициентов отражения, прохождения и поглощения, в том числе и поляризованных нейтронов, основанный

на использовании метода фазово-амплитудных функций. Скорость расчетов при использовании данного подхода примерно в два раза выше для неполяризованных нейтронов и в три раза выше в случае поляризованных по сравнению с другими известными методами. Показано, что анализ минимумов в области полного внешнего отражения позволяет определить плотность длины рассеяния сильнопоглощающих изотопов и ее зависимость от энергии нейтронов. Написаны программы для ЭВМ, реализующие предложенные алгоритмы, они апробированы на модельных численных экспериментах. Наличие глубоких узких минимумов в области полного внешнего отражения дает возможность применять такие многослойные системы для реализации селективного поглощения низкоэнергетических нейтронов. Визуализация стоячей волны позволяет подбирать оптимальные для поставленной задачи ширину потенциальной ямы, положение и толщину сильнопоглощающего слоя. Это может быть полезно при расчете реальных устройств — твердотельных детекторов и нейтронных устройств. Все полученные теоретические результаты могут быть проверены экспериментально.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема “Спин” 22021000036-3) и в рамках Соглашения № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0021) в части проведения нейтронографических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pleshanov N.K., Peskov B.G., Pusenkov V.M. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2006. V. 560. P. 464. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.12.243>
2. Frank A.I., Bodnarchuk V.I., Geltenbort P. et al. // Phys. At. Nucl. 2003. V. 66. № 10. P. 1831. <https://doi.org/10.1134/1.1619495>
3. Франк И.М. // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 11. С. 109.
4. Gurevich A.I., Lomonosov V.V. // Phys. At. Nucl. 1997. V. 60. P. 510.
5. Majkrzak C.F., Berk N.F. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 15. P. 10827. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.10827>
6. De Haan V.O., Van Well A.A., Sacks P.E. et al. // Physica B. 1996. V. 221. P. 524. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(95\)00975-2](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00975-2)
7. Nikova E.S., Salamatov Yu.A., Kravtsov E.A. et al. // Superlatt. Microstruct. 2017. V. 109. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.05.013>
8. Никова Е.С., Саламатов Ю.А., Кравцов Е.А. и др. // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120.

- C. 913.
<https://doi.org/10.1134/S0015323019090109>
9. *Piscitelli F., Khaplanov A., Devishvili A. et al.* // Proc. Math. Phys. Eng. Sci. 2016. V. 472. P. 20150711.
<https://doi.org/10.1098/rspa.2015.0711>
 10. *Франк А.И., Боднарчук В.И., Кулин Г.В. и др.* О длине когерентного рассеяния естественного гадолиния. Дубна: Препринты ОИЯИ. 2002. РЗ-2002-288. 12 с.
 11. *Жакетов В.Д., Храмко К., Петренко А.В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 10.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021060170>
 12. *Бабилов В.В.* Метод фазовых функций в квантовой механике. М.: Наука, 1976. 288 с.
 13. *Lekner J.* Theory of Reflection of Electromagnetic and Particle Waves. Dordrecht: Springer Science+Business Media, 1987. 281 p.
 14. Neutron Activation and Scattering Calculator.
<https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/>
 15. *Parratt L.G.* // Phys Rev. 1954. V. 95. № 2. P. 359.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
 16. *Abeles F.* // Annales de Physique. 1950. V. 12. № 5. P. 596.
<https://doi.org/10.1051/anphys/195012050596>
 17. *Игнатович В.К.* Нейтронная оптика. М.: Физматлит, 2006. 336 с.
 18. *Calogero F.* Variable Phase Approach to Potential Scattering. N.Y.: Academic Press Inc., 1967. 243 p.
 19. *Саламатов Ю.А., Кравцов Е.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 5. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021050174>
 20. *Никитенко Ю.В.* // ЭЧАЯ. 2009. Т. 40. № 6. С. 1682.
 21. *Mughabghab S.F., Divadeenam M., Holden N.E.* Neutron Resonance Parameters and Thermal Cross Sections. N.Y.: Brookhaven National Laboratory, 1981. 826 p.

Theoretical Study of Neutron Reflection from Thin Films and Layered Nanostructures Containing Highly Absorbing Gadolinium and Boron Isotopes

Yu. A. Salamatov^{1, *}, E. A. Kravtsov^{1, **}

¹*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch RAS, Ekaterinburg, 620137 Russia*

**e-mail: salamatov@imp.uran.ru*

***e-mail: kravtsov@imp.uran.ru*

The application of the method of phase-amplitude functions to the calculation of neutron propagation processes in layered media containing highly absorbing elements is described. This method allows us to simultaneously calculate the reflection, transmission and absorption coefficients of neutrons. It requires less computing resources than the other algorithms. A generalization of the method to matrix equations used in polarized neutron reflectometry is also presented. Examples of calculations of various characteristics of neutron propagation for layered resonator-type systems with a potential well are given.

Keywords: neutron reflectometry, neutron absorption, neutron scattering length density, resonant interaction, neutron detectors, phase problem, planar nanostructures, superlattice, interaction potential, nonlinear differential equation, Runge–Kutta method, Levenberg–Marquardt algorithm, polarized neutron reflectometry, nonlinear matrix equation.

УДК 538.9:621

ДЕТЕКТОР ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ ТИПА ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНАЯ РЕЗИСТИВНАЯ КАМЕРА НА ОСНОВЕ КОНВЕРТЕРА В-10

© 2023 г. М. О. Петрова^{a, b, *}, А. А. Богдзель^a, В. И. Боднарчук^{a, b, d}, О. Даулбаев^{a, c}, В. М. Милков^a, А. К. Курилкин^a, К. В. Булатов^a, А. В. Дмитриев^a, В. А. Бабкин^a

^aОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^bГосударственный университет “Дубна”, Дубна, 141980 Россия

^cИнститут ядерной физики, Алматы, 050032 Казахстан

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

*e-mail: mbelova@jinr.ru

Поступила в редакцию 18.09.2022 г.

После доработки 24.12.2022 г.

Принята к публикации 24.12.2022 г.

Нейтроннографические методы исследования конденсированных сред позволяют получать информацию о внутренней структуре и динамике изучаемого объекта. Создание новых высокопоточных источников нейтронов для изучения перспективных материалов и различных биологических систем предъявляют особые требования к рабочим параметрам детекторных систем. Новые поколения позиционно-чувствительных детекторов тепловых нейтронов должны иметь рекордные характеристики по пространственному и временному разрешению при высокой эффективности регистрации. В рамках поиска новых решений для реализации детекторных систем станций нейтронного рассеяния в работе обсуждается возможность применения и предполагаемые рабочие характеристики ^{10}B -ППРК для регистрации тепловых нейтронов.

Ключевые слова: позиционно-чувствительные детекторы тепловых нейтронов, магнетронное напыление тонких пленок B_4C , плоскопараллельная резистивная камера, газовые детекторы, альтернативы ^3He .

DOI: 10.31857/S1028096023080113, EDN: OVLICK

ВВЕДЕНИЕ

Нейтронное излучение широко применяется для исследования конденсированных сред в силу своей высокой проникающей способности, наличию магнитного момента и различию амплитуд рассеяния нейтрона на ядрах разных элементов и изотопов. Одной из основных частей любой нейтроннографической исследовательской установки является детекторная система. Наиболее применяемыми детекторами тепловых нейтронов в экспериментальных установках современных исследовательских центров являются сцинтилляционные детекторы на основе конвертера ^6Li в составе ND-экранов или стекол [1–3] и проволочные газонаполненные камеры на основе ^3He [4, 5].

Большая часть экспериментальных установок используют детекторы с конвертером в виде газа ^3He под давлением 5–15 атм [6–9]. Высокое рабочее давление многопроволочной пропорциональной камеры (МППК) не позволяет эксплуатировать детекторы с тонким входным окном (менее единиц миллиметра), что в силу зависимости сечения неупругого взаимодействия как $1/v$ приво-

дит к значительному ослаблению потока и снижению эффективности регистрации холодной части спектра нейтронов.

Одним из перспективных типов детекторов, появившихся в 80-х годах прошлого столетия [10], плоскопараллельные резистивные камеры (ППРК) нашли широкое применение в физике высоких энергий благодаря своим рабочим характеристикам и возможности создания детекторов большой площади ($>100\text{ м}^2$) [11–15]. Современные методы создания пленок позволяют наносить тонкие слои конвертера на поверхности электродов [16–18] и применять ППРК для регистрации нейтронов. Временное разрешение МППК составляет десятки наносекунд [19], а у ППРК сотни пикосекунд [20], что позволит использовать детектор тепловых нейтронов на основе ППРК на нейтронных источниках нового поколения с плотностями потоков тепловых и холодных нейтронов, превышающими существующие значения потоков на эксплуатируемых источниках на порядок и более.

Качество полученных данных экспериментов по дифракции и отражению нейтронного излучения зависит от пространственного, временного

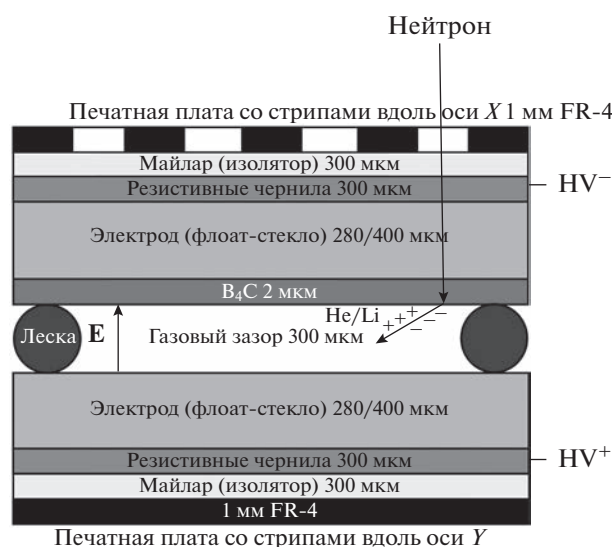
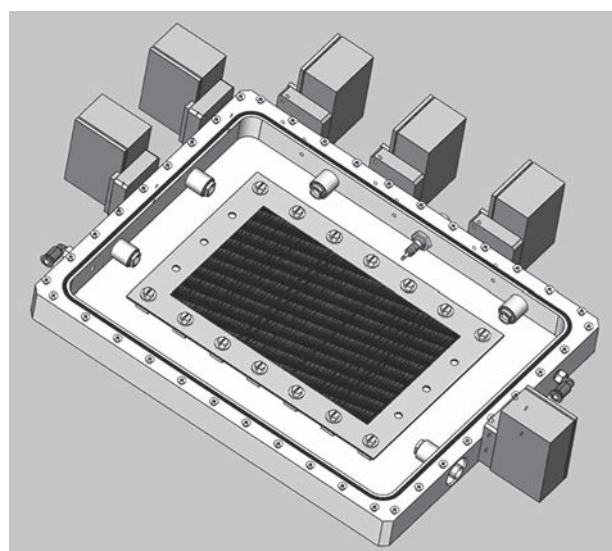


Рис. 1. ППК для регистрации тепловых нейтронов.

разрешения и эффективности регистрации детектора, используемого в экспериментальной установке. Это вызывает постоянное развитие детекторных технологий в направлении улучшения пространственного, временного разрешения детекторов и увеличения площади регистрирующей поверхности для охвата как можно большего телесного угла.

Применение ^{10}B -ППК для регистрации холодных и тепловых нейтронов позволит улучшить, по сравнению с ^3He МППК, пространственное разрешение до долей миллиметра [21], временное разрешение до сотен пикосекунд, а возможность создания многослойной структуры может обеспечить эффективность регистрации холодных нейтронов до 60% [22].

ТОПОЛОГИЯ И ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ ДЕТЕКТОРА

Создаваемый детектор представляет собой плоскопараллельную резистивную камеру с тонкой пленкой-конвертером из карбида бора, нанесенной магнетронным распылением постоянного тока на подложку из терополированного стекла (рис. 1).

Топология детектора включает в себя: два электрода, изготовленных из терополированного стекла; резистивные чернила на внешней части электродов; тонкую пленку конвертера, обогащенную изотопом ^{10}B на >95%; печатные платы со считывающими стрипами; изолятор, разделяющий проводящую краску под высоким напряжением и считывающую плату; спэйсер — монофилamentная леска, обеспечивающая постоянность зазора между электродами.

Создаваемая ^{10}B -ППК содержит рабочий газовый объем, образованный резистивными электродами, изготовленными из терополированного стекла, с объемным сопротивлением $10^{10} - 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, обеспечивающие равномерность газового промежутка и электрического поля в рабочем объеме. Размеры электродов составляют $75 \times 150 \text{ мм}^2$. На катоде, во всю площадь электрода, располагается конвертер толщиной 2 мкм. Для обеспечения электростатического поля, достаточного для развития электронной лавины, электроды с внешней стороны, относительно газового промежутка, покрываются проводящей краской, на которую подается требуемое напряжение. Такой слой является прозрачным для наведения сигнала на считывающие стрипы.

Продукты реакции конверсии, выходя из пленки в газовый зазор, рождают кластеры (электронно-ионные пары $e-I$) первичной ионизации. Под действием приложенного поля электроны и ионы начинают двигаться и ускоряться, испытывая упругие и неупругие соударения с молекулами газовой смеси. Каждый первичный кластер вызывает рождение лавины, если движется в достаточно сильном электрическом поле. Но на рождение и развитие лавины влияет не только электрическое поле и ширина зазора, но и состав газовой смеси, которая определяет первый ионизационный потенциал, радиационную длину, количество кластеров первичной ионизации и эффективные коэффициенты Таунсенда.

Однако на амплитуду сигнала влияют не только характеристики газового разряда, но также импеданс считывающих электродов, а значит их геометрические параметры и используемый материал.

Согласно теореме Шокли—Рамо заряд Q , движущийся между обкладками конденсатора со скоростью v , перпендикулярный плоскостям об-

кладок, наводит в его внешней цепи, не обладающей ни индуктивностью, ни активным сопротивлением, прямоугольный импульс электрического тока I [23]:

$$I = \frac{Qv}{d}, \quad (1)$$

где d — расстояние между обкладками конденсатора (рис. 2).

Формула (1) характеризует ток переноса заряда частицы на одной из обкладок конденсатора, который при наличии сопротивления, распределяется между током обратного смещения конденсатора и током внешней цепи:

$$I = I_{\text{осм}} + I_{\text{ц}}, \quad (2)$$

где $I_{\text{осм}}$ — ток обратного смещения, обусловленный возникновением не статичного электрического поля при движении заряда, равный:

$$I_{\text{осм}} = \frac{\varepsilon S}{4\pi} \frac{dE}{dt} = C \frac{dU}{dt}, \quad (3)$$

$$U = I_{\text{ц}} R_{\text{ц}}, \quad (4)$$

Подставляя выражения (3) и (4) в (1), получим:

$$R_{\text{ц}} C \frac{dI}{dt} + I = \frac{Qv}{d}, \quad (5)$$

что представляет собой обобщенный закон Кирхгофа.

Если скорость частицы постоянна во времени, то решение этого уравнения примет вид:

$$I(t) = \frac{Qv}{d} \left(1 - e^{-\frac{t}{R_{\text{ц}} C}} \right). \quad (6)$$

Для достижения необходимой регистрации амплитуды сигнала и высокой скорости рассасывания заряда в газовом зазоре прикладывается напряжение, которое обеспечивает работу в лавинном режиме. В силу того, что скорость дрейфа электронов значительно превышает ионную, то логично расположить слой конвертера на катоде. Тогда электроны первичной ионизации будут иметь наибольший путь для рождения лавин, что повысит эффективность регистрации.

Развитие электронной лавины становится возможным, когда электрон первичной ионизации ускоряется до энергий, необходимых для ударной ионизации атомов газа, и возникновения еще одной электронно-ионной пары. Процесс многократно повторяется до тех пор, пока электронное облако не коснется анода.

Равномерность электрического поля в газовом зазоре будет обеспечиваться однородностью нанесения проводящей краски, отсутствием отклонений в толщине стекол-электродов в силу специфики их производства и постоянством ширины газового зазора вдоль всей длины детектора. Поверхностное сопротивление проводящей слоя должно быть на уровне 5–20 МОм/кВ для обеспе-

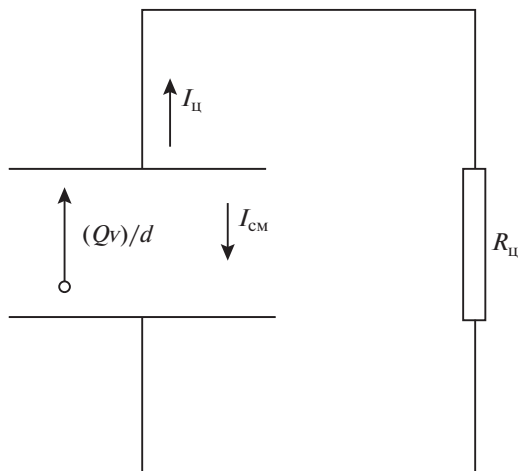
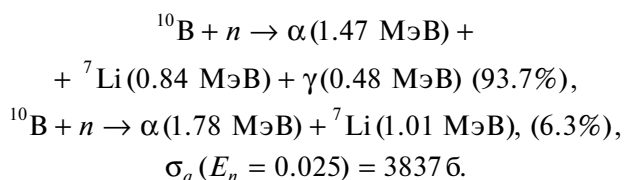


Рис. 2. Схематическое изображение электрической цепи детектора.

чения наведения сигнала на считывающие стрипы без значительных потерь.

ОЖИДАЕМЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРА

Продукты реакции конверсии нейтронов ядрами ^{10}B являются:



На рис. 3 показана, рассчитанная в программе моделирования Монте-Карло, зависимость эф-

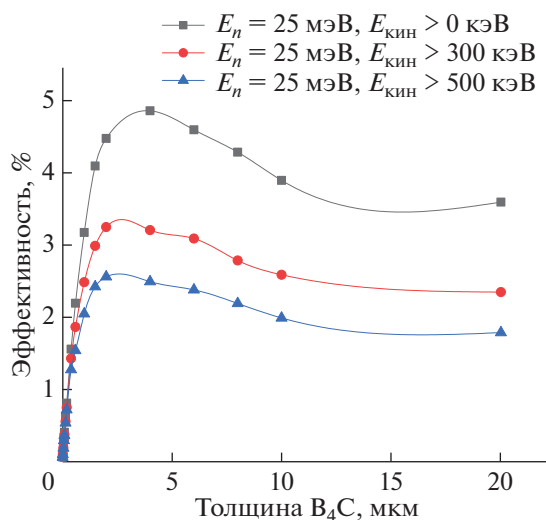


Рис. 3. Зависимость эффективности обнаружения в газовом зазоре как функция толщины конвертера.

Таблица 1. Пробеги продуктов реакции конверсии в карбиде бора

Частица	Характеристики	
	Энергия, МэВ	Пробег в B_4C , мкм
4He	1.47	3.34 ± 0.08
4He	1.78	4.13 ± 0.08
7Li	0.84	1.69 ± 0.08
7Li	1.02	1.90 ± 0.08

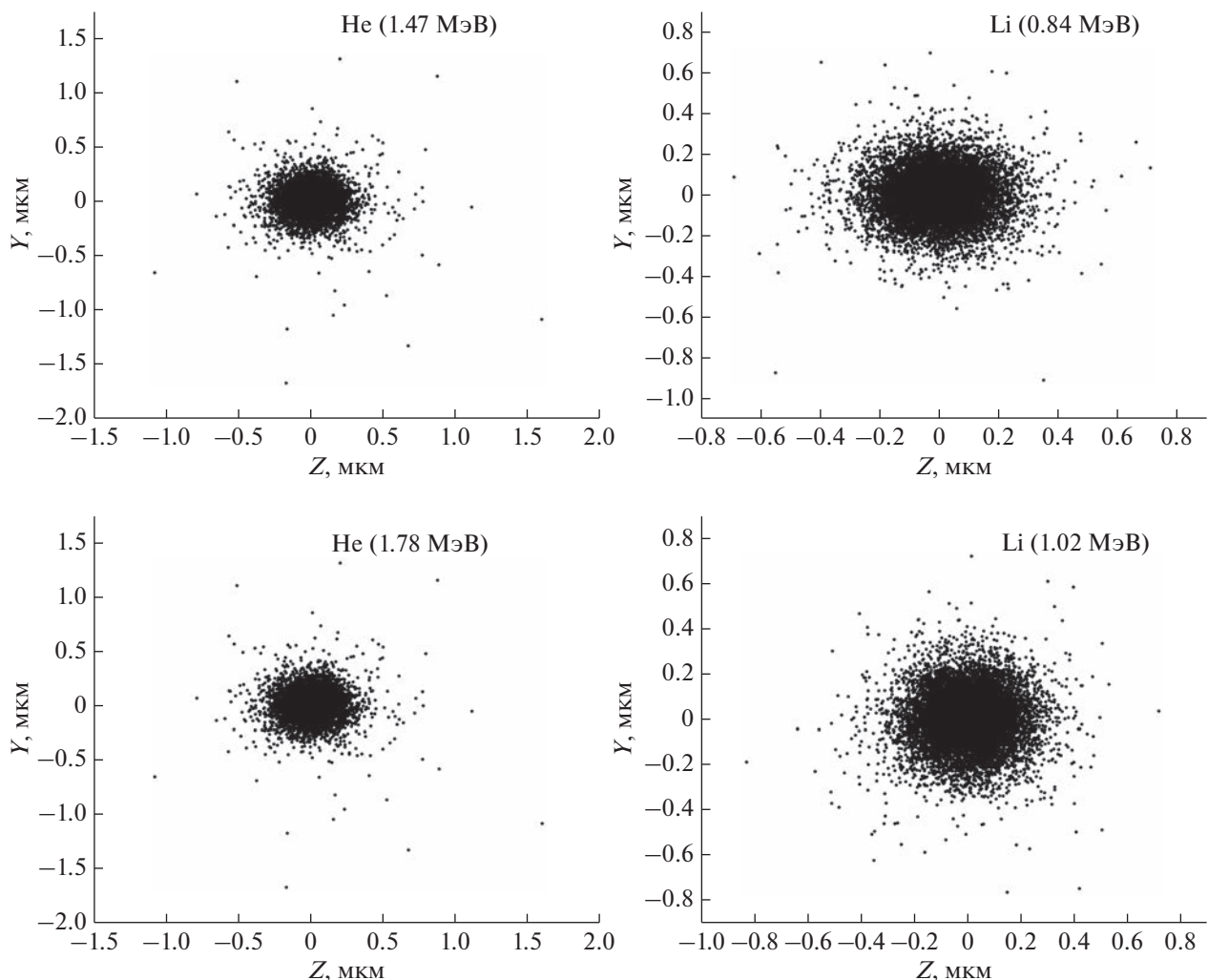
фективности регистрации от толщины слоя конвертера.

Видно, что наибольшей эффективностью регистрации при пороге обнаружения неравно нулю будут обладать пленки карбида бора толщиной 1.5–2 мкм. Корреляция эффективности ре-

гистрации объясняется пробегами продуктов реакции конверсии в B_4C , рассчитанными в программном пакете SRIM и представленными в табл. 1.

Максимальный выход продуктов реакции конверсии соответствует углам 0° и 180° в СЦМ, поэтому наибольшую погрешность в определение позиции влета нейтрона будет вносить рассеяние продуктов реакции при прохождении пленки конвертера. При прохождении пленки карбида бора толщиной 2 мкм радиальное отклонение продуктов реакции конверсии, рассчитанное в SRIM, не превышает 2 мкм (рис. 4), что является пренебрежимо малой погрешностью в определении позиции нейтрона.

Для экспериментального исследования зависимости эффективности конверсии, как функции толщины конвертера, методом магнетронного распыления постоянного тока было выполнено напыление пленок карбида бора с толщиной 0.5, 1 и 2 мкм на стеклянные подложки и проведе-

**Рис. 4.** Рассеяния продуктов реакции конверсии при прохождении 2 мкм B_4C .

ны соответствующие измерения. Помимо этого, планируется изучение зависимости эффективности конверсии и степени рассеяния нейтронного пучка в зависимости от количества пленок конвертера.

Система сбора и накопления данных всегда предполагает наличие порога, ниже которого сигнал не записывается как событие. Чем тоньше будет слой конвертера, тем меньше будет ПШПВ (ширина пика на половине высоты) и сдвиг в область меньших энергий испытает энергетический спектр продуктов реакции конверсии после их выхода из пленки. Это значит, что можно будет установить высокий порог, снижающий количество ложных срабатываний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плоскопараллельные резистивные камеры нашли широкое применение в физике высоких энергий благодаря возможности создания детекторов большой площади с пикосекундным временным разрешением. Применение резистивных камер для регистрации нейтронов началось в 1990-е [24] и развивается до сих пор. Относительно малая эффективность регистрации (<5% для $\lambda = 1.8 \text{ \AA}$) существующих прототипов с одиночной пленкой $^{10}\text{B}_4\text{C}$ [25–27] вызывает необходимость в создании многозачерных ППРК с нанесенными на плавающие электроды пленки-конвертеры для достижения эффективности сравнимой с ^3He пропорциональными камерами.

Импульсный характер работы реактора ИБР-2 позволяет реализовывать TOF-методику при проведении нейтронографических экспериментов, поэтому высокое временное разрешение детектора тепловых нейтронов на основе ^{10}B -ППРК позволит улучшить информативность картины рассеяния.

БЛАГОДАРНОСТИ

Статья подготовлена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0021).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rofors E., Mauritzson N., Perrey H. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2021. V. 999. P. 165170. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165170>
2. *Ishikawa A., Watanabe K., Yamazaki A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2022. V. 1025. P. 166074. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.166074>

3. *Nakamura T., Katagiri M., Toh K. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2014. V. 741. P. 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.12.043>
4. *McPheeters M., McKinny K., Yokie E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2022. V. 1040. P. 167156. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.167156>
5. *Bedogni R., Gómez-Ros J.M., Lega A., Menzio L., Moraleda M., Pola A., Pietropaolo A., Ferrante Vero L.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2020. V. 983. P. 164595. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164595>
6. *Nakamura T., Tanaka H., Yamagishi H., Soyama K., Aizawa K., Ochi A., Tanimori T.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2007. V. 573. Iss. 1–2. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.10.238>
7. *Bogdzel A.A., Kruglova V.V., Milkov V.M., Panteleev Ts.Ts., Churakov A.V.* // Physics of Atomic Nuclei. 2018. V. 81. № 10. P. 1465. <https://doi.org/10.1134/S1063778818100022>
8. *Кашук А.П., Левицкая О.В.* // ЖТФ. 2020. Т. 90. Вып. 4. С. 84. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.04.49074.84-19>
9. *Андреев В.А., Ганжа Г.А., Иванов Е.А. и др.* // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 5. С. 964.
10. *Santonico R., Cardarelli R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1981. V. 187. P. 377.
11. *Lippmann C.* // Detector Physics of Resistive Plate Chambers, Dr. Dissertation, Europaischen Kernforschungszentrum, "European Organization for Nuclear Research (CERN). Frankfurt am Main. 2003. 179 p.
12. *Babkin V., Baskov V., Burdyko A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2022. V. 1034. P. 166735. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166735>
13. *Polese G., Paolucci P., Gomez-Reino R. et al.* // The Detector Control Systems for the CMS Resistive Plate Chamber in J. Phys. Conf. Ser. 2010. V. 219. P. 022019. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/219/2/022019>
14. *Akindinov A., Anselmo F., Basile M. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 456. Iss. 1–2. P. 16. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00954-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00954-2)
15. *The ARGO-YBJ Collaboration: G. Aielli et al.* // Astroparticle Physics. 2009. V. 23. Iss. 1. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.astropartphys.2009.05.005>
16. *Höglund C., Birch J., Andersen K. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 104908. <https://doi.org/10.1063/1.4718573>
17. *Schmidt S., Höglund C., Jensen J., Hultman L., Birch J., Hall-Wilton R.* // J. Materials Science. 2016. V. 51. P. 10418. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0262-4>
18. *Arnaldi R., Chiavassa E., Colla A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 213. P. 284. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01618-5](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01618-5)
19. *Sauli F.* // Principle of Operation of Multiwire Proportional and Drift Chamber. Geneva: CERN Series Academic Training Lecture, CERN, 1977. V. 81. 92 p. <https://doi.org/10.5170/CERN-1977-009>
20. *Liu Z., Carnesecchi F., Williams M.C.S., Zichichi A., Zuyevski R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.

2019. V. 927. P. 396.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.02.068>
21. *Margato L.M.S., Morozov A., Blanco A. et al.* // JINST. 2019. V. 14. P01017. [arXiv:1809.09677] [physics.ins-det].
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/14/01/P01017>
 22. *Margato L.M.S., Morozov A.* // JINST. 2018. V. 13. P08007. [arXiv:1806.07167].
 23. *Ramo S.* Currents Induced by Electron Motion // Proc. Inst. Radio Eng. 1939. V. 27. P. 584.
 24. *Calligarich E., Cardarelli R., Cesana A., Colangelo S., Raselli G.L., Sandrelli G., Terrani M., Testi A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1991. V. A307. P. 142–144.
[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(91\)90142-D](https://doi.org/10.1016/0168-9002(91)90142-D)
 25. *Margato L.M.S., I, Morozov A., Blanco A. et al.* // JINST. 2021. V. 16. P07009.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/16/07/P07009>
 26. *Stefanescu I. et al.* // JINST. 2017. V. 12. P01019.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/01/P01019>
 27. *Potashev S.I., Burmistrov Yu., Drachev A.I. et al.* / Two-Dimensional Solid State Gaseous Detector Based on ^{10}B Layer for Thermal and Cold Neutrons // International Conference on Particle Physics and Astrophysics 10–14 October 2016, Moscow, Russian Federation in J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 798. P. 012160.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/798/1/012160>

Resistive Plate Chamber as Thermal Neutron Detector Based on B-10 Converter

M. O. Petrova^{1, 2, *}, A. A. Bogdzel¹, V. I. Bodnarchuk^{1, 2, 4}, O. Daulbaev^{1, 3}, V. M. Milkov¹,
 A. K. Kurilkin¹, K. V. Bulatov¹, A. V. Dmitriev¹, V. A. Babkin¹

¹Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

²Dubna State University, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

³The Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy Republic of Kazakhstan, Almaty, 050032 Kazakhstan

⁴National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia

*e-mail: mbelova@jinr.ru

Neutron-scattering methods for researching condensed matter allow obtaining information about the inner structure and dynamics of the sample under study. The creation of new high-fluxes neutron sources for studying of promising materials and various biological systems impose special requirements on the operating parameters of detector systems. New generation of thermal neutron detectors should have record-breaking characteristics in spatial and time resolution with high registration efficiency. The paper discusses the possibility of using and expected performance characteristics of ^{10}B -RPC for thermal neutron detection as part of searching new solutions for the implementation of neutron scattering station detector systems.

Keywords: position-sensitive thermal neutron detectors, magnetron sputtering of thin B4C films, resistive plate chamber, gaseous detectors, ^3He alternatives.

УДК 53.08

НИЗКОПЕРИОДИЧЕСКИЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЛЕНКИ $\text{Ti/Ni}_x\text{Mo}_y$ С ВАРЬИРУЕМОЙ КВАЗИОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2023 г. М. В. Авдеев^{a, *}, И. В. Гапон^b, Д. Меркель^b,
М. Ердаулетов^{a, c, d}, Д. М. Джансейтов^{c, d}, Т. В. Тропин^a

^aЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^bИсследовательский центр Вигнера, Венгерская академия наук,
Будапешт, 1121 Венгрия

^cИнститут ядерной физики, Министерство энергетики Республики Казахстан,
Алматы, 050032 Казахстан

^dЕвразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
Нур-Султан, 010000 Казахстан

*e-mail: avd@nfjinr.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 26.01.2023 г.

Приведены результаты тестирования многослойных гетероструктур $\text{Ti/Ni}_x\text{Mo}_y$ с малым периодом подслоев на предмет практического применения квазиоднородного подхода с варьированием плотности эффективной длины рассеяния тонких (толщина < 100 нм) пленок в экспериментах методом нейтронной рефлектометрии зеркального отражения с изменяющейся границей раздела. С помощью изменения эффективной плотности длины рассеяния пленок предлагается варьировать контраст между компонентами сложных границ раздела (состоящих из нескольких компонентов, в том числе имеющих коллоидную природу), повышая таким образом чувствительность и информативность нейтронного эксперимента, проводимого в режиме *in situ*. Структуры с разным соотношением толщин подслоев Ni_xMo_y и Ti синтезированы магнетронным напылением. На основе анализа кривых зеркального отражения нейтронов сделан вывод о применимости однородного приближения.

Ключевые слова: тонкие пленки, поверхности многослойные структуры, нейтронная рефлектометрия, эксперименты *in situ*.

DOI: 10.31857/S1028096023080046, EDN: OBLHMB

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня большой интерес проявляется к *in situ* исследованиям скрытых границ раздела, структура которых меняется во времени при изменении внешних условий или функционирования системы, где располагается данная граница раздела. Для этой цели активно развивается нейтронная рефлектометрия. В соответствующих экспериментах плоскоколлимированный пучок тепловых нейтронов проходит через сравнительно массивный (толщина > 1 см, длина > 5 см) монокристалл кремния или кварца с достаточно высоким (на уровне 80%) пропусканием. Пучок падает и отражается от изучаемой плоской поверхности кристаллической подложки под малыми (около 10 мрад) углами скольжения. Поверхность подложки предварительно модифицируется в зависимости от цели исследования. Из измеренной в экспери-

менте кривой зеркального отражения как функции проекции переданного импульса, q_z , на нормаль к границе раздела (условно направление z) получают профиль распределения плотности длины рассеяния (ПДР) вдоль нормали.

Наличие достаточно резких границ между компонентами на подложке во многих случаях позволяет представить профиль ПДР в виде слоистой структуры. Задачей эксперимента является обнаружение и анализ изменений такого профиля, показывающих структурную эволюцию приграничной области. Зачастую соответствующие изменения кривых зеркального отражения довольно малы, в связи с чем возникает вопрос об оптимизации исходной конфигурации системы для усиления этих изменений, возникающих в ответ на отклонения структуры от ее исходного состояния [1]. Несмотря на то, что любая кривая отра-

жения является неявной функцией многих параметров, в том числе средних значений ПДР слоев, толщин слоев и параметров шероховатости межслоевых границ, исходная структура профиля ПДР хорошо известна, так что лишь небольшое число новых параметров, соответствующих изменениям границы раздела (появление новых слоев, изменение плотности исходных слоев и т.п.), отвечают за обсуждаемые изменения. Такого рода эксперименты по нейтронной рефлектометрии проводились недавно [2–6] при изучении образования межфазной границы твердого электролита (SEI) и литирования плоских металлических электродов из жидкого электролита. Перспективным видится расширение данного экспериментального опыта на более сложные границы раздела с твердыми электролитами в литий-ионных источниках, а также слоистые структуры в перовскитных фотовольтаиках [7].

Общее рассмотрение оптимизации эксперимента нейтронной рефлектометрии для выявления малых изменений границ раздела в *in situ* экспериментах [8, 9] показывает, что для этой цели необходимо реализовать характерные соотношения между ПДР компонентов в исследуемой системе. В системах с жидким компонентом контрасты между компонентами можно изменять, варьируя ПДР жидкой фазы с помощью изотопного замещения D/H. Тем не менее, даже в этом случае существуют ограничения на вариацию контрастов, которые можно избежать, используя другую потенциальную возможность, а именно изменение ПДР твердых компонент. Данная проблема становится особенно актуальной при изучении границ раздела между твердыми средами, где замещение D/H затруднено.

Изменение средней ПДР слоя на границе раздела может быть реализовано путем нанесения квазиоднородной многослойной структуры с достаточно малыми периодами подслоев. Идея основана на том факте, что на практике q_z -разрешение эксперимента нейтронной рефлектометрии ограничено. Особенно это касается *in situ* измерений, когда необходимо получить серию кривых отражения в одинаковых условиях и с достаточно высокой статистикой за как можно меньшее время измерения. Для многослойной структуры с малым периодом модуляция начальной части кривой отражения в основном определяется средней ПДР всего слоя. В этом случае эффективная модель профиля ПДР в виде монослоя с уменьшенным числом параметров может быть использована в качестве начального профиля ПДР перед малыми изменениями границы раздела. По сравнению с трудоемкими экспериментами нейтронной рефлектометрии с высоким разрешением, в которых анализируется тонкая структура границы раздела, в данном случае задача эксперимента состоит в получении кривых отражения с доста-

точной статистикой в ограниченном диапазоне q_z , которые можно интерпретировать в рамках простой эффективной модели. Потеря в разрешении компенсируется возможностью повысить чувствительность нейтронного эксперимента к малым изменениям приграничной области за счет варьирования ПДР твердого компонента. Среднее значение ПДР данного компонента можно варьировать, регулируя относительную толщину подслоев. Подходящими кандидатами для этого являются многослойные пленки $\text{Ti/Ni}_x\text{Mo}_y$. Использование вместо чистого Ni (ПДР $9.41 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) соединений Ni_xMo_y (доля Mo > 10 мас. %) мотивируется отсутствием в нем ферромагнитного упорядочения. Использование чистого Ni приводит к дополнительному магнитному рассеянию нейтронов и усложняет эксперимент. Использование Ti (ПДР $-1.93 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) позволяет перекрыть широкий диапазон средней ПДР слоя. Многослойные пленки $\text{Ti/Ni}_x\text{Mo}_y$, полученные методом магнетронного напыления, широко применяются в нейтронных суперзеркалах [10]. Составляющие их материалы обладают хорошей адгезией к кремнию и кварцу, что определяет хорошее качество и стабильность практических многослойных структур большой площади при сравнительно низкой себестоимости их изготовления. Использование двух независимых мишеней Ni_xMo_y и Ti в процедуре напыления обеспечивает удобное регулирование ПДР пленки по сравнению с синтезом и использованием каждый раз отдельной мишени $\text{Ti/Ni}_x\text{Mo}_y$ с заданным составом. Применение магнетронного напыления необходимо, так как речь идет о сравнительно больших (несколько десятков см^2) площадях напыления. Отметим, что обсуждаемые многослойные структуры перспективны для экспериментов по нейтронной рефлектометрии на системах, где важную роль играет оксид титана. В частности, к ним относятся границы раздела между суперсмазывающими растворами и оксидами металлов [11]. Сегодня большое внимание уделяется использованию оксида титана в солнечных батареях [12], в том числе на основе перовскитных фотовольтаиков [7]. Оксидированный слой титана легко может быть организован регулируемым образом [13] поверх обсуждаемых многослойных структур.

Целью данной работы является экспериментальная проверка практической реализации квазиоднородного приближения применительно к многослойным гетероструктурам типа $\text{Ti/Ni}_x\text{Mo}_y$ с различным соотношением толщин подслоев Ti и Ni_xMo_y в бислое. Сначала приведены простые теоретические оценки диапазона q_z , где справедливо однородное приближение для рассматриваемых структур. Затем представлен анализ экспериментальных кривых отражения нейтронов. Задача состоит в рассмотрении того, как умень-

шение толщин подслоев вплоть до предельно малых значений при использовании магнетронного напыления влияет на качество кривых зеркального отражения в отношении использования при моделировании однородного приближения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

Идея рассматриваемого подхода проиллюстрирована на рис. 1, где номинальный профиль ПДР нейтронов тонкопленочной многослойной структуры $\text{Ti}/\text{Ni}_x\text{Mo}_y$ (здесь пучок нейтронов из воздуха падает на Ni_xMo_y) показан вместе с однородным приближением, соответствующим некоторой эффективной ПДР пленки. Для простоты границы между подслоями приняты абсолютно ровными (без переходных слоев). Разумно предположить, что эффективная ПДР, ρ_e , в однородном приближении определяется средней ПДР всего слоя, ρ_m , которая, в свою очередь, повторяет среднюю ПДР одного двойного слоя $\text{Ti}/\text{Ni}_x\text{Mo}_y$, зависящую от соотношения между толщинами подслоев Ni_xMo_y и Ti как:

$$\rho_m = (d/l)\rho_1 + (l-d/l)\rho_2, \quad (1)$$

где ρ_1, ρ_2 — плотности длины рассеяния подслоев Ni_xMo_y и Ti соответственно; l — толщина одного бислоя; d — толщина подслоя Ni_xMo_y . При достаточно малой l и, следовательно, большом числе бислоев N эффективную ПДР квазигомогенной пленки можно варьировать в некотором интервале, изменяя отношение d/l в процедуре осаждения.

Качественная оценка диапазона q_z , в котором справедлив квазиоднородный подход, легко может быть сделана в рамках первого борновского приближения. Использование данного подхода оправдано тем, что отклонения от однородных приближений в системе на рис. 1 имеют место при достаточно высоких значениях q_z относительно критического q_{zc} . Чтобы избежать громоздких выражений, положим $\rho_s = \rho_2 = 0$ (где ρ_s — ПДР подложки). Тогда амплитуда рассеяния от N бислоев представляет собой сумму плоских волн, определяемых соответствующими границами типа функции Хевисайда:

$$\begin{aligned} r &\propto \frac{4\pi}{q_z^2} \rho_1 \sum_{n=0}^{N-1} (e^{-iq_z nl} - e^{-iq_z (nl+d)}) = \\ &= \frac{4\pi}{q_z^2} \rho_1 \frac{(1 - e^{-iq_z d})(e^{-iq_z lN} - 1)}{e^{-iq_z l} - 1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Соответствующая отражательная способность $R = rr^*$ представляется как:

$$R = \frac{16\pi^2}{q_z^4} 2\rho_1^2 \frac{(1 - \cos(q_z d))(1 - \cos(q_z lN))}{(1 - \cos(q_z l))}. \quad (3)$$

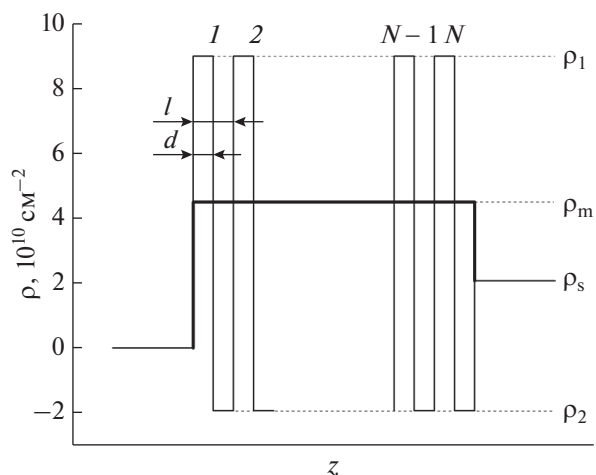


Рис. 1. Условный профиль плотности длины рассеяния для многослойной системы $\text{Ti}/\text{Ni}_x\text{Mo}_y$ с N повторяющимися бислоями на кремниевой подложке. Обозначены: общая толщина бислоя l и толщина первого слоя в бислое d ; плотности слоев в бислое ρ_1, ρ_2 , и средняя плотность ρ_m , соответствующая эффективному профилю монослоя в однородной аппроксимации.

Таким образом, отражательная способность однородного однородного слоя с толщиной lN , $R_{\text{homo}} \sim 2(1 - \cos(q_z lN))/q_z^4$, модулируется факторами, соответствующими отклонениям от однородной структуры. Формальный предел $l \rightarrow 0$ ($N \rightarrow \infty$, $d \rightarrow 0$, $d/l = \text{const}$) дает для этого слоя эффективную ПДР, $\rho_e = (d/l)\rho_1$, которая в общем случае (произвольные ρ_s, ρ_2) преобразуется в:

$$\rho_e = \rho_m. \quad (4)$$

Из (3) получаем соотношения:

$$\frac{R}{R_{\text{homo}}} = \frac{\rho_1^2 (1 - \cos(q_z d))}{\rho_e^2 (1 - \cos(q_z l))} = 1 \pm \varepsilon, \quad (5)$$

где ε — заданное относительное отклонение отражательной способности квазиоднородного слоя от отражательной способности эффективного однородного слоя. Выражения (5) дают значение q_z , выше которого аппроксимация не удовлетворяет выбранной точности. Рис. 2 демонстрирует графическое решение уравнения (5) для $\varepsilon = 0.1$ и характерных значений d при $l = 15 \text{ \AA}$. Как видно из рисунка, максимальное значение q_z , где однородное приближение обладает достаточной точностью, варьируется с изменением d и находится в примерном диапазоне $0.075\text{--}0.095 \text{ \AA}^{-1}$. При уменьшении l этот интервал смещается в сторону больших значений.

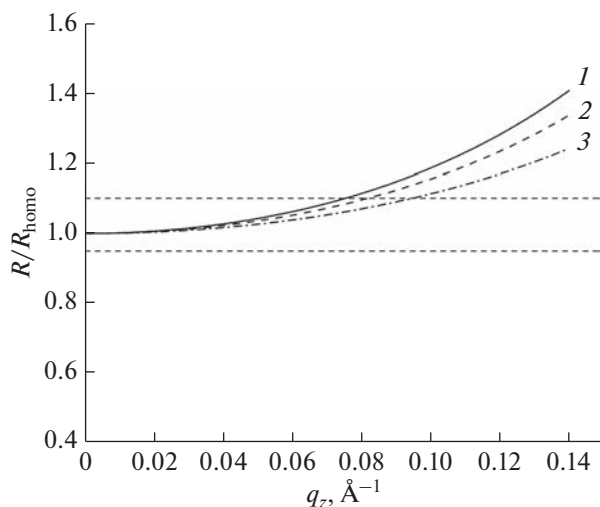


Рис. 2. Графическое решение уравнения (5) для $\varepsilon = 0.1$ и характерных значений d при $l = 15$ Å: зависимость 1 – $d = 5$ Å; зависимость 2 – $d = 7$ Å; зависимость 3 – $d = 10$ Å. Горизонтальные пунктирные линии ограничивают диапазон $1 \pm \varepsilon$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Две тонкие пленки с многослойными структурами (по 20 бислоев $\text{Ti/Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ в каждой) были предоставлены компанией Mirrotron Ltd. (Венгрия) [14]. Пленки были приготовлены на установке магнетронного напыления постоянного тока (площадь покрытия < 0.2 м², базовое давление 10^{-6} Торр, два одиночных прямоугольных планарных магнетрона с прямым водяным охлаждением, вертикальное положение, напыление постоянной мощности, очистка тлеющим разрядом в загрузочная шлюзовая камера). Подложки из монокристаллического кремния ($40 \times 40 \times 0.5$ мм, ориентация плоскости поверхности $\langle 111 \rangle$, шероховатость < 0.5 нм) были приобретены в Holm GmbH (Германия). В случае второго компонента бислоя в качестве мишени использовался сплав $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ с 16.8 мас. % Мо. Пленки наносились на одну сторону монокристаллической кремниевой подложки; номинальные параметры: Si (кристалл)/[Ti 7 Å/ $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ 7 Å]₂₀, Si (кристалл)/[Ti 5 Å/ $\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$ 10 Å]₂₀.

Кривые зеркального отражения нейтронов были измерены на рефлектометре GINA [15] с вертикальной плоскостью образца на стационарном реакторе Будапештского нейтронного центра, Венгрия. Измерения проводились в воздухе при комнатной температуре с фиксированной длиной волны нейтронов 4.63 Å в диапазоне угла скольжения $0.15^\circ - 2.2^\circ$; соответствующий диапазон z -проекции вектора рассеяния q_z составлял $0.007 - 0.1$ Å⁻¹.

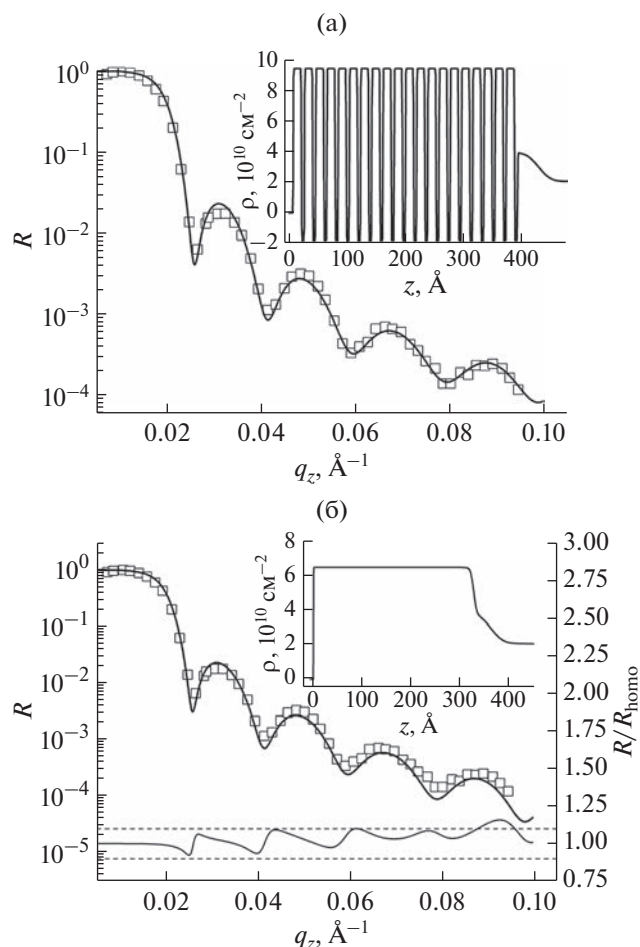


Рис. 3. Экспериментальные кривые зеркального отражения нейтронов $R(q_z)$ (точки), аппроксимации (сплошные линии) и профили ПДР (на вкладках) для двух многослойных структур на монокристаллической подложке Si: [Ti 5 Å/ $\text{NiMo}_{0.1}$ 10 Å]₂₀ с подгонкой моделями “Многослойная структура” (а) и “Однородный монослой” (б); [Ti 7 Å/ $\text{NiMo}_{0.1}$ 7 Å]₂₀ с подгонкой моделями “Многослойная структура” (в) и “Однородный монослой” (г). Дополнительно на (в, г) показано отношение модельных кривых “Многослойная структура” “Многослойная структура” и “Однородный монослой”; пунктирные линии ограничивают диапазоны относительного отклонения $\pm 10\%$.

Кривые отражения обработаны в рамках формализма Паррата с использованием пакета Motofit для программы IGOR Pro [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые зеркального отражения нейтронов, полученные для двух многослойных систем, представлены на рис. 3 вместе с подгоночными кривыми, соответствующими модели периодической многослойной структуры (рис. 3а, 3в) и модели эффективного однородного монослоя (рис. 3б, 3г); относительное разрешение по q_z при моделирова-

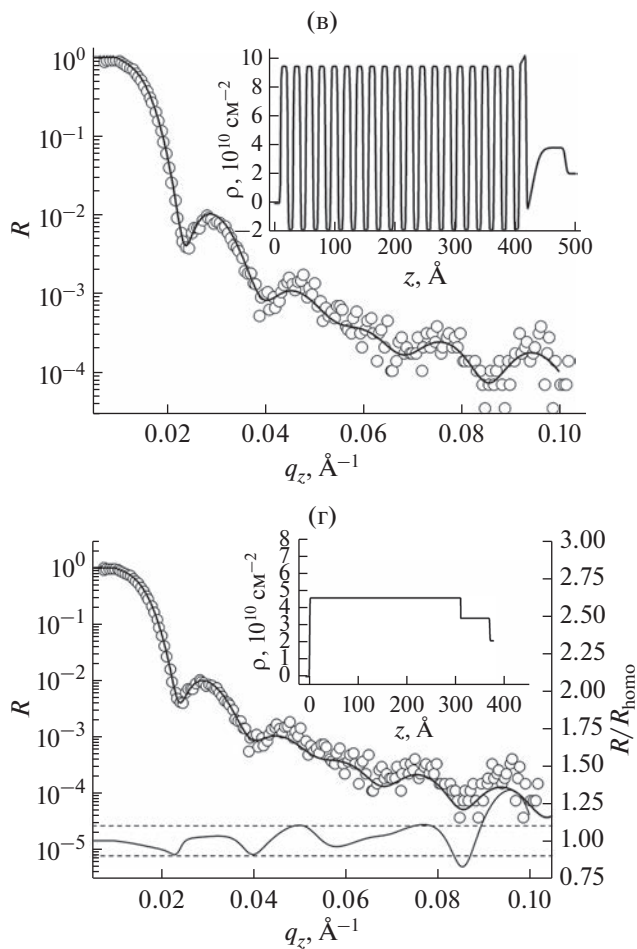


Рис. 3. Окончание

нии 5%. Результаты подгонки представлены в табл. 1. Отметим, что в модели периодической многослойной структуры количество свободных параметров ограничено структурой одного слоя с двумя подслоями, т.е. формально ПДР подслоев и шероховатости повторяются с периодом l . Для улучшения согласования с экспериментальными данными в моделях введен дополнительный оксидный слой на кремниевой подложке. На рис. 3б, 3г (моделирование кривых зеркального отражения нейтронов в рамках однородного монослоя) дополнительно приведены отношения кривых отражения для однородной и многослойной моделей. В целом данные зависимости показывают тенденцию, которой следуют зависимости на рис. 2, однако ожидаемые сильные флуктуации имеют место в окрестностях минимумов кривых отражения. Последнее объясняется сильной чувствительностью данных областей к точности определения общей толщины пленки. Тем не менее, видно, что зависимости выходят за 10% интервал отклонений (обозначен на рис. 3б, 3г) при q_z около $0.085 \text{ \AA}^{-1}$ в полном соответствии с оценочными расчетами на рис. 2.

Таким образом, можно говорить, что практический предел модели монослоя в экспериментах по нейтронной рефлектометрии на рассмотренных многослойных структурах составляет порядка $q_z \sim 0.08 \text{ \AA}^{-1}$. Такой диапазон вполне подходит для *in situ* экспериментов по нейтронной рефлектометрии зеркального отражения.

Таблица 1. Параметры, полученные из аппроксимации данных нейтронной рефлектометрии с использованием моделей “Многослойная структура” и “Однородный монослой” для исследуемых систем. Ошибки параметров не превышают половину последнего значимого разряда

[Ti 5 Å/Ni _{0,9} Mo _{0,1} 10 Å] ₂₀				[Ti 7 Å/Ni _{0,9} Mo _{0,1} 7 Å] ₂₀			
Многослойная структура				Многослойная структура			
слой	$d, \text{ \AA}$	ПДР, $\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$\sigma, \text{ \AA}$	слой	$d, \text{ \AA}$	ПДР, $\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$\sigma, \text{ \AA}$
Si	—	2.07	14.2	Si	—	2.07	1.8
SiO ₂	31.0	4.0	0.5	SiO ₂	41.9	3.9	8.0
Ti	4.4	−1.9	0.3	Ti	6.9	−1.9	0.7
Ni _{0,9} Mo _{0,1}	12.1	9.5	0.3	Ni _{0,9} Mo _{0,1}	8.7	9.5	0.6
Воздух	—	0	—	Воздух	—	0	—
Однородный монослой				Однородный монослой			
слой	$d, \text{ \AA}$	ПДР, $\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$\sigma, \text{ \AA}$	слой	$d, \text{ \AA}$	ПДР, $\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$\sigma, \text{ \AA}$
Si	—	2.07	20.7	Si	—	2.07	0.6
SiO ₂	34.3	3.9	4.8	SiO ₂	59.1	3.4	0.1
Монослой	327	6.5	0.3	Монослой	307	4.5	0.6
Воздух	—	0	—	Воздух	—	0	—

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты эксперимента показывают, что с помощью магнетронного напыления можно получать низкопериодические (~ 1.5 нм) многослойные гетероструктуры, для которых применим квазиоднородный подход в описании профиля длины рассеяния нейтронов в рефлектометрии зеркального отражения. Использование многослойных структур $\text{Ti/Ni}_x\text{Mo}_y$ позволяет варьировать в достаточно широких пределах плотность эффективной длины рассеяния тонких пленок в экспериментах по нейтронной рефлектометрии путем изменения толщин подслоев. Практический диапазон q_z , где точность аппроксимации кривой зеркального отражения моделью однородного слоя не хуже 10%, ограничивается величиной $q_z \sim 0.08 \text{ \AA}^{-1}$. Такой диапазон вполне подходит для *in situ* экспериментов по нейтронной рефлектометрии зеркального отражения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансировании Российским научным фондом (проект № 22-22-00281).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петренко В.И., Косячкин Е.Н., Булавин Л.А., Авдеев М.В. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 13. С. 3.
2. Rus E.D., Dura J.A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 47553.
3. Lee C.H., Dura J.A., LeBar A., DeCaluwe S.C. // J. Power Sources. 2019. V. 412. P. 725.
4. Avdeev M.V., Rulev A.A., Ushakova E.E. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 486. P. 287.
5. Косячкин Е.Н., Гапон И.В., Рулев А.А. и др. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 8. С. 10.
6. Бобриков И.А., Гапон И.В., Авдеев М.В. // Физ. эл. частиц и атом. ядра. 2022. Т. 53. № 3. С. 692.
7. Li Y., Xu X., Chen J. et al // J. Phys. Chem. C 2020. V. 124. 15107.
8. Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 424. P. 378.
9. Петренко В.И., Косячкин Е.Н., Булавин Л.А., Авдеев М.В. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 7. С. 20.
10. Veres T., Cser L., Bodnarchuk V. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 540. P. 69.
11. Гапон И.В., Кузьменко М.О., Авдеев М.В., Иванова Н.А. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 4. С. 30.
12. Sivaramalingam A., Thankaraj Salammal S., Soosaimanickam A. et al., Role of TiO_2 in Highly Efficient Solar Cells. In: Rajendran, S., Karimi-Maleh, H., Qin, J., Lichtfouse, E. (eds) Metal, Metal-Oxides and Metal Sulfides for Batteries, Fuel Cells, Solar Cells, Photocatalysis and Health Sensors. Environmental Chemistry for a Sustainable World, V. 62. Springer, Cham., 2021. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63791-0_5
13. Матвеев В.А., Плешанов Н.К., Геращенко О.В., Байрамуков В.Ю. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 10. С. 34.
14. Kovács-Mezzei R., Krist Th., Révay Zs. // Nucl. Instr. Methods A. 2008. V. 586. № 1. P. 51.
15. Bottyán L., Merkel D.G., Nagy B. et al. // Rev. Sci. Instr. 2013. V. 84. №. 1. 015112.
16. Nelson A. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 273.

Low-Period Multilayered $\text{Ti/Ni}_x\text{Mo}_y$ Films with Variable Quasi-Homogeneous Structure for Neutron Reflectometry

M. V. Avdeev^{1, *}, I. V. Gapon², D. Merkel², M. Yerdauletov^{1, 3, 4}, D. M. Djanseitov^{3, 4}, T. V. Tropin¹

¹Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow Region, 141980 Russia

²Center for Energy Research, Budapest, 1121 Hungary

³Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, 050032 Kazakhstan

⁴L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010000 Kazakhstan

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

The results of testing multilayered $\text{Ti/Ni}_x\text{Mo}_y$ heterostructures with a low period of sublayers are presented regarding the practical applicability of a quasi-homogeneous approach with varying the effective scattering length density of thin (thickness < 100 nm) films in experiments on specular neutron reflectometry with a changing interface. By changing the effective scattering length density of the films, it proposed to vary the contrast between the components of complex interfaces, thus increasing the sensitivity and information content of the *in situ* neutron experiment. Structures with different ratios of Ni_xMo_y and Ti sublayer thicknesses were synthesized by magnetron sputtering. Based on the analysis of neutron specular reflectivity curves, a conclusion is made about the applicability of the homogeneous approximation.

Keywords: neutron reflectometry, thin films, multilayered structures, *in situ* experiments.

УДК 621.396.9

РАЗРАБОТКА ОДНОКООРДИНАТНОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ДИФРАКЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА ПУЧКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. В. М. Аульченко^a, А. А. Глушак^{a, b, c, d, e, *}, В. В. Жуланов^{a, b},
В. М. Титов^a, Л. И. Шехтман^{a, b, d}

^aИнститут ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

^cЦентр коллективного пользования СКИФ Института катализа им. Г.К. Борескова,
Новосибирск, 630090 Россия

^dТомский государственный университет, Томск, 634050 Россия

^eНовосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: A.A.Glushak@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

В статье описан однокоординатный детектор для дифракционных экспериментов с применением синхротронного излучения, разработка которого ведется в Институте ядерной физики СО РАН. До недавнего времени для этих целей в институте использовали разработанный ранее детектор ОД-3М с вычисляемыми каналами, основанный на технологии многопроволочных пропорциональных камер. Для обеспечения пространственного разрешения лучше 100 мкм при регистрации фотонов с энергией в широком диапазоне (3–30 кэВ) необходимо применение твердотельных микрополосковых или матричных сенсоров в сочетании со специализированными интегральными схемами регистрации. Новый детектор SOCOD, в котором в качестве регистрирующего элемента использован микрополосковый сенсор на основе арсенида галлия, работает в режиме прямого счета фотонов с энергией 3–30 кэВ и обеспечивает пространственное разрешение лучше 100 мкм при быстродействии до 1 МГц/канал. В статье дано общее описание текущей версии детектора, структурной схемы регистрирующего канала, программного обеспечения, позволяющего управлять работой детектора и отображать полученные результаты, и разработанного алгоритма выравнивания порогов срабатывания в каналах. Приведены результаты электронных тестов, работы алгоритма выравнивания и их обсуждение.

Ключевые слова: дифракционные эксперименты, координатные детекторы, режим счета фотонов, электронный канал регистрации, микрополосковый сенсор, специализированная интегральная микросхема, система на кристалле, алгоритм выравнивания счета, порог регистрации, счетная характеристика.

DOI: 10.31857/S1028096023080034, EDN: OBKFXJ

ВВЕДЕНИЕ

Уже более четверти века синхротронное излучение (СИ) используют в исследованиях динамики быстрых физических и химических процессов. Короткие вспышки излучения, генерируемые в источниках СИ электронными сгустками, позволяют проводить измерения с высоким временным и пространственным разрешением с использованием соответствующих детекторов. На данный момент лучших результатов в таких экспериментах достигают с помощью многоканальных координатных детекторов на основе полупроводнико-

вых сенсоров с полосковыми или матричными структурами в качестве чувствительных детектирующих элементов, где каждый канал работает либо в интегрирующем, либо в счетном режиме [1–4].

Счетный режим работы детекторов используют для исследования относительно медленных процессов. В этом режиме регистрируют сигналы от отдельных фотонов, что в сочетании с потенциальной возможностью селекции фотонов по энергии открывает возможности получения бо-

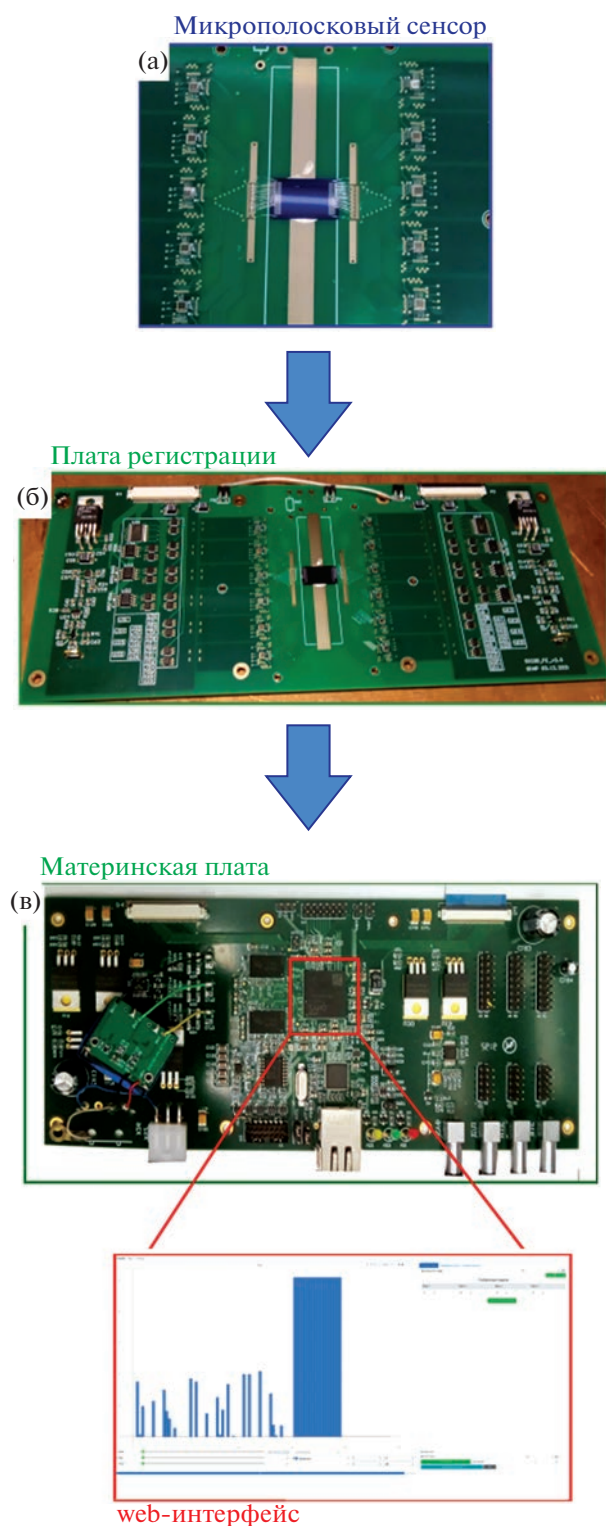


Рис. 1. 96-канальный прототип счетного детектора SOCOD: микрополосковый сенсор на основе GaAs (а); плата регистрации с микрополосковым сенсором и ИС регистрации; материнская плата, управляющая работой детектора, содержащая ПЛИС под управлением операционной системы LINUX с web-интерфейсом (в).

лее детальной информации об исследуемых процессах.

В ИЯФ СО РАН детекторы для экспериментов с использованием СИ разрабатывают, изготавливают и используют на источниках СИ ВЭПП-3 и ВЭПП-4 уже более двадцати лет [5–15]. В частности, детектор ОД-3М, основанный на технологии многопроводных пропорциональных камер, имеет 64 физических и 3300 вычисляемых на их основе каналов, обладает пространственным разрешением $\sigma \sim 180$ мкм при энергии фотонов 8 кэВ. На данный момент два таких детектора работают на каналах СИ Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового излучения (СЦСТИ) в ИЯФ СО РАН [16–18].

В настоящее время в институте ведётся разработка однокоординатного рентгеновского детектора SOCOD, работающего в режиме прямого счета фотонов. Детектор должен обеспечивать пространственное разрешение лучше 100 мкм и угловое разрешение порядка 0.01° , частоту смены кадров более 10 кГц, а также быстродействие до 1 МГц/канал, необходимое для достижения высокой скорости записи результатов измерений.

СТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДЕТЕКТОРА

Устройство счетного детектора SOCOD представлено на рис. 1. Детектор состоит из микрополоскового сенсора на основе арсенида галлия (GaAs) с шагом полосок 50 мкм и длиной полосок 10 мм (сенсор предоставлен Центром “Перспективные технологии в микроэлектронике” Томского государственного университета). Каждая полоска сенсора подключена к электронному регистрирующему каналу специализированной интегральной микросхемы. Управление регистрирующими каналами и съем данных осуществляется с помощью программируемой логической интегральной схемы (ПЛИС). Передача данных на компьютер пользователя происходит с помощью встроенного в ПЛИС процессора.

Структура регистрирующего канала представлена на рис. 2. Он состоит из формирующего усилителя с коэффициентом преобразования 400 мВ/фКл, 4 компараторов с управляемыми порогами срабатывания (глобальными и индивидуальными), 4-5-разрядных цифро-аналоговых преобразователей (ЦАП) для установки индивидуальных порогов, 4-8-разрядных счетчиков, считающих число срабатываний компараторов в течение заданного интервала времени (время кадра). По окончании времени кадра информация из счетчиков переписывается в выходной сдвиговый регистр и далее сохраняется во внешней памяти.

Регистрирующие каналы имеют два типа управляемых порогов: глобальные и индивидуальные.

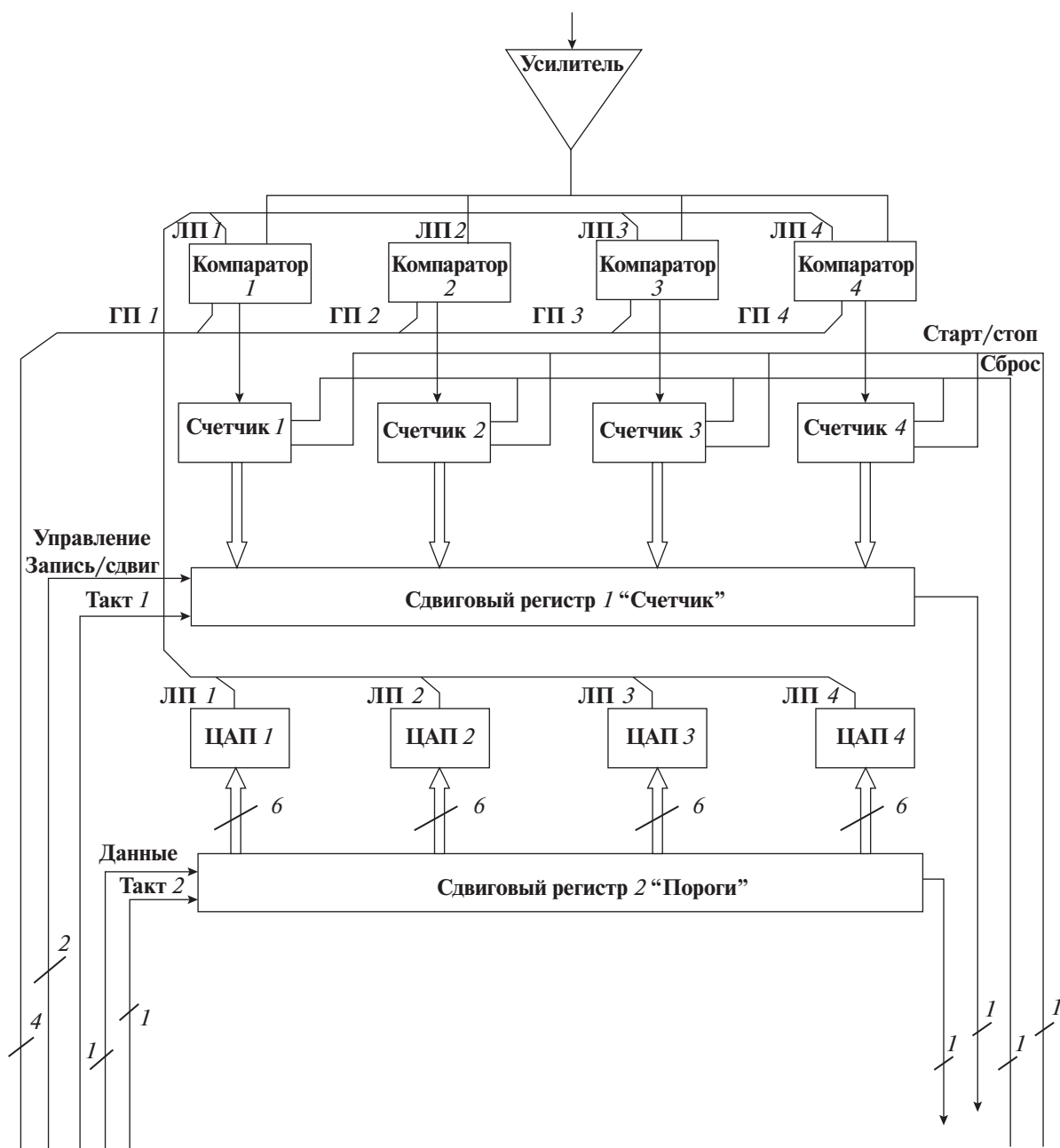


Рис. 2. Структура регистрирующего канала детектора.

Глобальные пороги задаются внешними по отношению к ИС регистрации 6-разрядными ЦАП. Диапазон установки глобальных порогов составляет (0–1.5) фКл, индивидуальных (0–0.2) фКл. Уровни глобальных порогов подаются на четыре компаратора каждого чипа, подстройка каждого регистрирующего канала осуществлена с помощью индивидуальных порогов. Глобальные пороги служат для выделения до четырех энергетических зон в регистрируемом потоке квантов. Количество энергетических зон выбрано на основе анализа условий планируемых экспериментов. Индивидуальные пороги служат для вырав-

нивания счетных характеристик регистрирующих каналов.

Счетная характеристика — зависимость скорости счета от порога компаратора при данной величине входного сигнала. Величина суммы индивидуального и глобального порогов, при которой скорость счета составляет 50% от максимального значения, равна средней величине сигнала на входе компаратора, которая, в свою очередь, пропорциональна величине входного сигнала.

Для работы с детектором разработано программное обеспечение, которое содержит дизайн

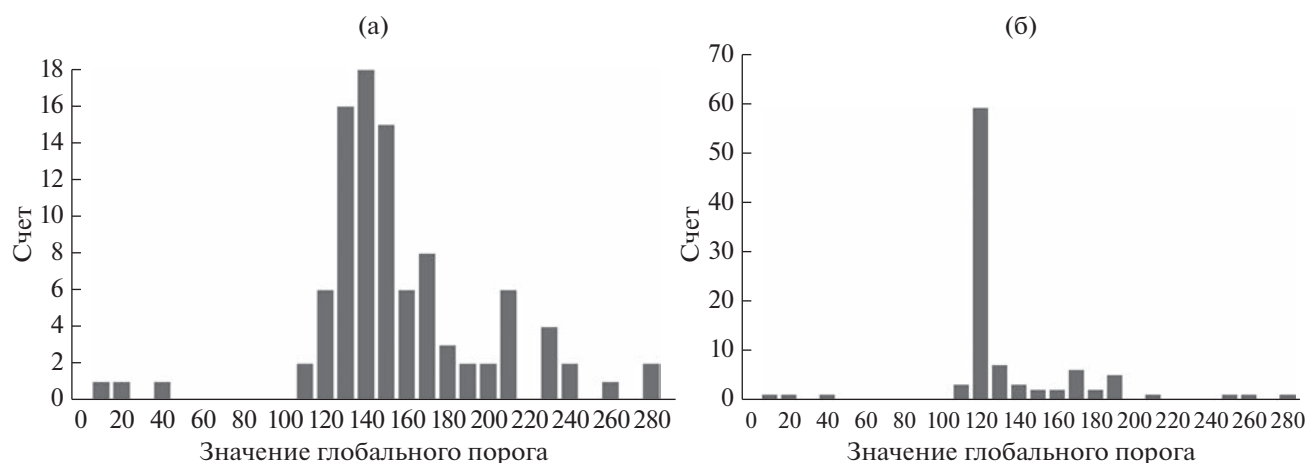


Рис. 3. Гистограммы распределения величин глобальных порогов, соответствующих 50% скорости счета, до (а) и после (б) применения алгоритма автоматической установки индивидуальных порогов.

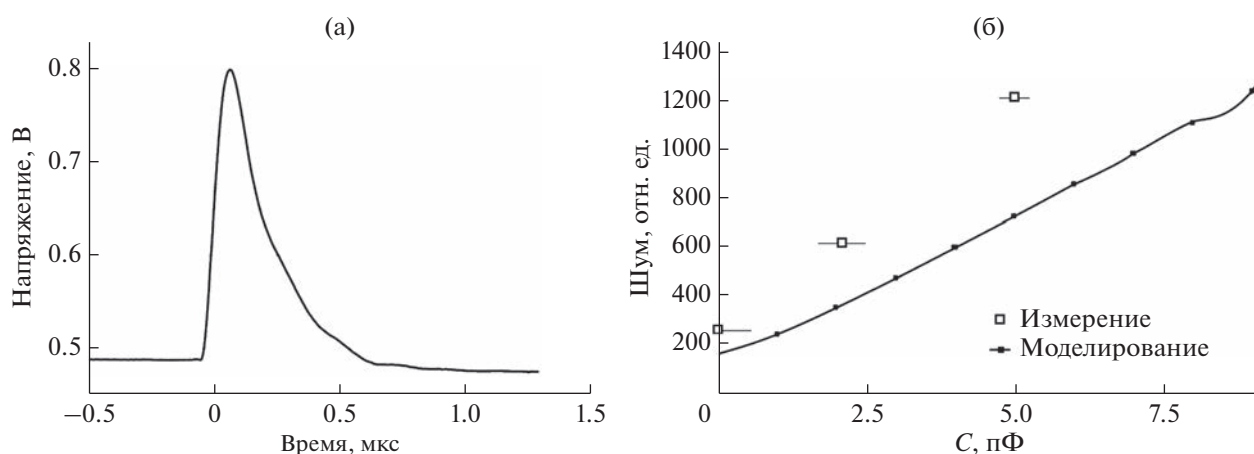


Рис. 4. Форма сигнала на выходе формирующего усилителя при входном сигнале, соответствующем 31.1 кэВ (а) и зависимость шума, приведенного ко входу, от емкости источника сигнала на входе (б).

ПЛИС и процессорную систему с Web-интерфейсом для управления работой детектора, отображения величины счета в каждом канале и ресурсы для измерения счетных характеристик. Также интерфейс содержит алгоритм автоматической установки индивидуальных порогов для выравнивания счетных характеристик каналов, что является принципиально важным для обеспечения однородности шкалы детектора. Задачей алгоритма является установка одинаковых значений порогов для наибольшего числа регистрирующих каналов.

Алгоритм состоит из трех этапов: измерительного, вычислительного и этапа коррекции. На первом этапе измеряются счетные характеристики каналов и рассчитываются величины порогов, соответствующих 50% счета. На втором этапе по данным вычислений выполняется поиск оптимального значения порога, для которого в диапазоне подстройки индивидуальных порогов нахо-

дится наибольшее число найденных на первом этапе порогов, соответствующих 50% счета отдельных каналов. На третьем этапе по величине отклонений этих порогов от оптимального вычисляются коды коррекции всех каналов и записываются в ЦАП индивидуальных порогов.

Результаты работы алгоритма представлены рис. 3. Из гистограмм распределения величин глобальных порогов, соответствующих 50% скорости счета в каналах, видно, что удастся сделать одинаковыми примерно 60% каналов.

ТЕКУЩИЙ СТАТУС РАЗРАБОТКИ

К настоящему времени были подробно изучены характеристики регистрирующей электроники прототипа. В частности, измерены коэффициенты преобразования усилителей и смещение базовых уровней на входах компараторов. На рис. 4а

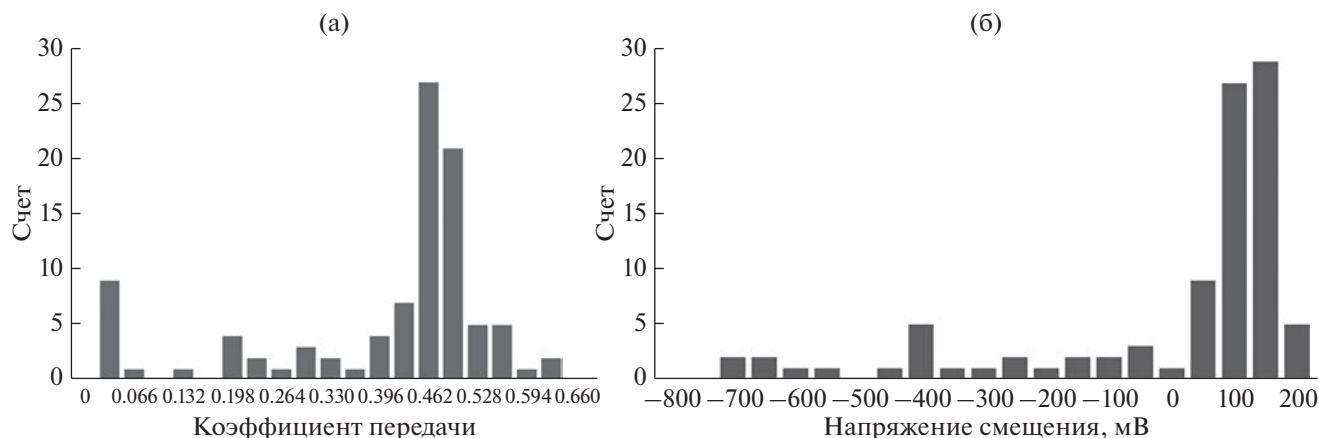


Рис. 5. Гистограммы распределения коэффициента передачи (а) и смещения базовой линии (б).

представлена форма сигнала на выходе формирующего усилителя, измеренная с помощью широкополосного цифрового осциллографа. Измеренный сигнал по величине и форме хорошо совпадает с результатами моделирования и соответствует времени формирования ~ 300 нс.

Зависимость шума от емкости на входе (рис. 4б) примерно в три раза выше, чем по результатам моделирования. В то же время следует отметить, что при нулевой емкости на входе результат измерения совпадает с моделированием. Причина появления избыточных шумов обнаружена и заключается в плохой фильтрации низкочастотных шумов в источнике опорных напряжений. Этот недостаток будет устранен в процессе коррекции микросхемы.

Также были измерены счетные характеристики каждого канала детектора с подключенным сенсором и без него. На основании полученных характеристик были определены коэффициенты передачи каналов (рис. 5а) и смещения базовых линий (рис. 5б). Из рисунка видно, что имеется значительный разброс коэффициентов передачи и смещении базовых линий усилителей. Этот разброс будет существенно снижен в процессе коррекции параметров специализированной интегральной схемы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и изготовлен восьмиканальный прототип специализированной интегральной микросхемы регистрации для детектора SOCOD, предназначенного для регистрации СИ. На его основе собран 96-канальный прототип одноканального детектора, разработан дизайн ПЛИС и программное обеспечение. Были проведены измерения основных характеристик регистрирующих каналов и электронные тесты. В будущем планируется проведение физических измерений

совокупных характеристик детектора (сенсор и электроника) на пучке СИ в условиях реального эксперимента, а также проектирование и производство полноформатной интегральной схемы на 64 канала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа по монтажу детектора SOCOD была частично профинансирована из средств гранта РФФИ 19-29-12045. Работы по измерению характеристик детектора SOCOD выполнены при частичной поддержке гранта по Постановлению Правительства Российской Федерации № 220 от 09 апреля 2010 г. (Соглашение 075-15-2022-1132 от 01.07.2022 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmitt B. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2003. V. 501. P.267. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)02045-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)02045-4)
2. Bergamaschi A. et al. // J. Synchrotron Rad. 2010. V. 17. P. 653. <https://doi.org/10.1107/S0909049510026051>
3. Heijne E.H.M. // Radiation Measurements. 2021. V. 140. P. 106436. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106436>
4. Mozzanica A., Bergamaschi A., Dinapoli R. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 607. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.03.166>
5. Aulchenko V.M., Zhulanov V.V., Kulipanov G.N. et al. // Physics-Uspekhi. 2018. V. 61. № 6. P. 515. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.01.038339>
6. Prueel E.R., Ten K.A., Tolochko B.P. et al. // Technical Phys. 2013. V. 58. № 1. P. 24. <https://doi.org/10.1134/S1028335813010035>
7. Titov V.M., Prueel E.R., Ten K.A. et al. // Combustion, Explosion and Shock Waves. 2011. V. 47. № 6. P. 615. <https://doi.org/10.1134/S0010508211060013>

8. Aulchenko V., Ponomarev S., Shekhtman L. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2003. V. 513. P. 388. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.08.067>
9. Aulchenko V., Zhulanov V., Shekhtman L. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2005. V. 543. P. 350. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.254>
10. Aulchenko V.M., Evdakov O.V., Shekhtman L.I. et al. // J. Instrumentation. 2008. V. 3. P. 05005. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/3/05/P05005>
11. Aulchenko V.M., Evdakov O.V., Shekhtman L.I. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.163>
12. Aulchenko V.M., Baru S.E., Evdakov O.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2010. V. 623. P. 600. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.03.083>
13. Shekhtman L.I., Aulchenko V.M., Kudryavtsev V.N. et al. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 189. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.033>
14. Aulchenko V., Prueel E., Shekhtman L., et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2017. V. 845. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.05.096>
15. Shekhtman L.I., Aulchenko V.M., Zhulanov V.V. et al. // Bulletin of the RAS: Phys. 2019. V. 83. № 2. P. 220. <https://doi.org/10.3103/S1062873819020254>
16. Aulchenko V.M., Bukin M.A., Velikzhanin Yu.S. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1998. V. 405. P. 269. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(97\)00169-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(97)00169-1)
17. Aulchenko V.M., Evdakov O.V., Kutovenko V.D. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.164>
18. Aulchenko V.M., Baru S.E., Sidorov V.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1983. V. 208. Iss. 1–3. P. 443. [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)91166-3](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)91166-3)

Development of a One-Dimensional Counting Detector for Diffraction Experiments at a Synchrotron Radiation Beam

V. M. Aulchenko¹, A. A. Glushak^{1, 2, 3, 4, 5, *}, V. V. Zhulanov^{1, 2}, V. M. Titov¹, L.I. Shekhtman^{1, 2, 4}

¹Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

²Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

³Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

⁴Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

⁵Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073 Russia

*e-mail: A.A.Glushak@inp.nsk.su

The article describes a one-coordinate detector for diffraction experiments on a synchrotron radiation beam. The detector is being developed at the Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS. Until recently the Institute was developing gas one-coordinate detectors, in particular a one-coordinate detector with calculated channels OD-3M, based on the technology of multi-wire proportional cameras. To provide a spatial resolution of better than 100 microns at photon energy in a wide energy range (3–30 keV), it is necessary to use solid-state microstrip or matrix sensors in combination with specialized integrated registration circuits. The developed SOCOD detector, using a microstrip sensor based on gallium arsenide as a recording element, operates in the mode of direct counting of photons with an energy of more than 3–4 keV and a speed of up to 1 MHz/channel. The article gives a general description of the current version of the detector, the block diagram of the recording channel, the software that allows users to control the operation of the detector and display the results obtained, and the developed algorithm for leveling the trigger thresholds in the channels. The results of electronic tests, the work of the alignment algorithm and their discussion are presented.

Keywords: diffraction experiments coordinate detectors, photon counting mode, electronic registration channel, microstrip sensor, specialized integrated circuit, system-on-a-chip, counting alignment algorithm, registration threshold, counting characteristic.

УДК 621.382

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ АДсорбЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ZnO ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ОЛОВОМ

© 2023 г. З. В. Шомахов^{a, *}, С. С. Налимова^{b, **}, В. М. Кондратьев^{c, d},
А. И. Максимов^b, А. А. Рябко^e, В. А. Мошников^b, О. А. Молоканов^a

^aКабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
Санкт-Петербург, 197022 Россия

^cСанкт-Петербургский академический университет им. Ж.И. Алферова,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

^dМосковский физико-технический институт,
Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

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

*e-mail: shozamir@yandex.ru

**e-mail: sskarpova@list.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 17.02.2023 г.

Принята к публикации 17.02.2023 г.

В настоящее время актуальной задачей является разработка наноструктур тройной оксидной системы Zn–Sn–O, представляющих практический интерес для различных областей, включая газовые сенсоры и фотокатализаторы, литий-ионные аккумуляторы, солнечные элементы. Наностержни стannата цинка были синтезированы при гидротермальной обработке в растворе стannата калия и карбамида предварительно полученных наностержней оксида цинка. С помощью методов растровой электронной микроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов установлено, что полученные образцы имеют структуру Zn₂SnO₄, а их геометрические размеры по сравнению с исходными наностержнями оксида цинка не изменяются. Диаметр полученных структур составляет около 300 нм, а длина порядка 2 мкм. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в результате гидротермальной обработки структура поверхности изменяется, атомы олова встраиваются в кристаллическую структуру оксида цинка. Исследование газочувствительных свойств слоев Zn₂SnO₄ показало, что они более эффективны при детектировании паров изопропилового спирта по сравнению с исходными наностержнями оксида цинка. Слои Zn₂SnO₄ позволяют детектировать пары изопропилового спирта уже при температурах порядка 150°C. Сенсорный сигнал по отношению к 1000 млн⁻¹ C₃H₇OH составляет 3.79.

Ключевые слова: стannат цинка, Zn₂SnO₄, гидротермальный синтез, наностержни, наноструктуры, газовые сенсоры, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, химический сдвиг, оксид цинка, пары изопропилового спирта.

DOI: 10.31857/S1028096023080137, **EDN:** OADAEC

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в наноматериаловедении все большую роль играет направление, которое называют атомно-молекулярным дизайном и наноархитектоникой. Сущность направления заключается в разработке новых физико-химических методов контроля морфологии поверхности и изменения энергетики адсорбционных поверхностных центров для создания новых функциональных материалов. Традиционное физико-химическое направление заключается в том, что

“термодинамические, кинетические условия получения и обработки материалов обеспечивают заданный состав и, соответственно, предопределяют функциональные свойства материалов” [1]. С развитием наноматериалов классическое определение потребовало дополнительной коррекции, так как свойства нанообъектов зависят от их размеров, формы, а также от свойств лигандов и границ раздела.

Большое распространение получили методы анализа кислотно-основных свойств (метод Та-

набе) для определения энергетики поверхностных адсорбционных центров [2, 3]. Для достоверности результатов передовые научные школы привлекают данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для оценки перераспределения электронной плотности.

Одними из наиболее интересных материалов, активно изучаемых в разных странах, являются наноструктурированные тройные оксидные системы Zn-Sn-O . Такие материалы применяются в различных областях, так как обладают высокой электропроводностью и подвижностью электронов, малым коэффициентом поглощения света в видимой области. В сложных тройных оксидах, таких как станнат кадмия (Cd_2SnO_4), станнат цинка (Zn_2SnO_4) и титанат цинка (ZnTiO_3), могут образовываться дополнительные фазы, а также большую роль могут играть гетероконтакты между функциональными материалами. Zn_2SnO_4 является перспективным материалом с шириной запрещенной зоны 3.6 эВ, он также обладает хорошей химической и термической стабильностью. Станнат цинка может использоваться как прозрачный проводящий оксид [4], в качестве фотоэлектродов в сенсibilизированных красителями солнечных элементах [5], анодов для литий-ионных аккумуляторов [6], сенсоров [7] и фотокатализаторов [8].

Существует метастабильный ZnSnO_3 с границентрированной решеткой перовскита и стабильный Zn_2SnO_4 с кубической структурой шпинели [9]. При кристаллизации в твердотельной реакции метастабильный станнат (метастаннат) можно получить термической диссоциацией гидроксидантата цинка при температурах в диапазоне от 300 до 500°C. Метастаннат распадается на стабильный ортостаннат цинка при нагревании выше 600°C и проявляет как диамагнитные, так и полупроводниковые свойства. Известны различные методы получения Zn_2SnO_4 , например, высокотемпературная твердотельная реакция, механическое измельчение, термическое испарение, соосаждение, золь-гель синтез и гидротермальный метод [10]. Среди всех перечисленных способов гидротермальный метод выделяется простотой реализации, экономической эффективностью, возможностью массового производства и экологичностью.

Полые кубические нанокристаллы Zn_2SnO_4 , полученные гидротермальным методом, могут детектировать ацетон на уровне 175 млрд^{-1} при рабочей температуре 450°C [11]. Иерархические 3D структуры Zn_2SnO_4 в форме цветов позволяют определять пары этанола при 380°C [12]. В [13] синтезированы 2D листы ZnSnO_3 , которые могут быть использованы для создания сенсора формальдегида, работающего при температуре 100°C.

Таким образом, разработка наноструктур тройной оксидной системы Zn-Sn-O представляет интерес для создания сенсоров в детектировании различных газов. Большое значение имеет дальнейшее усовершенствование газочувствительных свойств. Целью настоящей работы было исследование механизмов формирования, структуры и сенсорных свойств наноструктур системы Zn-Sn-O , полученных в результате модифицирования наностержней оксида цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения образца системы Zn-Sn-O (ZTO) наностержни оксида цинка, полученные гидротермальным способом по методике [14–17], подвергали дополнительной гидротермальной обработке в водно-спиртовом растворе тригидрата станната калия $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ концентрацией 0.005 и 0.155 моль/л соответственно. Гидротермальный процесс проводили в автоклаве при 170°C в течение 30 мин. Исследования условий синтеза [18, 19] показали, что в данных условиях изменяется химический состав наностержней без разрушения их одномерной структуры. После этого полученные образцы отжигали при 500°C в течение 30 мин. Заключительным этапом был процесс сушки с последующим отжигом в течение 15 мин при температуре 500°C. Образцы были синтезированы на подложках кремния и сенсорной платформе, представляющей собой керамическую подложку с встречно-штыревыми золотыми измерительными электродами.

Структура и фазовый состав образца тройной оксидной системы Zn-Sn-O были исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и дифракции обратно рассеянных электронов. В работе использовали микроскоп Zeiss Supra 25 (Zeiss, Германия), позволяющий проводить исследования методами рентгеноспектрального микроанализа и дифракции обратно рассеянных электронов. Химический состав поверхности был проанализирован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Экспериментальные спектры синтезированных композитных образцов и исходных наностержней оксида цинка были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-Alpha фирмы Thermo Scientific (США). Обзорные спектры, позволяющие определить все присутствующие в образцах элементы, были получены в диапазоне энергии связи 0–1350 эВ. Спектры отдельных элементов были сняты с целью более точного определения положения пиков.

Сенсорные свойства были протестированы при воздействии паров изопропилового спирта при различных температурах детектирования на специально разработанном лабораторном стенде [20, 21]. Величину сенсорного сигнала определя-

ли как отношение сопротивления оксидного слоя в атмосфере воздуха к его сопротивлению в присутствии паров изопропилового спирта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено РЭМ-изображение образца ZTO, полученного по описанной методике. Установлено, что образец представляет собой неупорядоченный массив одномерных нанобъектов диаметром ~ 300 нм и длиной ~ 2 мкм. Исследование образца ZTO методом дифракции обратно рассеянных электронов показало, что в результате гидротермальной обработки наностержней оксида цинка формируется соединение Zn_2SnO_4 (рис. 2).

На рис. 3 показаны обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры наностержней оксида цинка до гидротермальной обработки и образца тройной оксидной системы Zn–Sn–O. На поверхности образца ZTO наблюдаются элементы Zn, Sn, O и C, а на поверхности исходных наностержней оксида цинка – Zn, O и C. Наличие пиков углерода связано с адсорбцией углеводородов на поверхности образцов.

Установлены закономерности изменения энергетики поверхностных адсорбционных центров. Основные результаты сводятся к следующему. Проанализированы спектры основных уровней кислорода, цинка и олова. Проведено сравнение положения пиков цинка и кислорода в образцах ZTO и ZnO. Результаты представлены на рис. 4. В случае наностержней оксида цинка пики уровня $\text{Zn}2p$ наблюдаются при 1021.2 эВ ($\text{Zn}2p_{3/2}$) и 1044.3 эВ ($\text{Zn}2p_{1/2}$), что соответствует заряженному состоянию Zn^{2+} [22]. В случае образца ZTO положения пиков уровня $\text{Zn}2p$ наблюдаются при большей относительно структуры ZnO энергии связи (1021.7 и 1045 эВ для подуровней $\text{Zn}2p_{3/2}$ и $\text{Zn}2p_{1/2}$ соответственно). Эти значения энергии связи также соответствуют состоянию Zn^{2+} . В оксиде цинка в пик кислорода $\text{O}1s$ вносят вклад две составляющие: кислород кристаллической решетки с энергией связи 529.6 эВ и адсорбированный на поверхности кислород с энергией связи 531 эВ [23]. На поверхности образца ZTO также имеют место эти две формы кислорода: кислород кристаллической решетки имеет энергию связи 530.3 эВ, а адсорбированный кислород – 531.9 эВ. Относительно структуры оксида цинка пики кислорода также сдвинулись в сторону больших значений энергии связи. Пики уровня олова $\text{Sn}3d$ на поверхности образца ZTO наблюдаются при 486.6 эВ ($\text{Sn}3d_{5/2}$) и 494.9 эВ ($\text{Sn}3d_{3/2}$). Такое положение пиков указывает на заряженное состояние Sn^{4+} [24].

Наблюдаемый в эксперименте положительный сдвиг спектров $\text{O}1s$, $\text{Zn}2p$ и $\text{Sn}3d$ образца ZTO

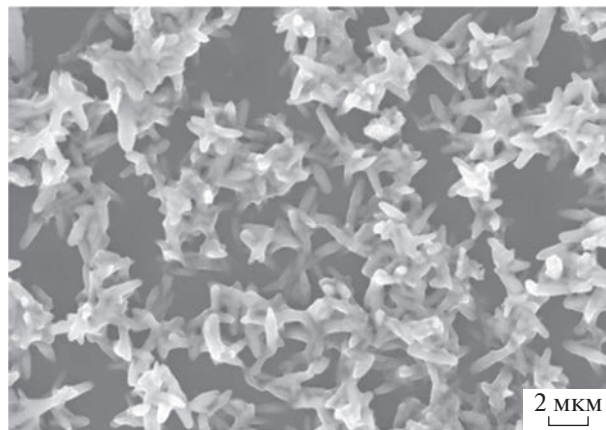


Рис. 1. РЭМ-изображение образца ZTO.

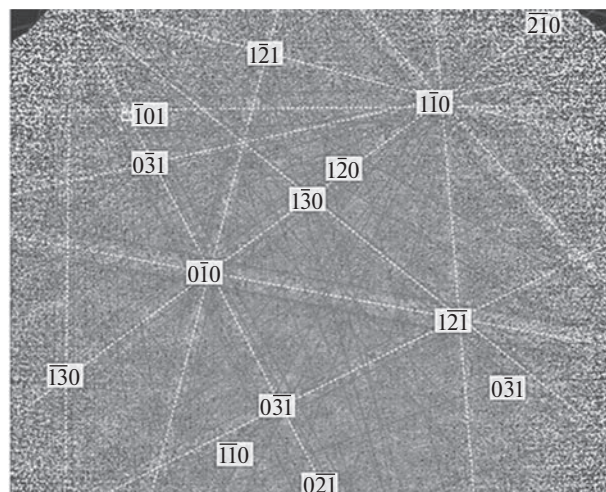


Рис. 2. Картина дифракции обратно рассеянных электронов в локальной области по линиям Кикучи.

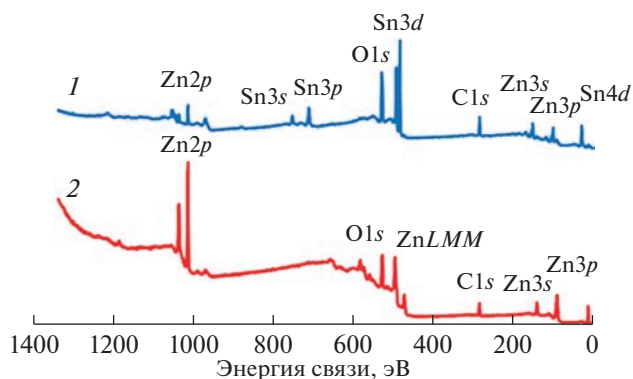


Рис. 3. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов ZTO (1) и ZnO (2).

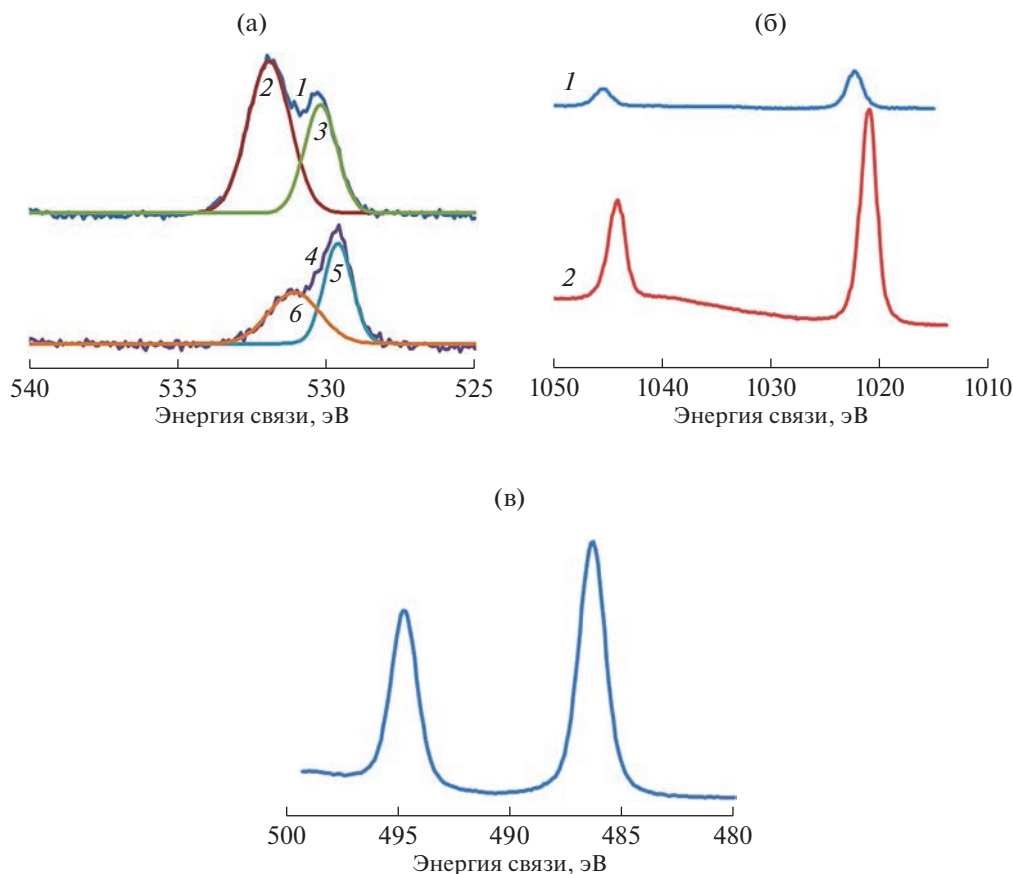


Рис. 4. Спектры основных уровней элементов образцов ZTO и ZnO: а – O1s (для образца ZTO: 1 – экспериментальный спектр, 2 – составляющая $O_{(ads)}$, 3 – составляющая O^{2-} ; для образца ZnO: 4 – экспериментальный спектр, 5 – составляющая O^{2-} , 6 – составляющая $O_{(ads)}$), б – Zn2p (1 – для образца ZTO, 2 – для образца ZnO), в – Sn3d для образца ZTO.

можно объяснить уменьшением плотности состояний внешних электронов вследствие замещения ионов Zn^{2+} в решетке ионами Sn^{4+} с большей электроотрицательностью (1.8 для Sn и 1.6 для Zn) [25].

В результате встраивания ионов Sn^{4+} в кристаллическую решетку и замещения ими ионов Zn^{2+} образуются связи Sn–O–Zn вместо исходных связей Zn–O–Zn. Электроотрицательность ионов Sn^{4+} (1.8) в связях Sn–O–Zn больше, чем электроотрицательность ионов Zn^{2+} (1.6) в Zn–O–Zn. Это способствует возможности переноса внешних электронов от ионов Zn^{2+} к ионам Sn^{4+} и уменьшает внешнюю электронную плотность ионов Zn^{2+} . В результате энергия связи электронов на уровне Zn2p увеличилась после замещения ионами Sn^{4+} [26]. Также это приводит к увеличению энергии связи O1s и Sn3d. В рассмотренных процессах увеличивается количество адсорбированного кислорода, что может быть связано с появлением дополнительных кислородных вакансий в результате гидротермальной обработки

наностержней оксида цинка и образования соединения Zn_2SnO_4 .

Исследования газочувствительных свойств ZTO были проведены при двух температурах – 156 и 310°C – при воздействии паров изопропилового спирта концентрацией 257 и 1000 млн⁻¹. Установлено, что величина сенсорного сигнала при температуре 310°C по отношению к 1000 млн⁻¹ изопропилового спирта составляет 5.36, а к 257 млн⁻¹ изопропилового спирта – 1.17. При температуре детектирования 156°C сенсорный сигнал по отношению к 1000 млн⁻¹ изопропилового спирта составляет 3.79, а к 257 млн⁻¹ изопропилового спирта – 1.14. В случае образца исходных наностержней оксида цинка величина сенсорного сигнала к 1000 млн⁻¹ изопропилового спирта при 310°C равна 2.38. Изменение сопротивления при 156°C при попеременном воздействии воздуха и паров изопропилового спирта концентрацией 1000 млн⁻¹ представлена на рис. 5. Из рисунка видно, что сопротивление восстанавливается до первоначального значения.

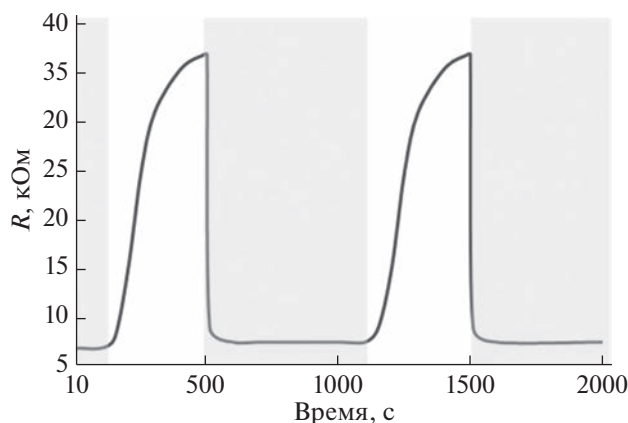


Рис. 5. Газочувствительная характеристика образца ZTO (156°C, 1000 млн⁻¹ C₃H₇OH). Цветом обозначены периоды подачи газа, без цвета — воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, гидротермальная обработка наностержней оксида цинка и образование структуры Zn₂SnO₄ приводит к улучшению их сенсорных свойств. В результате исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что при выбранных условиях синтеза происходит изменение структуры поверхностных слоев наностержней ZnO с образованием Zn₂SnO₄. Разработанная методика синтеза может быть использована для получения газочувствительных слоев Zn₂SnO₄, позволяющих эффективно детектировать органические соединения в воздухе.

БЛАГОДАРНОСТИ

В.М. Кондратьев выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку работы (Соглашение 075-03-2023-106 от 13.01.2023, проект FSMG-2021-0005).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1982. 528 с.
- Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург: Химиздат, 2016. 276 с.
- Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. Санкт-Петербург: Лань, 2017. 284 с.

- Arora I., Kumar P. // J. Alloys Compd. 2020. V. 845. P. 156316.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156316>
- Deevi K., Reddy V.K., Reddy I. // Mater. Lett. 2021. V. 283. P. 128848.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128848>
- Santhoshkumar P., Prasanna K., Jo Y.N., Kang S.H., Joe Y.C., Lee C.W. // Appl. Surf Sci. 2018. V. 449. P. 514.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.120>
- Levkevich E.A., Maksimov A.I., Kirillova S.A., Nalimova S.S., Kondrat'ev V.M., Semenova A.A. // Proc. 2020 IEEE Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EICoN Rus 2020. St. Petersburg and Moscow, 27–30 January, 2020. P. 984.
<https://doi.org/10.1109/EICoN Rus49466.2020.9039451>
- Jain S., Shah A.P., Shimpi N.G. // Nano-Struct. Nano-Objects. 2020. V. 21. P. 100410.
<https://doi.org/10.1016/j.nanos.2019.100410>
- Налимова С.С., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 4. С. 311.
<https://doi.org/10.1134/S0132665119040097>
- Das P.P., Roy A., Devi P.S. // Trans. Indian Ceram. Soc. 2016. V. 75. P. 147.
<https://doi.org/10.1080/0371750X.2016.1228482>
- Hanh N.H., Van Duy L., Hung C.M., Duy N.V., Heo Y.-W., Hieu N.V., Hoa N.D. // Sensors Actuators. A. 2020. V. 302. P. 111834.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111834>
- Chen C., Li G., Li J., Liu Y. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 1857.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.09.136>
- Wang D., Pu X., Yu X., Bao L., Cheng Y., Xu J., Han S., Ma Q., Wang X. // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 608. P. 1074.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.167>
- Anikina M.A., Ryabko A.A., Nalimova S.S., Maximov A.I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1851. P. 012010.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1851/1/012010>
- Kondrat'ev V.M., Bolshakov A.D., Nalimova S.S. // Proc. 2021 IEEE Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EICoN Rus 2021. St. Petersburg, 26–29 January 2021. P. 1163.
<https://doi.org/10.1109/EICoN Rus51938.2021.9396573>
- Рябко А.А., Максимов А.И., Вербицкий В.Н., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. Вып. 11. С. 1251.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2020.11.50098.9480>
- Bobkov A., Varezchnikov A., Plugin I., Fedorov F.S., Goffman V., Sysoev V., Moshnikov V., Trouillet V., Geckle U., Sommer M. // Sensors. 2019. V. 19. № 19. P. 4265.
<https://doi.org/10.3390/s19194265>
- Налимова С.С., Шомахов З.В., Пунегова К.Н., Рябко А.А., Максимов А.И. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 910.
<https://doi.org/10.26456/pcasenn/2021.13.910>
- Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Калажиков З.Х. // Журн. тех-

- нической физики. 2020. Т. 90. С. 1132.
<http://doi.org/10.21883/JTF.2020.07.49447.276-19>
20. Рябко А.А., Бобков А.А., Налимова С.С., Максимов А.И., Левицкий В.С., Мошников В.А., Териуков Е.И. // Журн. технической физики. 2022. Т. 92. Вып. 5. С. 758.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2022.05.52382.314-21>
 21. Nalimova S.S., Ryabko A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1697. P. 012128.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012128>
 22. Налимова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мякин С.В., Казанцева Н.Е. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 8. С. 1022.
<https://doi.org/10.1134/S1063782613080095>
 23. Nalimova S.S., Bobkov A.A., Ryabko A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Shomakhov Z.V., Kalazhokov Z.K. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1658. P. 012034.
<http://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012034>
 24. Yan S., Yu Y., Zheng W., Cao Y. // Physica E. 2019. V. 106. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.10.011>
 25. Yan S., He Z., Zhou G., Yu Y., Cao T. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2021. V. 130. P. 105818.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105818>
 26. Wang E., Yang W., Cao Y. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 20912.
<https://doi.org/10.1021/jp9041793>

Changes in the Energy of Surface Adsorption Sites of ZnO Doped with Sn

Z. V. Shomakhov^{1, *}, S. S. Nalimova^{2, **}, V. M. Kondratev^{2, 4}, A. I. Maksimov², A. A. Ryabko⁵,
 V. A. Moshnikov², O. A. Molokanov¹

¹Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia

²Saint-Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint-Petersburg, 197022 Russia

³Alferov University, Saint-Petersburg, 194021 Russia

⁴Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia

⁵Ioffe Institute, Saint-Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: shozamir@yandex.ru

**e-mail: sskarpova@list.ru

Nowadays an important task is the development of nanostructures of Zn–Sn–O ternary oxide system, which are of practical interest for various fields, including gas sensors and photocatalysts, lithium-ion batteries, and solar cells. Zinc stannate nanowires were formed by hydrothermal treatment of preliminary synthesized zinc oxide nanowires in a solution of potassium stannate and carbamide. Using scanning electron microscopy and backscattered electron diffraction, the samples were found to have a Zn₂SnO₄ structure, and their geometric dimensions did not change compared to the initial zinc oxide nanowires. The diameter of the obtained structures is about 300 nm, and the length is about 2 μm. According to X-ray photoelectron spectroscopy data, as a result of hydrothermal treatment, the surface structure changes, tin atoms are incorporated into the crystal structure of zinc oxide. A study of the gas-sensitive properties of the Zn₂SnO₄ layers have shown that they are more efficient in detecting isopropyl alcohol vapors compared to the initial zinc oxide nanowires. Zn₂SnO₄ layers allow detecting isopropyl alcohol vapors at temperatures of about 150°C. The sensor signal with respect to 1000 ppm C₃H₇OH is 3.79.

Keywords: zinc stannate, Zn₂SnO₄, hydrothermal synthesis, nanowires, nanostructures, gas sensors, X-ray photoelectron spectroscopy, chemical shift, zinc oxide, isopropyl alcohol vapor.

УДК 621.793:548.735

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМОВ ИЗНАШИВАНИЯ ТВЕРДЫХ СМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ TiN–Pb

© 2023 г. А. А. Лозован^а, *, С. Я. Бецофен^а, С. В. Савушкина^а, **, М. А. Ляховецкий^а, ***,
Л. Н. Лесневский^а, И. А. Николаев^а, Ю. С. Павлов^а, Е. П. Кубатина^а, Л. Е. Агуреев^б

^аМосковский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
Москва, 125993 Россия

^бАО ГНЦ “Центр Келдыша”, Москва, 125438 Россия

*e-mail: loz-plasma@yandex.ru

**e-mail: sveta_049@mail.ru

***e-mail: maxim.lyakhovetskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2022 г.

После доработки 14.01.2023 г.

Принята к публикации 14.01.2023 г.

Получены композитные твердые смазочные покрытия TiN–Pb толщиной ~2 мкм методом одновременного распыления Ti- и Pb-катодов двух отдельных магнетронов на титановом сплаве ВТ6. Содержание Pb в покрытии в среднем составляет ~12 ат. %. Внутренний слой покрытия характеризуется равномерным распределением Pb, а верхний – наличием островков с повышенным содержанием Pb. Морфология поверхности покрытия глобулярная, преимущественно содержит кристаллиты нанометрового размера. Отсутствие столбчатой структуры в покрытиях связано с высоким содержанием Pb, который не растворяется в TiN матрице и прерывает рост кристаллитов. Рентгенофазовый анализ показал наличие в покрытиях фаз Pb, PbO и TiN, дифракционные линии которых уширены, что свидетельствует о размере кристаллитов покрытия ~10–20 нм. Трибологические испытания покрытия TiN–Pb проводили в условиях малоамплитудного трения – фреттинг-износа в широком диапазоне изменения параметров нагружения. В режиме полного скольжения коэффициент трения составил ~0.25. При переходе из режима полного скольжения в режим возвратно-поступательного скольжения энергия, рассеиваемая при трении, падает более чем в три раза, что отражается и в резком снижении коэффициента трения с 0.25 до 0.05.

Ключевые слова: твердое смазочное покрытие, магнетронное распыление, поверхности, структура, текстура, фазы, нитрид титана, свинец, фреттинг, износ.

DOI: 10.31857/S1028096023080095, **EDN:** OAUUTC

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие нагрузки в узлах тепловых машин, а также стремление разработчиков к снижению веса изделий, приводит к постепенному отказу от жидкостной системы смазки в пользу альтернативных решений с “сухими” поверхностями: подшипников скольжения, газодинамических и магнитных подшипников и т.д. Их использование, ввиду особенностей эксплуатации, накладывает дополнительные требования к поверхностям трения, которые должны обладать повышенной износостойкостью и низким коэффициентом трения. Актуальным решением проблемы является создание твердых смазочных покрытий (ТСП), способных длительное время сопротивляться износу в условиях повышенной температуры и больших контактных давлений [1–5].

В настоящее время для нанесения трибологических покрытий все более широкое применение в промышленности находят различным вариантам магнетронного распыления [6]. Постоянное совершенствование метода позволило расширить области его применения и дало возможность контролировать структуру покрытий. Эффективными современными направлениями улучшения функциональных свойств покрытий являются: нанесение многокомпонентных покрытий, когда наряду с основным металлическим компонентом (например, Ti, Zr) в состав покрытий вводят такие элементы как Al, Cr, Nb, Y, Si; формирование многослойных покрытий, в которых за счет присутствия частиц разного химического состава получают чередующиеся слои, толщина которых может варьироваться от нескольких нм до мкм; комбинирование методов нанесения покрытий и

модифицирования поверхностных слоев, например, азотированием или ионной имплантацией [7–12]. При формировании ТСП в последнее время все больший интерес вызывают добавки мягких металлов, таких как Pb, Cu и In [13–17]. К примеру, в [13–15] медь была добавлена в покрытия TiN для достижения более высоких трибологических характеристик. Основным механизмом смазки является их повышенная пластичность и низкая прочность на сдвиг при высоких температурах. Таким образом, мягкие металлы могут пластически деформироваться во время скольжения и приспособливаться к обеим взаимодействующим поверхностям, уменьшая трение и износ. Работы [16, 17] посвящены формированию твердых смазочных покрытий на основе TiN с добавлением Pb, получаемых методом магнетронного напыления при ионном ассистировании. В [16] показано преимущество использования композитного покрытия в виде матрицы с нановключениями смазочного компонента перед многослойной конструкцией с чередующимися слоями твердой матрицы и смазочного компонента. В работе [18] изучено трибологическое поведение покрытий TiN, нанесенных методом напыления конденсацией из газовой фазы с добавлением индия. Результаты трения показали улучшение трибологических характеристик по сравнению с немодифицированными тонкими пленками TiN вплоть до температуры 450°C, а наблюдаемое ухудшение характеристик при более высоких температурах объясняется окислением индия.

В настоящей работе методом одновременного распыления моноэлементных (Ti и Pb) катодов двух отдельных магнетронов формировали композитные ТСП системы TiN–Pb, исследовали их структуру и характер процесса изнашивания.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ТСП системы TiN–Pb формировали на образцах из титанового сплава ВТ6 размером 20.0 × 20.0 × 1.5 мм и ситалла в процессе реакционно-магнетронного одновременного распыления двух отдельных моноэлементных катодов (титана марки ВТ1-0 и свинца чистотой 99.5%). Протяженные планарные магнетроны с размером обеих мишеней 273 × 112 × 10 мм были вертикально размещены в камере на дистанциях мишень–подложка $d = 220$ мм под углом 120° друг к другу и 30° от нормали к подложке (рис. 1). Протяженный ионный источник был вертикально установлен напротив подложки на расстоянии 250 мм от нее. Для снижения возможного переноса распыленных атомов с одного магнетрона на другой рядом с ними установили экраны из стали марки AISI

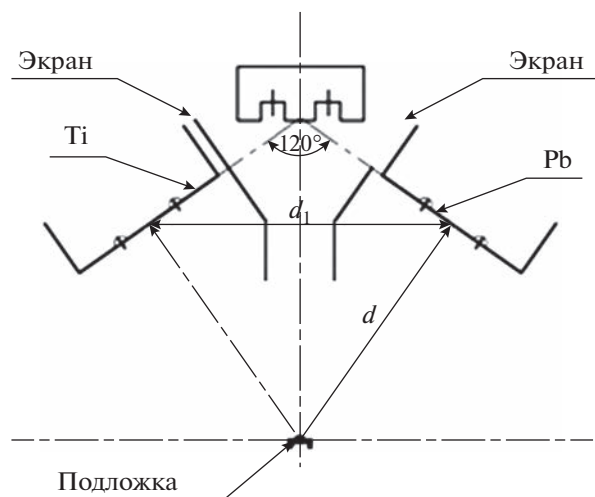


Рис. 1. Схема напыления покрытий TiN–Pb. d – Расстояние от магнетронов до подложки; d_1 – расстояние между магнетронами.

304. Газы Ag и N в вакуумную камеру подавали через ионный источник.

Образцы перед напылением очищали ультразвуковой ванне в бензине в течение 10 мин, затем устанавливали в камере и проводили ее откачку до давления 4.0×10^{-6} мм рт. ст. Образцы очищали с помощью ионного источника в течение 20 мин при $P_{Ag} = 1.0 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. при расходе Ag 6.49 см³/мин. Затем ионный источник отключали и проводили напыление слоя Ti в течение 5 мин, слоя TiN в течение 5 мин и основного слоя покрытия Ti + Pb + N₂ в течение 350 мин. Распыление Ti проводили в режиме постоянного тока со стабилизацией по току, а распыление Pb проводили в среднечастотном режиме при 40 кГц и коэффициенте заполнения $T = 80\%$. Основные параметры процесса напыления покрытий приведены в табл. 1. Общее время напыления составляло 360 мин.

Морфологию и состав покрытий исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Quanta 600 с оборудованием для энергодисперсионного рентгеновского анализа TRIDENT XM4. Толщину покрытий определяли на поперечном сколе образцов с помощью РЭМ. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-7 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с длиной волны $\lambda_{\text{ср}} = 1.54178$ Å.

Трибологические испытания образцов проводили с помощью машины трения 1407, позволяющей моделировать условия возвратно-поступательного фреттинг-изнашивания [16], в следующем диапазоне изменения параметров нагружения: перемещение $D = 5\text{--}60$ мкм; нормальная нагруз-

Таблица 1. Параметры процесса напыления покрытий: давление газов P_{Ar} , P_{Ar+N_2} ; расходы газов Q_{Ar} , Q_{N_2} ; токи разрядов I_{Ti} , I_{Pb} ; продолжительность напыления τ

Слой покрытия	P_{Ar} , мм рт. ст.	P_{Ar+N_2} , мм рт. ст.	Q_{Ar} , см ³ /мин	Q_{N_2} , см ³ /мин	I_{Ti} , А	I_{Pb} , А	τ , мин
Ti	1.0×10^{-3}	—	6.49	—	3.5	—	5
TiN	—	1.8×10^{-3}	6.49	5.18	3.5	—	5
TiN–Pb	—	1.8×10^{-3}	6.49	5.18	3.5	0.1	350

ка в контакте $F_n = 1\text{--}13$ Н; частота перемещения $f = 20$ Гц; количество циклов $n = 10^4$. В качестве контртела использовали сферу из стали ШХ-15 диаметром 12.6 мм. Окружающая среда – атмосфера лаборатории. В результате испытаний получены трибологические параметры трения: коэффициент трения, механизм взаимодействия тел.

Исследование пятен повреждения проводили с помощью РЭМ с использованием энергодисперсионного анализа методом картирования, а измерение профилей износа с помощью лазерного измерительного микроскопа Olympus LEXT OLS 5000.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для поверхности покрытия TiN–Pb характерна глобулярная морфология (рис. 2а). Средний размер глобул составляет ~ 1.3 мкм. При этом глобулы состоят из ориентированных в различных направлениях кристаллитов размером менее 0.1 мкм (рис. 2б).

Содержание Pb в покрытии в среднем составляет 12 ат. %. Для покрытия характерно высокое содержание кислорода (до 40 ат. %), что в основном связано с окислением свинца в составе покрытия, а также возможным формированием оксинитридов. При энергодисперсионном анализе методом картирования выявлено, что на поверхности покрытия присутствуют области с преимущественным содержанием Pb и O размером до 2.5 мкм (рис. 3). Рентгенофазовый анализ (рис. 4) обнаружил присутствие в покрытии помимо TiN также Pb и PbO.

Общая толщина покрытий составляет ~ 2.0 мкм (рис. 5): толщины переходных слоев Ti и TiN приблизительно по 0.05 мкм, а основного слоя покрытия TiN–Pb ~ 1.8 мкм (рис. 5а). Неоднородность толщины покрытия обусловлена глобулярной морфологией поверхности (размер глобул достигал 0.3 мкм). Основной слой покрытия можно разделить на два слоя: внутренний, на границе с переходными слоями, который характеризуется

равномерным распределением Pb, и верхний толщиной ~ 0.6 мкм (рис. 5б), характеризующийся наличием островков с повышенным содержанием Pb (белые пятна во 2 слое на рис. 5в). Характерное метастабильное состояние для процесса формирования покрытия может приводить к фазовой миграции мягкого и легкоплавкого компонента, и получению его более высокой концентрации в поверхностном слое покрытия, как это было показано также в работе [14].

Обычно покрытие TiN, полученное методами осаждения, имеет ярко выраженную столбчатую структуру. Такое строение в подавляющем большинстве случаев сочетается с выраженной текстурой, с преимущественной ориентацией зерен параллельно кристаллографической плоскости (111). Однако рентгенограмма TiN–Pb покрытия (рис. 4) свидетельствует об отсутствии текстуры у покрытия. Дифракционные линии всех присутствующих фаз, включая Pb, PbO и TiN, характеризуются значительным уширением, свидетельствующим о том, что размер кристаллитов покрытия составляет $\sim 10\text{--}20$ нм. Можно предположить, что отсутствие столбчатой структуры покрытия связано с его прерывистым ростом, обеспечиваемым Pb, который не растворяется в TiN матрице и имеет слабую склонность к нитридации. В результате образования на поверхности кристаллитов TiN зародышей Pb и PbO фаз происходит прерывание их роста и сохранение размера зерен менее 100 нм. Кроме того, частицы Pb и PbO фаз стимулируют

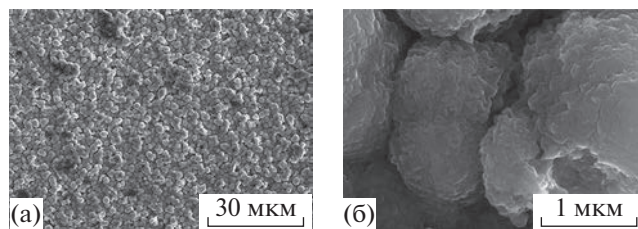


Рис. 2. РЭМ-изображения во вторичных электронах морфологии поверхности покрытия TiN–Pb на подложке из титанового сплава ВТ6 (а) и отдельных глобул (б).

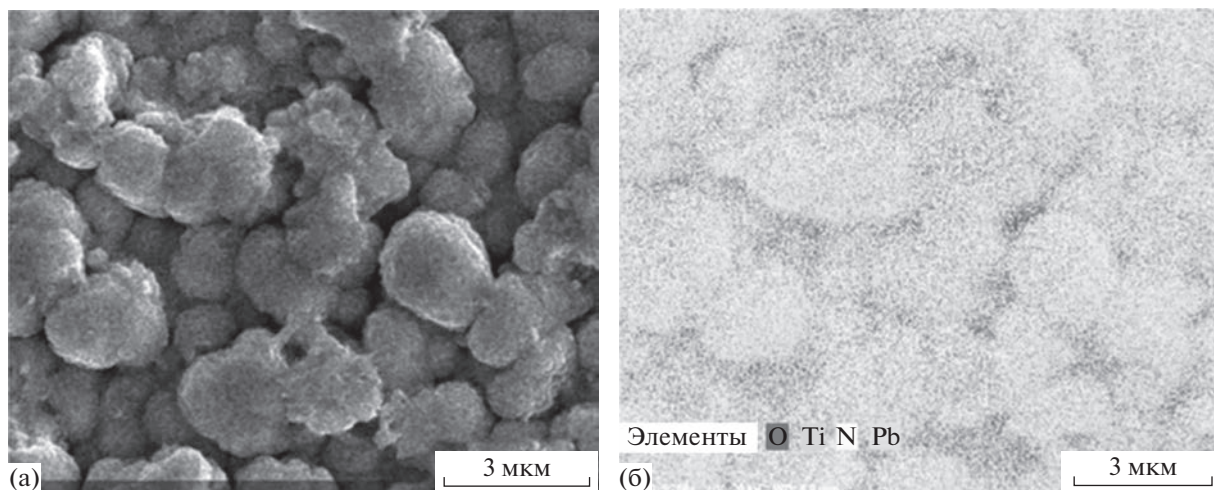


Рис. 3. РЭМ-изображение во вторичных электронах поверхности покрытия TiN–Pb на подложке из титанового сплава ВТ6 (а) и суммарная карта распределения элементов по данной области, полученная с помощью рентгеновского спектрального анализа (б).

формирование произвольно ориентированных зародышей TiN, что препятствует формированию выраженной текстуры. В работе [17] показано, что увеличение текстурного компонента (111) в покрытии TiN приводит к уменьшению износостойкости. Таким образом, полученная структура покрытия TiN способствует увеличению микротвердости и износостойкости: чередование кристаллических и аморфных областей и уменьшение зерен обеспечивают упрочнение в соответствии с законом Холла-Петча. Похожий эффект был показан для покрытия TiN–Cu в работах [13–15].

В двухкомпонентных покрытиях текстура стабильно воспроизводится в широких пределах вариации параметров напыления. Многокомпо-

нентные покрытия, к которым можно отнести и TiN–Pb, имеют отличающийся от двухкомпонентных механизм формирования структуры, о чем свидетельствуют радикальные изменения текстуры [7]. К примеру, в работах [8, 9] найдено, что добавление Al и Si в состав покрытий TiN сопровождается изменением текстуры, когда выраженная текстура с преимущественной ориентацией зерен параллельно (111), характерная для TiN покрытий, переходит в состояние без выраженной текстуры. Этот процесс сопровождается значительным уширением дифракционных линий, свидетельствующим об уменьшении размера кристаллитов и формировании псевдоаморфной структуры, которой соответствует размер зерен < 10 нм.

Трибологические испытания покрытия TiN–Pb проведены в условиях малоамплитудного трения – фреттинг-износа. В этих условиях взаимодействие трущихся тел может происходить в режимах, отличающихся различными механизмами разрушения поверхностей, в которых могут превалировать усталостные процессы, абразивное повреждение продуктами износа, либо адгезионное изнашивание [19, 20].

Для диагностики механизма трения при фреттинге в работе был использован энергетический подход [21], заключающийся в определении энергии диссипации в контакте путем измерения мгновенных значений силы трения и перемещения с частотой, как минимум в 20 раз превышающей частоту перемещения тел. Анализ полученных данных через петли фрикционного гистерезиса (рис. 6) позволяет оценить путем расчета индекса скольжения (S) [22] режимы взаимодей-

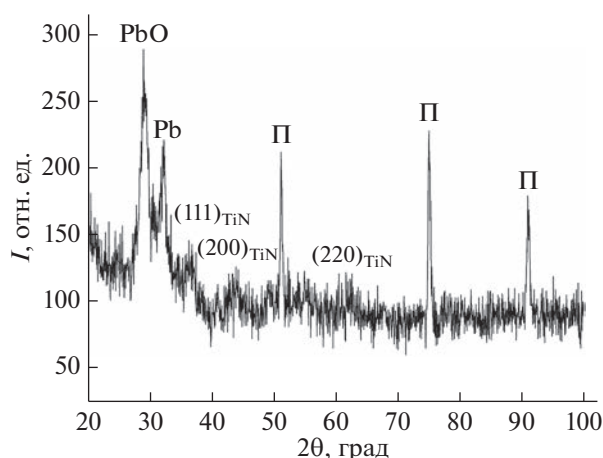


Рис. 4. Рентгенограмма TiN–Pb покрытия на подложке (П).

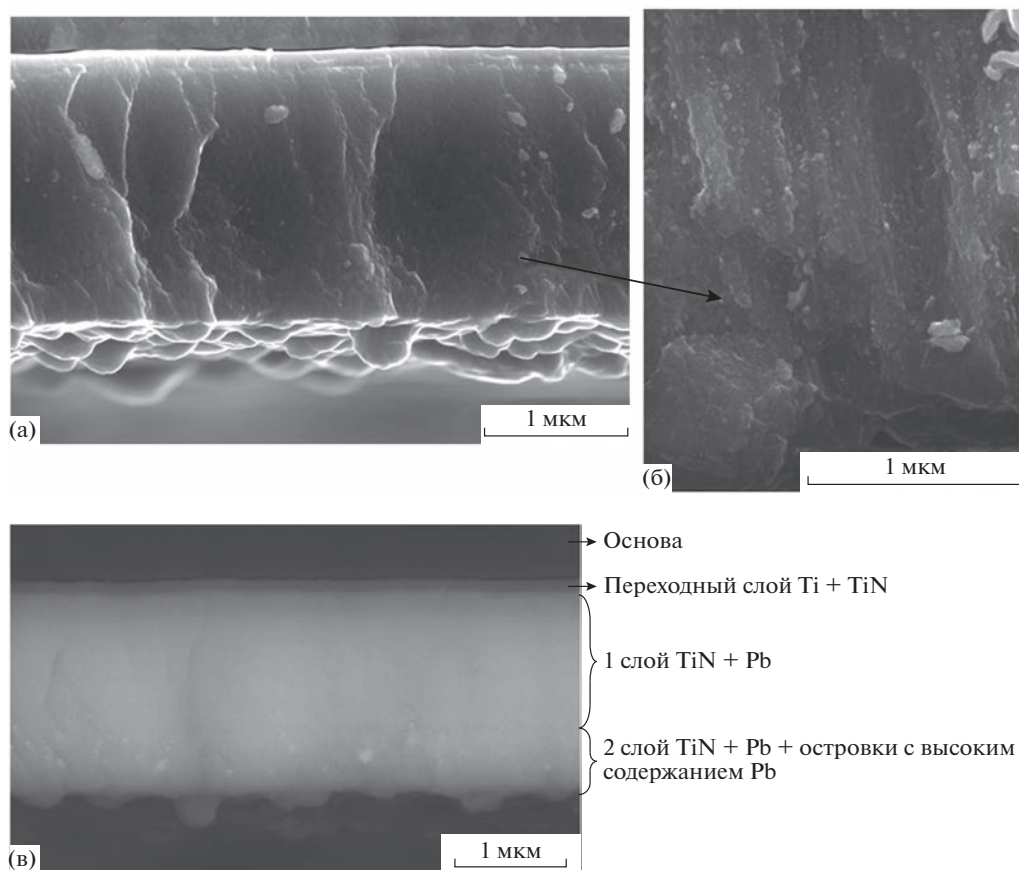


Рис. 5. РЭМ-изображения во вторичных электронах структуры покрытий TiN–Pb на поперечном сколе подложки из ситалла (а, б), в обратно отраженных электронах с обозначением слоев покрытия (в).

ствия трущихся тел непосредственно в процессе эксперимента и построить карту фреттинга [23]. Такой метод оценки режимов трения по динамическому состоянию системы имеет преимущества в скорости построения карты. Более точный, но при этом трудоемкий метод — оценка по состоянию материала после испытаний — требует, в том числе, и металлографических исследований для выявления трещин.

Для построения карты фреттинга эксперименты проводили в широком диапазоне изменения параметров нагружения. Полученная карта фреттинга на основе анализа форм и характеристик фрикционного гистерезиса приведена на рис. 7.

Как известно [24], в режиме полного скольжения при фреттинге превалирует процесс абразивного и адгезионного взаимодействия тел (режим полного скольжения обозначен квадратами на рис. 7); в смешанном режиме — быстротекущее разрушение усталостного характера (кресты); в режиме частичного проскальзывания — усталостное разрушение с низкой скоростью образования трещин (треугольники).

Как видно из рис. 7, часть результатов экспериментов вошло в зону возвратно-поступательного скольжения (окружности), что соответствует обычному процессу трения без характерных

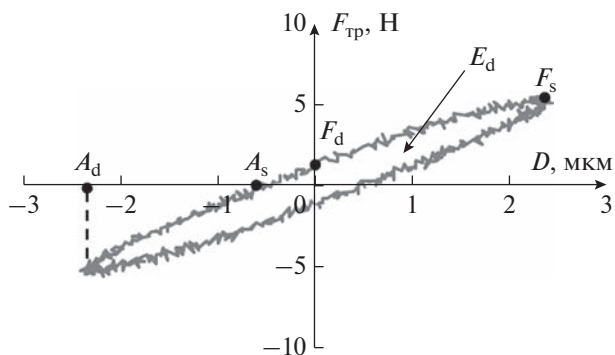


Рис. 6. График фрикционного гистерезиса при возвратно-поступательном перемещении: A_s — амплитуда скольжения; A_d — амплитуда смещения; F_s — статическая (максимальная) сила трения; F_d — динамическая сила трения, измеренная при нулевом смещении и максимальной скорости скольжения; E_d — рассеиваемая энергия.

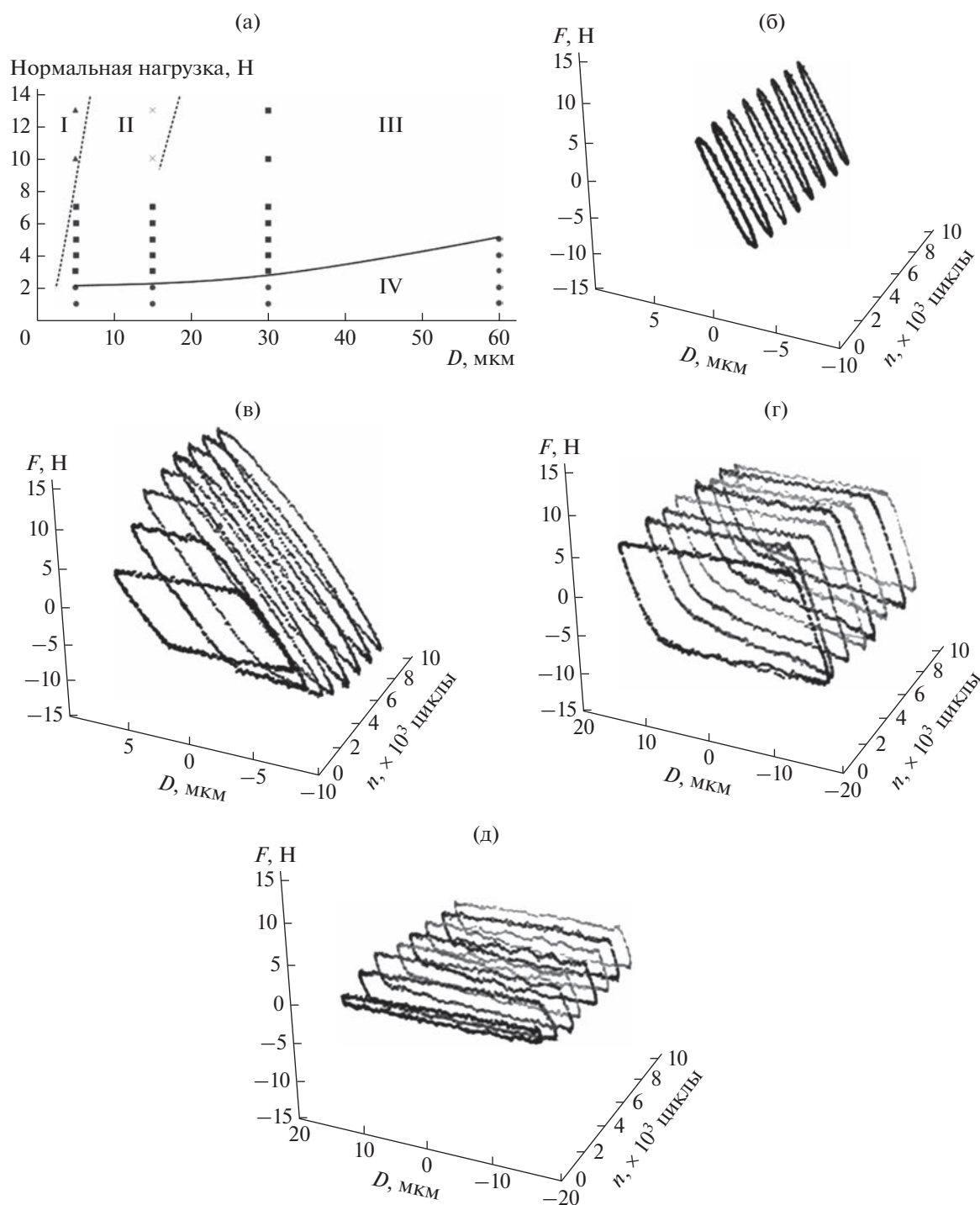


Рис. 7. Карта фреттинга ТСП системы TiN–Pb, полученной на подложке из титанового сплава ВТ6 (а): I – режим частичного проскальзывания (б); II – смешанный режим (в); III – режим полного скольжения (г); IV – режим возвратно-поступательного скольжения (д).

для фреттинга особенностей взаимодействия, трущихся тел.

Обозначенные механизмы разрушения материалов, полученные из расчета петель фрикционного гистерезиса, были подтверждены морфоло-

гией пятен износа после испытаний. Так на рис. 8 приведено изображение пятна износа, полученного при $D = 5$ мкм и $F_n = 13$ Н. Как видно, пятно износа представляет собой небольшое неравномерное повреждение с характерными размерами

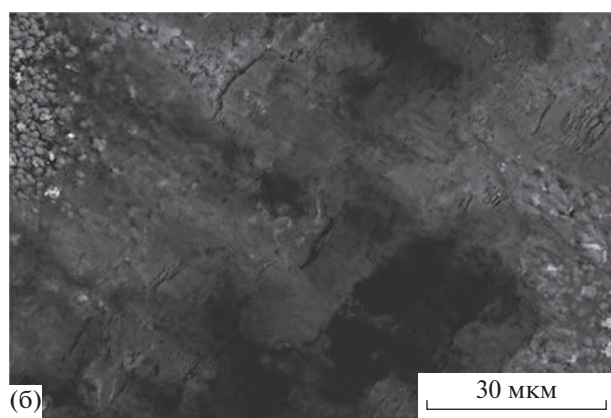
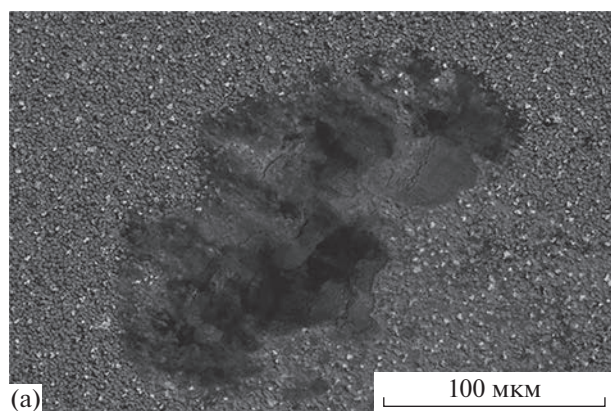


Рис. 8. РЭМ-изображения в обратно отраженных электронах повреждения покрытия TiN–Pb на подложке из титанового сплава ВТ6, полученного при $D = 5$ мкм и $F_n = 13$ Н: общий вид морфологии области повреждения (а), микротрещины в области повреждения (б).

~100 мкм вдоль оси перемещения и ~250 мкм поперек. При большем увеличении (рис. 8б) обнаружены трещины на поверхности покрытия длиной до 15 мкм, которые находятся строго перпендикулярно к направлению трения тел. Таким образом, механизм разрушения поверхности покрытия соответствует преобладающим процессам для режима частичного проскальзывания — усталостному разрушению, которое возникает в результате действия знакопеременной силы трения в контакте в совокупности с наличием перехода между зонами скольжения и упругого взаимодействия тел.

В смешанном режиме ($D = 15$ мкм, $F_n = 10$ Н) процесс усталостного разрушения при той же базе испытаний значительно усугубляется — формируется ярко выраженная сеть трещин на всей площади пятна контакта на поверхности покрытия (рис. 9). Процесс дальнейшего разрушения может привести к отслаиванию крупных агломе-

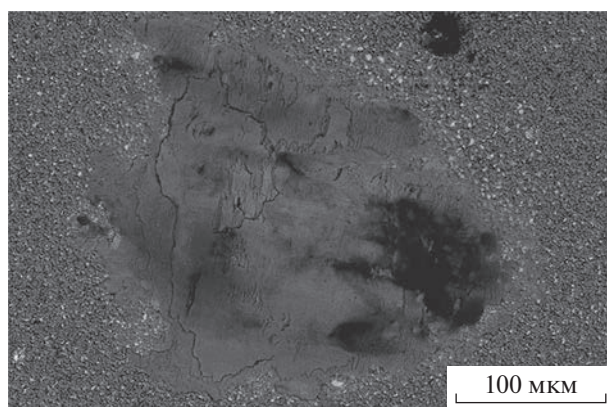


Рис. 9. РЭМ-изображение в обратно отраженных электронах повреждения покрытия TiN–Pb на подложке из титанового сплава ВТ6, полученного при $D = 15$ мкм, $F_n = 10$ Н.

ратов покрытия в процессе трения и взаимодействия контртела с подложкой, а также, при определенных условиях, к переходу трещин с покрытия в поверхностный слой металла.

В режиме полного скольжения ($D = 30$ мкм, $F_n = 3$ Н) механизм разрушения полностью изменяет свой характер: начинают превалировать процессы абразивного взаимодействия (рис. 10). Благодаря добавлению в состав композиционного покрытия пластичного компонента — свинца, образуется характерный сдвиговый рельеф покрытия вдоль направления движения тел (рис. 10а).

Также надо отметить, что уровень энергии диссипации в режиме полного скольжения наиболее высокий, что косвенно говорит о достаточно большой скорости изнашивания. Элементный анализ пятна износа показывает появление в центре пятна зон с повышенным содержанием титана (рис. 10б), связанных с началом процесса полного изнашивания покрытия до металла-подложки.

Представляет интерес тот факт, что при переходе из режима полного скольжения в режим возвратно-поступательного скольжения энергия диссипации падает более чем в три раза, что отражается и в резком снижении коэффициента трения с 0.25 до 0.05.

При анализе пятен повреждений для режима возвратно-поступательного и полного скольжения с помощью лазерного микроскопа можно наблюдать взаимосвязь между шириной петли гистерезиса и глубиной пятна повреждения (рис. 11): скорость изнашивания покрытия достаточно сильно зависит от прикладываемой нормальной нагрузки, что с одной стороны говорит о необходимости повышения несущей способности покрытия,

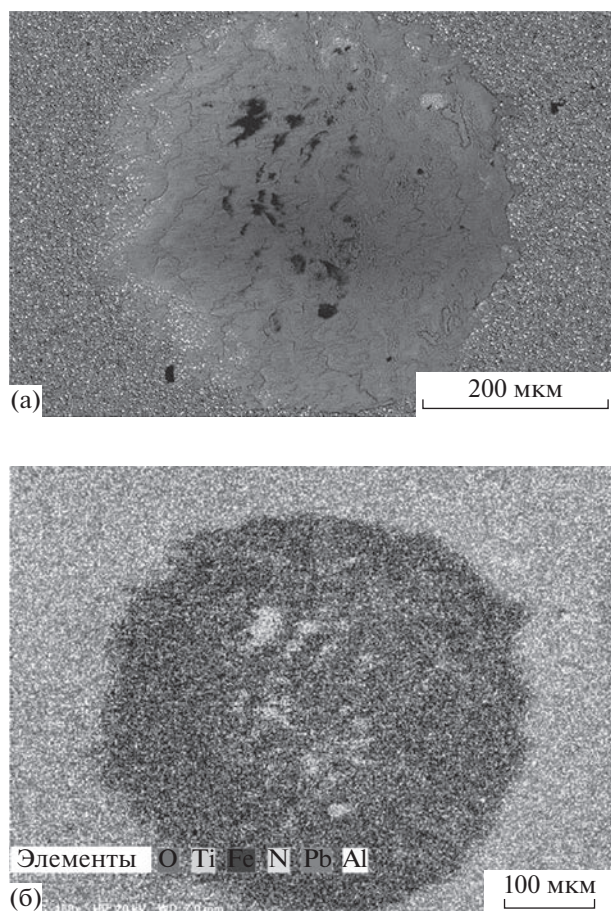


Рис. 10. РЭМ-изображение в обратно отраженных электронах повреждения покрытия TiN–Pb на подложке из титанового сплава ВТ6, полученного при $D = 30$ мкм и $F_n = 3$ Н (а) и суммарная карта распределения элементов по данной области (б).

а с другой о положительном влиянии добавки свинца для снижения коэффициента трения.

Таким образом, режим возвратно-поступательного скольжения, как и режим частичного проскальзывания, для твердого смазочного покрытия системы TiN–Pb возникает в узких диапазонах нагрузок и перемещений. Основным режимом трения при фреттинге является режим полного скольжения. Смешанный режим также возникает в узком диапазоне нагрузок, с образованием сети трещин, которая может привести к его отслаиванию. В режиме полного скольжения устанавливается коэффициент трения равный ~ 0.25 , что значительно ниже коэффициента трения TiN без добавок Pb, который находится в диапазоне $\sim 0.75–0.9$ [25, 26]. Стоит отметить, что скорость изнашивания покрытия достаточно высока, что к концу испытания приводит к локальному разрушению покрытия.

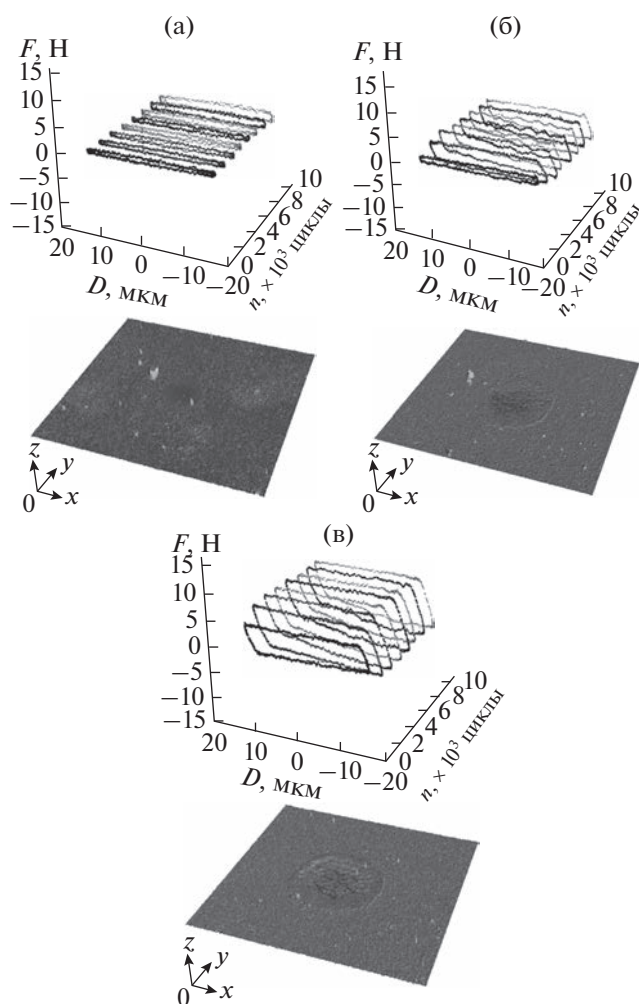


Рис. 11. Изменение формы петли гистерезиса в ходе эксперимента и вид пятна износа на поверхности образца в конце эксперимента при $D = 30$ мкм и $F_n = 1$ (а); 2 (б); 3 Н (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом одновременного распыления моноэлементных (Ti и Pb) катодов двух отдельных магнетронов на подложке из титанового сплава ВТ6 получены композитные твердосмазочные покрытия TiN–Pb толщиной ~ 2 мкм. По данным рентгеновского спектрального анализа содержание Pb в покрытии в среднем составляет ~ 12 ат. %. Для покрытия характерна глобулярная морфология, а основной его слой можно разделить на две области: внутреннюю, которая характеризуется равномерным распределением Pb, и верхнюю с повышенным содержанием Pb, что связано с фазовой миграцией легкоплавкого компонента. Покрытие TiN–Pb обладает дисперсной структурой с кристаллитами размером до нескольких десятков нанометров, ему не свойственна характерная

для TiN покрытий столбчатая структура, а также обычно сочетающаяся с ней выраженная текстура с преимущественной ориентацией зерен параллельно кристаллографической плоскости (111). Эти свойства обусловлены воздействием частиц Pb и PbO, которые стимулируют зарождение произвольно ориентированных кристаллитов TiN и препятствуют их росту. В режиме полного скольжения наблюдается приемлемый для ТСП коэффициент трения ~0.25. В режиме возвратно-поступательного скольжения коэффициент трения устанавливался на уровне ~0.05. Для повышения трибологических свойств в режиме полного скольжения требуется увеличение несущей способности покрытий системы TiN–Pb.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00754).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент на изобретение 2416675 (РФ) Способ формирования композитных твердосмазочных покрытий на рабочих поверхностях узлов трения / Лесневский Л.Н., Тюрин В.Н., Ушаков А.М. Московский авиационный институт. 2011. 7 с.
2. Aouadi S.M., Luster B., Kohli P., Muratore C., Voevodin A.A. // *Surf. Coat. Technol.* 2009. V. 204. № 6. P. 962.
<https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.04.010>
3. Aouadi S.M., Gao H., Martini A., Scharf T.W., Muratore C. // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 257. P. 266.
<https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.064>
4. Кондратьев В.А., Лесневский Л.Н., Тюрин В.Н., Ушаков А.М. // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2004. № 2. С. 49.
5. Lesnevskii L.N., Lezhnev L.Yu., Lyakhovetskii M.A. et al. // *J. Machinery Manufacture Reliability.* 2017. V. 46. P. 25.
<https://www.doi.org/10.3103/S1052618817010101>
6. Turkin A.A., Pei Y.T., Shaha K.P. et al. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. № 9. P. 094330-1.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3506681>
7. Hasegawa H., Kimura A., Suzuki T. // *Surf. Coat. Technol.* 2000. V. 132. № 1. P. 76.
[https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00737-4](https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00737-4)
8. Yoo Y., Le D.P., Kim J.G. et al. // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. № 11. P. 3544.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.069>
9. Betsofen S.Ya., Plikunov V.V., Petrov L.M., Bannykh I.O. // *Aviation Industry.* 2007. № 4. P. 9.
10. Tan S., Zhang X., Wu X., Fang F., Jiang J. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 6. P. 1850.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.114>
11. Chang Ch.-L., Lin Ch.-T., Tsai P.-Ch., Ho W.-Y., Wang D.-Y. // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. № 16. P. 5324.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.087>
12. Discerens M., Patscheider J., Levy F. // *Surf. Coat. Technol.* 1998. V. 108. P. 241.
[https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00560-X](https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00560-X)
13. Блинков И.В., Волхонский А.О., Лантев А.И., Свиридова Т.А., Табачкова Н.Ю., Белов Д.С., Еришова А.В. // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2013. № 2. С. 55.
<https://www.doi.org/10.17073/1997-308X-2013-2-54-59>
14. Yea F., Suna X. // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2018. V. 28. № 1. P. 40.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.01.001>
15. Семенов А.П., Цыренов Д.Б., Семенова И.А., Смирнягина Н.Н. Синтез нанокристаллических покрытий TiN–Cu на принципе сопряжения процессов вакуумно-дугового испарения Ti и магнетронного распыления Cu в вакуумной установке ВУ-1Б. Издательства БНЦ СО РАН. Сборники, 2018. 134 с.
16. Lozovan A.A. et al. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 52. № 39.
<https://www.doi.org/10.1088/1757-899X/387/1/012048>
17. Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ляховецкий М.А., Павлов Ю.С., Грушин И.А., Кубатина Е.П., Николаев И.А. // *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. № 4. С. 70.
<https://www.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-70-77>
18. Guleryuz C.G., Krzanowski J.E., Veldhuis S.C., Fox-Rabinovich G.S. // *Surf. Coat. Technol.* 2009. V. 203. P. 3370.
19. Suciu C.V., Uchida T. // *Parallel Grid Cloud Internet Computing.* 2010. P. 560.
<https://www.doi.org/10.1109/3PGCIC.2010.96>
20. Lesnevskiy L.N., Lyakhovetskiy M.A., Savushkina S.V. // *J. Friction Wear.* 2016. V. 37. № 3. P. 268.
<https://www.doi.org/10.3103/S1068366616030107>
21. Fouvry S., Kapsa Ph., Vincent L. // *Wear.* 1996. V. 200. № 1. P. 186.
[https://www.doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07306-1](https://www.doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07306-1)
22. Ma L., Eom K., Geringer J., Jun T.-S., Kim K. // *Coatings.* 2019. V. 9. № 8. P. 501.
<https://www.doi.org/10.3390/coatings9080501>
23. Fouvry S., Kapsa Ph., Vincent L. // *Fretting Fatigue: Current Technol. Practices. ASTM STP 2000. 1367.* P. 49.
<https://www.doi.org/10.1520/STP14721S>
24. Kapsa P., Fouvry S., Vincent L. // *Wear Mechanisms Mater. Practice.* 2005. P. 317.
<https://www.doi.org/10.1002/9780470017029.ch13>
25. Holleck H., Schier V. // *Surf. Coat. Technol.* 1995. V. 76. № 1. P. 328.
[https://www.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02555-3](https://www.doi.org/10.1016/0257-8972(95)02555-3)
26. Liu A., Deng J., Cui H., Chen Y., Zhao J. // *Int. J. Refractory Metals Hard Mater.* 2012. V. 31. P. 82.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.09.010>

Study of the Structure and Mechanisms of Wear of Solid-Lubricant Coatings of the TiN–Pb System

A. A. Lozovan^{1,*}, S. Ya. Betsofen¹, S. V. Savushkina^{1,**}, M. A. Lyakhovetsky^{1,***}, L. N. Lesnevsky¹,
I. A. Nikolaev¹, Yu. S. Pavlov¹, E. P. Kubatina¹, L. E. Agureev²

¹*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*

²*JSC State Research Center “Keldysh Center”, Moscow, 125438 Russia*

**e-mail: loz-plasma@yandex.ru*

***e-mail: sveta_049@mail.ru*

****e-mail: maxim.lyakhovetskiy@mai.ru*

Composite solid lubricating coatings TiN–Pb with a thickness of $\sim 2 \mu\text{m}$ were produced by co-sputtering of Ti and Pb cathodes of two separate magnetrons on titanium alloy VT6. The Pb content in the coating averages $\sim 12 \text{ at. \%}$. The inner layer is coating characterized by a uniform distribution of Pb, and the upper layer is characterized by the presence of islands with a high content of Pb. The coating structure is globular, predominantly containing nanometer-sized crystallites. The absence of a columnar structure of the coating is associated with a high content of Pb, which is insoluble in the TiN matrix and interrupts the growth of crystallites. X-ray diffraction analysis showed the presence of Pb, PbO, and TiN phases in the coatings. The diffraction lines are broadened, which indicates that the crystallite size is $\sim 10\text{--}20 \text{ nm}$ in the coating. Tribological tests of the TiN–Pb coating were carried out under conditions of low-amplitude friction – fretting wear in a wide range of loading parameters. In the full slip mode, a friction coefficient of ~ 0.25 is observed. During the transition from the full slip mode to the reciprocating slip mode, the energy dissipated during friction drops by more than three times, which is also reflected in a sharp decrease in the friction coefficient from 0.25 to 0.05.

Keywords: coating, magnetron sputtering, structure, texture, phases, titanium nitride, lead, solid lubricant coating, fretting, wear.

УДК 620.18:620.111.3:66-98

*Ушел из жизни
замечательный человек и ученый,
один из основоположников
метода барокриодеформирования
Павел Александрович Хаймович
Его светлой памяти посвящена
настоящая работа*

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ БАРОКРИОДЕФОРМИРОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ

© 2023 г. А. В. Данюк^а, Д. Л. Мерсон^а, Е. В. Черняева^{б, *}

^аТольяттинский государственный университет, Тольятти, 445020 Россия

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

*e-mail: lena@smel.math.spbu.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Исследованы микроструктура, механические и акустические свойства образцов меди в исходном состоянии и после барокриодеформирования в разных режимах. Показано, что криогенные температуры способствуют значительному измельчению зерен за счет активизации процессов механического двойникования, формируется однородная структура со средним размером зерна 5–8 мкм. Барокриодеформирование при температурах до 125 К приводит к снижению пластичности и значительному увеличению твердости. Дальнейшее понижение температуры, наоборот, способствует существенному увеличению пластичности, а также уменьшению твердости. Отмечена корреляция медианной частоты акустической эмиссии со значением твердости при всех температурах барокриодеформирования.

Ключевые слова: барокриодеформирование, микроструктура, растровая электронная микроскопия, дифракция отраженных электронов, акустическая эмиссия, инструментальное индентирование.

DOI: 10.31857/S102809602308006X, EDN: OBZXYS

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов изменения свойств металлических материалов является барокриодеформирование (БКД), при котором материал пластически деформируется в условиях всестороннего сжатия при криогенных температурах [1]. В [2–5] было показано, что температуры ниже 120 К способствуют формированию в металлах структур, отличающихся существенно меньшим размером зерна, чем после деформации при комнатной или повышенных температурах. Высокие гидростатические давления позволяют избежать возникновения микронесплошностей и обеспечивают практически полное устранение дефектов типа пор и трещин, что в совокупности с криогенными температурами позволяет деформировать даже материалы с низкой пластичностью, достигая максимального диспергирования

структуры и улучшения механических свойств [6–13].

Деформационная обработка металлов является важной составляющей в различных отраслях промышленности. Поэтому при разработке новых методов пластического деформирования актуальна оценка качества получаемых при этом заготовок.

Целью настоящей работы было установление закономерностей формирования микроструктуры и механических характеристик меди в зависимости от режимов барокриодеформирования — температуры и степени деформации. В работе решали следующие задачи: исследовать микроструктуру меди в зависимости от изменения температуры и степени деформации БКД; определить влияние сформировавшейся после БКД микроструктуры на механические свойства меди; ис-

Таблица 1. Режимы БКД исследуемых образцов

Образцы	Параметры	
	температура, К	деформация δ , %
№ 1	20	60
№ 2	77	
№ 3	125	
№ 4	190	
№ 5	300	
№ 6	77	40
Исх. № 7	—	—

следовать поведение параметров акустической эмиссии в процессе индентирования барокриодеформированных образцов меди.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовали образцы бескислородной меди чистотой 99.98%, подвергнутые пластической деформации методом БКД (установка и методика описана в [14]) в различных режимах (табл. 1).

Степень деформации при экструдировании вычисляли по обычной формуле:

$$\delta = [(d_0^2 - d_k^2)/d_0^2] \times 100\%,$$

где d_0 и d_k — начальный диаметр заготовки и диаметр экструдата соответственно. Из полученных экструдатов были изготовлены образцы в виде таблеток толщиной 0.8–1 мм и диаметром 3–4 мм. Для микроскопических исследований они (как и таблетка из исходной меди) были электролитически отполированы до зеркального блеска на установке LectroPol-5. Необходимо отметить, что образцы для настоящего исследования были получены 35 лет назад.

Исследования микроструктуры

Микроструктурные исследования осуществляли методами растровой электронной микро-

скопии (РЭМ), а также анализируя картины дифракции отраженных электронов. Для РЭМ использовали микроскоп Zeiss SIGMA (Германия). Картины дифракции отраженных электронов получали при помощи детектора (EBSD)EDAX. Полученные картины анализировали с использованием программного обеспечения, поставляемого вместе с РЭМ. Для исследования влияния неоднородности протекания деформации по сечению образца в процессе экструдирования РЭМ-изображения получали в трех областях: на крае образца, в середине радиуса и в центре. Схема проведения РЭМ-исследований представлена в табл. 2.

Детектор отраженных электронов был установлен в порт камеры образцов перпендикулярно оси наклона столика с образцами. При последовательном перемещении электронного зонда по регулярной сетке точек на образце для каждой точки формировалась картина дифракции отраженных электронов, которую анализировали с помощью специализированного программного обеспечения. Полученную информацию использовали для реконструкции микроструктуры в виде ориентационных карт. Карту ориентаций задавали с шагом сканирования между точками 300 нм при увеличении 500 $\times$ и с шагом 100 нм при увеличении 2000 $\times$.

Механические испытания заключались в инструментальном индентировании, которое проводили на установке NANOVEA (США), представляющей собой универсальный измерительный комплекс для исследования процессов контактного деформирования материалов в широком диапазоне нагрузок и скоростей деформирования. Управление установкой и прием данных осуществляли через персональный компьютер. В качестве индентора использовали алмазный наконечник в форме правильной четырехгранной пирамиды с углом $\alpha = 136^\circ$ между противоположными гранями при вершине (алмазный наконечник Виккерса).

Образец располагался на предметном столике перпендикулярно оси приложения нагрузки. В испытательном цикле задавали следующие значения: время приложения нагрузки и ее снятия 30 с, время удержания максимальной нагрузки 30 с. Максимальная нагрузка составляла 10 Н при по-

Таблица 2. Схема исследования микроструктуры образцов

стоянной скорости нагружения 20 Н/мин. Типичный вид диаграммы индентирования в координатах $F-h$ (сила—глубина внедрения) представлен на рис. 1. В ходе испытания на диаграмме фиксировали значения нагрузки в зависимости от глубины индентирования, после чего автоматически вычисляли твердость по степени деформации.

Акустико-эмиссионные исследования

Акустико-эмиссионные исследования заключались в изучении сигналов акустической эмиссии, возникающих при внедрении алмазной пирамиды Виккерса на установке NANOVEA. Для регистрации сигналов применяли широкополосный пьезоэлектрический датчик фирмы Fujisemac, а также усилитель РАС с усилением 66 дБ. Для сбора данных использовали двухканальную 18-битную плату цифровой регистрации сигнала акустической эмиссии PCI-2 фирмы РАС.

В качестве системы сбора данных применяли программное обеспечение AEwin, которое позволяет записывать, сохранять и анализировать сигнал акустической эмиссии, а также (при необходимости) другие параметры эксперимента, например, нагрузку, деформацию, силу трения.

Образец располагался на датчике акустической эмиссии перпендикулярно оси приложения нагрузки, после чего проводили индентирование с одновременным сбором параметров акустической эмиссии. В испытательном цикле задавали следующие значения: время приложения нагрузки и ее снятия 15 с, время удержания максимальной нагрузки 10 с. Максимальная нагрузка индентирования составляла 200 Н при постоянной скорости нагружения 800 Н/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопическое исследование

РЭМ-изображение микроструктуры образца меди в исходном состоянии показано на рис. 2а. Наблюдается полиэдрическая структура, состоящая из зерен в форме многогранников, средний размер которых равен 25 мкм. Зерна содержали внутри себя двойники, что характерно для отожженного состояния.

Влияние температуры деформирования на микроструктуру в большей степени проявляется по краям образцов и ослабевает по достижении центра. Влияние температуры БКД на микроструктуру меди в интервале от 300 до 125 К практически одно и то же. Понижение температуры до 125 К способствует измельчению структуры, однако наблюдается более существенная разница в размерах зерен (рис. 3а–3в).

В образцах, деформированных в этой области температур, преобладает текстурный компонент $\{111\}$. Этот факт объясняется тем, что в ГЦК-ме-

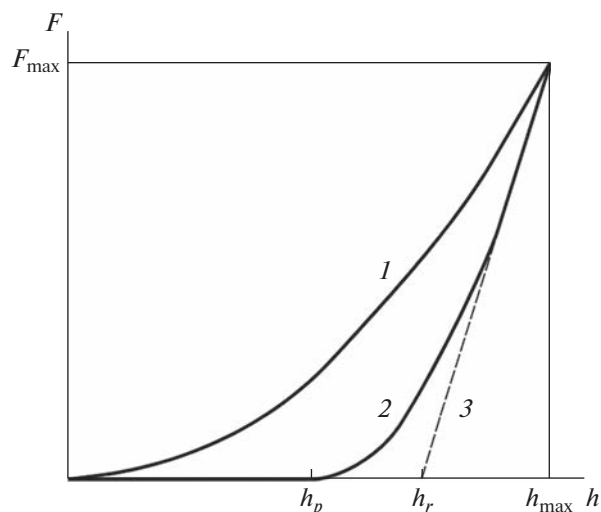


Рис. 1. Диаграмма $F-h$: 1 — прямая ветвь, соответствующая увеличению испытательной нагрузки (нагружению); 2 — обратная ветвь, соответствующая уменьшению испытательной нагрузки (разгрузке); 3 — касательная к кривой 2 при $F_{\max}$.

таллах основная плоскость скольжения $\{111\}$, поэтому на картинах дифракции отраженных электронов увеличивается площадь участков, связанных с этим механизмом деформации. Однако с понижением температуры скольжение затрудняется, и к числу основных механизмов деформации подключается двойникование, о чем свидетельствует значительное количество двойников в структуре образцов, подвергнутых БКД при криогенных температурах. Это хорошо видно при сравнении микроструктуры всех образцов на изображениях с большим увеличением (рис. 3). Такая разница в активности действующих механизмов деформации обусловлена изменением соотношения величин критического сдвигового напряжения для активации скольжения и напряжения активации двойникования с понижением температуры деформации. Таким образом, понижение температуры деформации до криогенных значений привело к стимулированию механического двойникования и, соответственно, измельчению зеренной структуры.

Согласно полученным результатам, по всей толщине образцов наблюдается относительно однородная микроструктура. При понижении температуры БКД до 77 К значительно увеличивается фрагментация структуры, средний размер зерен составляет около 5–8 мкм. В меди, барокридеформированной при 20 К, формируется структура с еще большей степенью дисперсности.

При температурах БКД до 125 К в некоторых зонах наблюдается значительная неоднородность зерен по размеру (рис. 4). Вероятно, это рекристаллизованные области, обусловленные длительным хранением образцов при комнатной темпе-

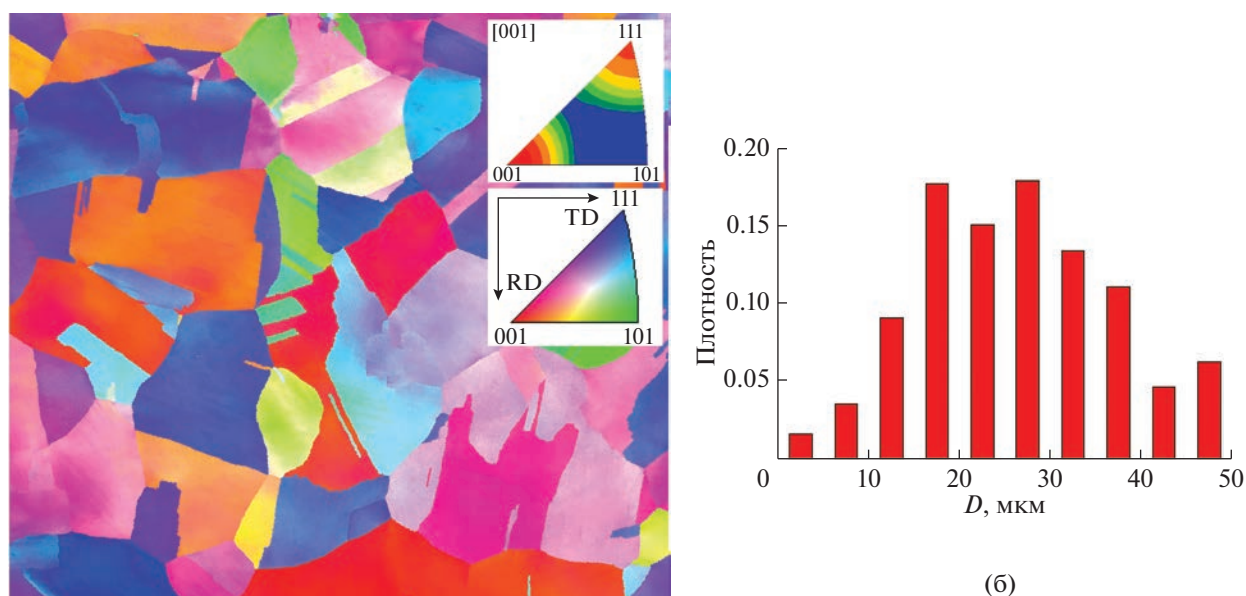


Рис. 2. Медь в исходном состоянии: а – картина дифракции отраженных электронов, увеличение 500 $\times$, шаг сканирования 300 нм (на вставках – обратные полюсные фигуры); б – распределение размеров зерен D . Направление осей образца: TD – поперечное направление; RD – продольное направление.

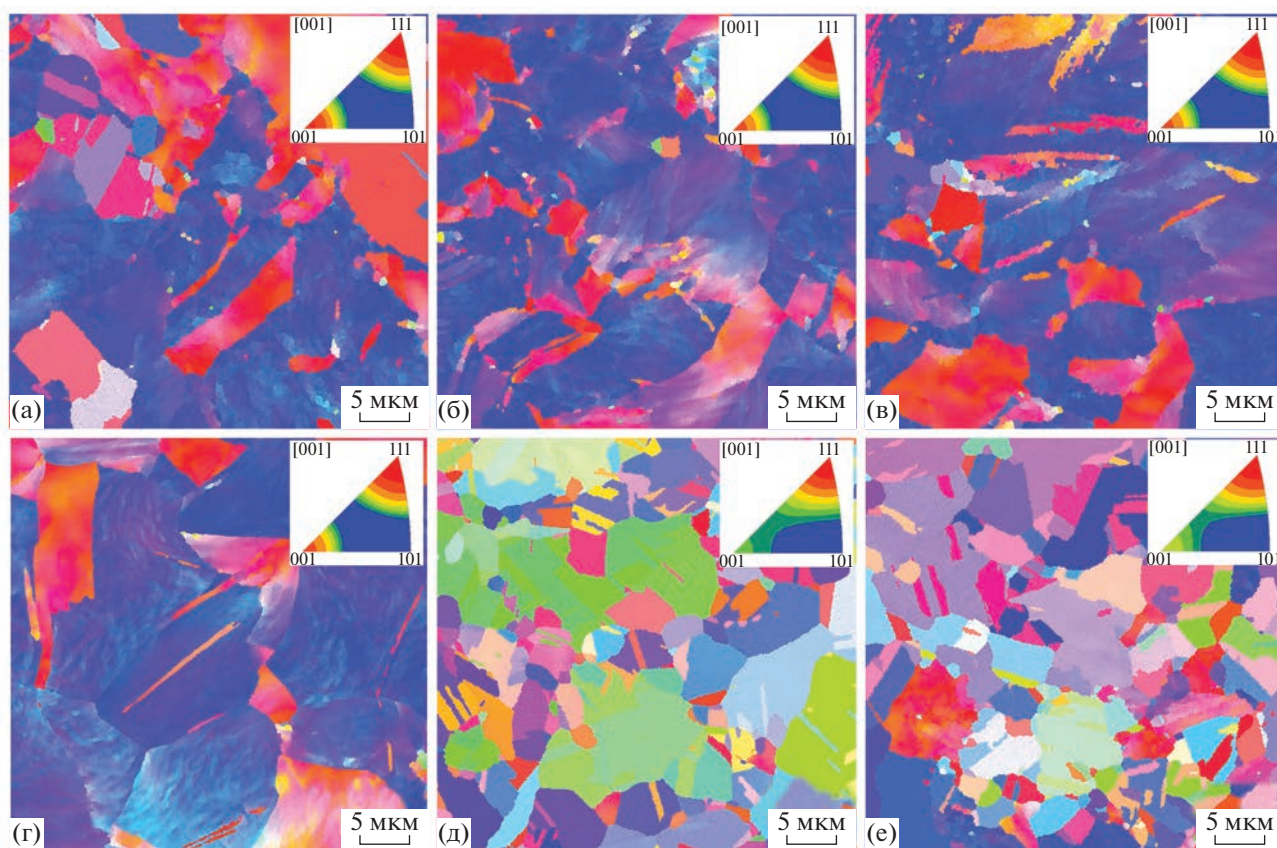


Рис. 3. Картины дифракции отраженных электронов в образце меди после БКД на 60% при 300 (а), 190 (б), 125 (в), 77 (д), 20 К (е) и на 40% при 77 К (г). Область исследования – середина радиуса, увеличение 2000 $\times$, шаг сканирования 100 нм. На вставках приведены обратные полюсные фигуры.

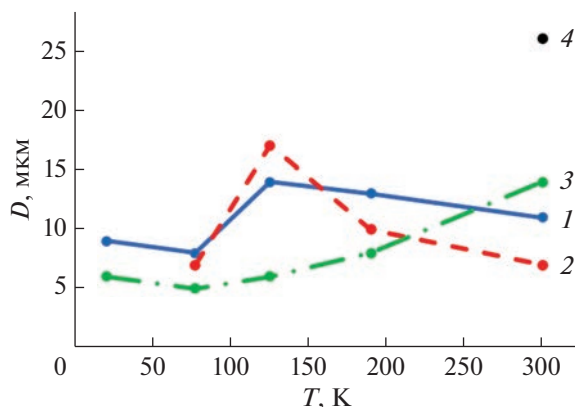


Рис. 4. Изменение среднего размера зерна D в зависимости от температуры БКД (степень деформации 60%) в различных областях образцов меди: 1 – в центре; 2 – в середине; 3 – на крае; 4 – исходное состояние.

ратуре. В общем же полученные данные свидетельствуют о том, что с понижением температуры деформирования формируется структура меди с большей степенью дисперсности по мере снижения температуры БКД.

С целью оценки влияния на формирование микроструктуры степени деформации было проведено сравнение микроструктуры образцов, подвергнутых БКД при температуре 77 К, при степени деформации 40 и 60%. После БКД на 40% при 77 К наблюдается неоднородная структура меди, размер зерна существенно увеличивается от края к центру образца. Активность двойникования незначительна. В этом случае криогенной температуры недостаточно, чтобы в полной мере способствовать диспергированию структуры в процессе БКД (рис. 5). Это свидетельствует о взаимном вкладе температуры и степени деформации в формирование микроструктуры барокриодеформированной меди. Таким образом, при 77 К БКД наиболее эффективно при повышенной степени деформации (60%).

Исследование длин границ разориентации кристаллической решетки образцов меди после БКД, состаренных естественным образом

При исследовании методами РЭМ, дифракции отраженных электронов микроструктуры медных образцов после БКД в диапазоне температур 20–300 К, состаренных естественным образом в течение 35 лет, было установлено существенное отличие контраста картины Кикучи образцов, деформированных при криогенных (20, 77 К), а также пониженных и комнатной температурах (125, 190, 300 К). Карты качества картин Кикучи показаны на рис. 6.

Растровое изображение параметра качества линий Кикучи позволяет оценить степень искажения (дефектности) кристаллической решетки,

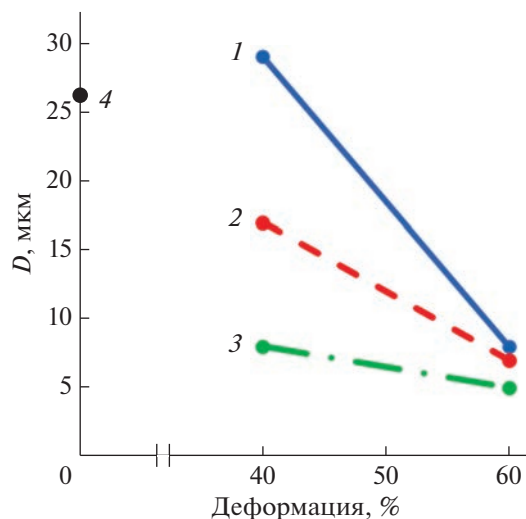


Рис. 5. Изменение среднего размера зерна D в зависимости от степени деформации БКД (температура деформации 77 К) в различных областях образцов меди: 1 – в центре; 2 – в середине; 3 – на крае; 4 – исходное состояние.

темным цветом показаны области с искажением кристаллической решетки. В исходном материале (рис. 6в) хорошо различимы границы зерен. Площадь каждого зерна сохраняет контраст, что согласуется с данными о предварительном рекристаллизационном отжиге образцов перед БКД и освобождении структуры от дефектов после технологической деформационной обработки [15]. Структура образца после БКД до 60% при 300 К (рис. 6б) насыщена дефектами, границы зерна просматриваются плохо, что говорит о большой накопленной пластической деформации, подробнее такая структура описана в [15].

Наибольший интерес представляет структура образца, деформированного до 60% при 20 К (рис. 6а), которая состоит из областей с высокой концентрацией дефектов (темные участки) и низкой (светлые). На светлых участках хорошо видны не только границы зерна, но и структуры, характерные для двойников, формирующихся в меди при отжиге, однако размер зерна существенно меньше, чем в исходном материале. Это подтверждает предположение, сделанное в [15], о нестабильности структуры меди, полученной методом БКД при очень низкой температуре.

Была проанализирована связь протяженности границ с разориентацией кристаллической решетки и твердостью образцов после естественного старения. Для каждой карты оценивали длину границ с условно малыми (от 3° до 15°) и большими (более 15°) углами разориентации кристаллической решетки. Абсолютные длины границ с определенной разориентацией рассчитывали с применением программного обеспечения OIM (Orientation Imaging Microscopy). Далее вычисля-

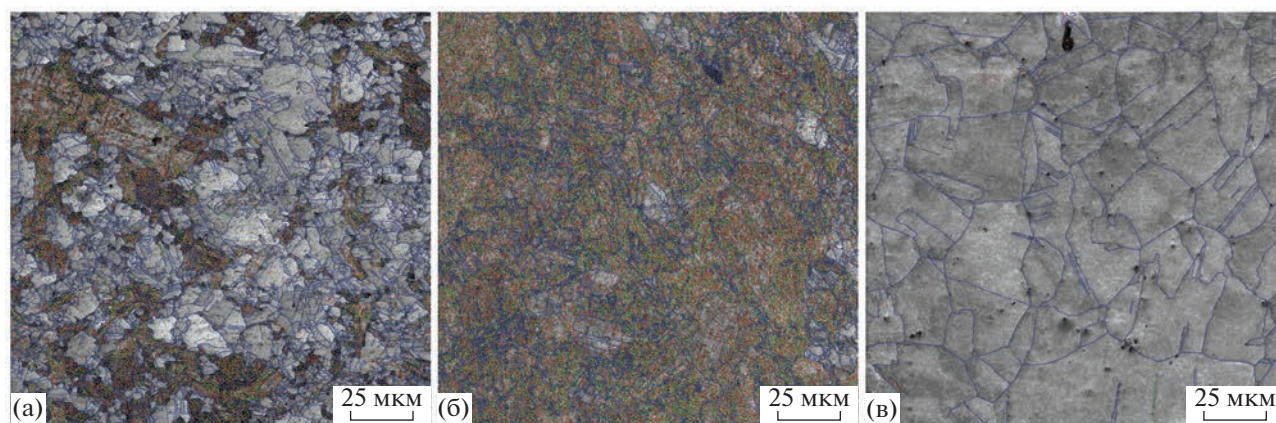


Рис. 6. РЭМ-изображение параметра качества картин Кикучи, полученное с центральной части образца, деформированного при 20 (а), 300 К (б), и исходного материала (в). Выделены границы с малыми и большими углами разориентации зерен.

ли относительную длину границ как долю общей протяженности в области сканирования. Результаты представлены в табл. 3. На рис. 7 приведена диаграмма, показывающая долю границ с малыми углами для трех областей сечения образца: центра, середины и края.

Механические испытания

В ходе испытаний методом инструментального индентирования для всех образцов были получены диаграммы нагружения в координатах “нагрузка—глубина внедрения индентора” при монотонном нагружении до 10 Н. Во всех случаях кривая разгрузки имеет вид, характерный для материалов с ярко выраженной пластичностью: в течение разгрузки восстанавливается очень малая часть отпечатка. По результатам индентирования для каждого образца была определена характеристика пластичности δ_A , которую рассчитывают в соответствии с диаграммой нагружения по формуле:

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t},$$

где A_p — работа, затрачиваемая на пластическую деформацию; A_e — работа, затрачиваемая на упругую деформацию; A_t — общая работа деформации при индентировании. Соотношение A_e/A_t может быть определено по соотношению площадей под кривыми разгрузки и нагружения (рис. 8). Согласно проведенным вычислениям, при понижении температуры БКД до 125 К пластичность уменьшается, однако при достижении криогенных температур она резко увеличивается, превышая значение для меди в исходном состоянии (рис. 9).

Твердость при индентировании вычисляли как отношение максимальной нагрузки к площади контакта индентора с поверхностью (рис. 10). Согласно полученным значениям, БКД при температурах 190–125 К приводит к увеличению твердости вдвое по сравнению с исходным состоянием. Согласно данным РЭМ, образцы меди, деформированные при этих температурах, имели

Таблица 3. Доли границ разориентации на большие и малые углы кристаллической решетки после БКД

Температура БКД, К	Степень деформации, %	Центр		Середина		Край	
		малые углы	большие углы	малые углы	большие углы	малые углы	большие углы
20	60	0.35	0.65	—	—	0.10	0.90
77	60	0.07	0.93	0.08	0.92	0.04	0.96
125	60	0.74	0.26	0.71	0.29	0.50	0.50
190	60	0.73	0.27	0.67	0.33	0.71	0.29
300	60	0.65	0.35	0.61	0.39	0.63	0.37
77	40	0.74	0.26	0.69	0.31	0.20	0.80
Исходный		0.05	0.95	0.05	0.95	0.05	0.95

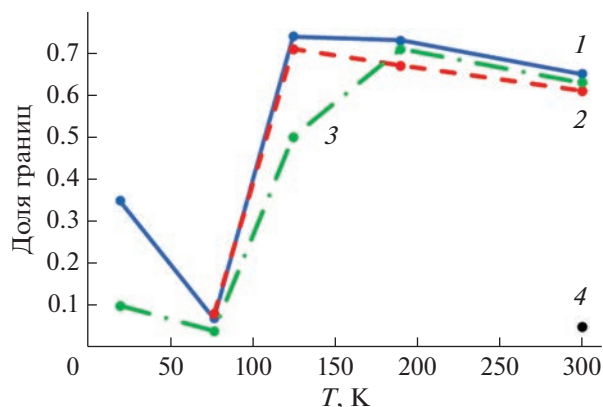


Рис. 7. Доля границ с малыми углами разориентации зерен 3° – 15° в различных областях образцов меди: 1 – в центре; 2 – в середине; 3 – на крае; 4 – исходное состояние.

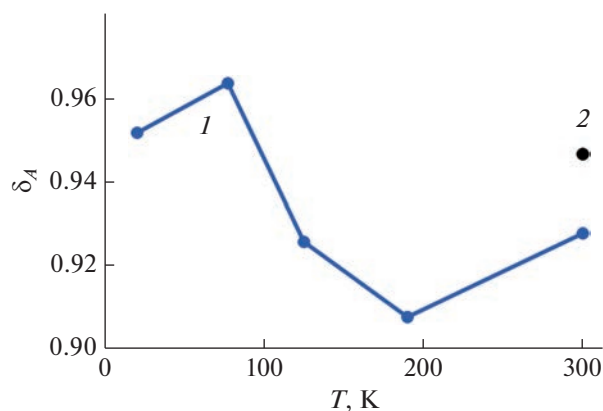


Рис. 9. Изменение пластичности δ_A : 1 – в зависимости от температуры БКД; 2 – исходное состояние.

преимущественную ориентацию (были текстурированы) (рис. 3а–3г) и более высокую плотность дефектов (долю границ с малыми углами разориентации) (табл. 3), что и привело к большему увеличению твердости, чем в случае БКД при криогенных температурах. Характерно, что твердость исследуемых образцов хорошо коррелирует с долей границ с малыми углами разориентации (рис. 7, 10).

Сравнение измеренных значений твердости в образцах, подвергнутых БКД при одной и той же температуре (77 К) и разных степенях деформации, представлено на рис. 11. Как видно, с увеличением степени деформации, несмотря на измельчение зерна, твердость падает, что противоречит известному закону Холла–Петча. Единственным разумным объяснением этого может быть реали-

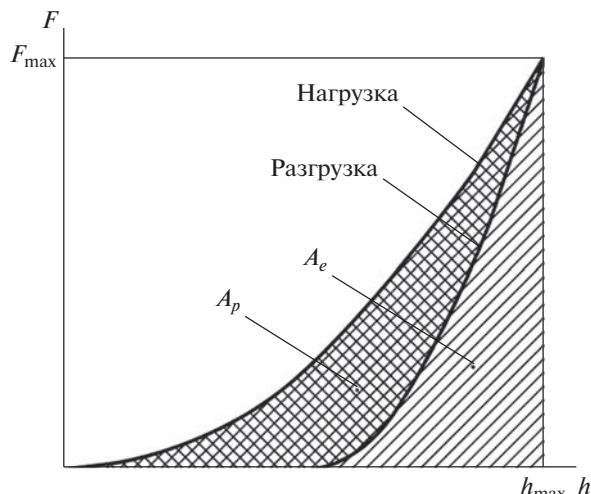


Рис. 8. Пластическая (A_p) и упругая (A_e) составляющие работы по индентированию.

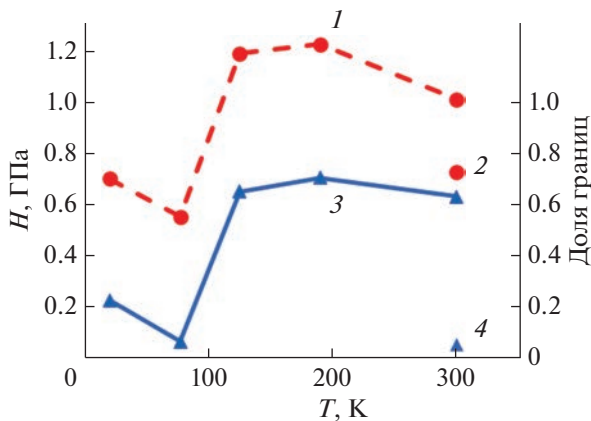


Рис. 10. Твердость H (1) образцов меди после БКД на 60% при различных температурах деформации и в исходном состоянии (2) и ее сопоставление со средней долей границ с малыми углами разориентации образцов меди после БКД (3) и в исходном состоянии (4).

зация при комнатной температуре за 35 лет вылеживания процесса рекристаллизации, т.е. формирование новых зерен, свободных от дефектов. Действительно, на рис. 3 хорошо видно, что микроструктура образца после БКД при 77 К на 40% (рис. 3г) аналогична микроструктуре образцов, деформированных на 60%, но при более высоких температурах (рис. 3а–3в), и точно так же характеризуется высокой степенью текстурированности (рис. 3, вставки). После БКД на 60% микроструктура становится более равновесной (рис. 3д). Кроме того, как следует из рис. 10, налицо корреляция между поведением твердости и долей границ с малыми углами разориентации – ровно такая же, как и на рис. 7.

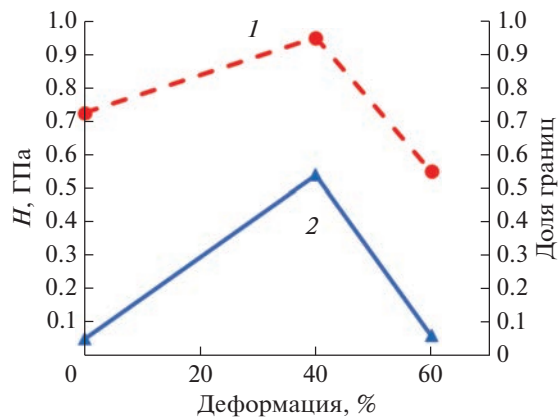


Рис. 11. Твердость H (1) образцов меди после БКД при температуре 77 К при различной деформации и ее сопоставление со средней долей границ с малыми углами разориентации (2).

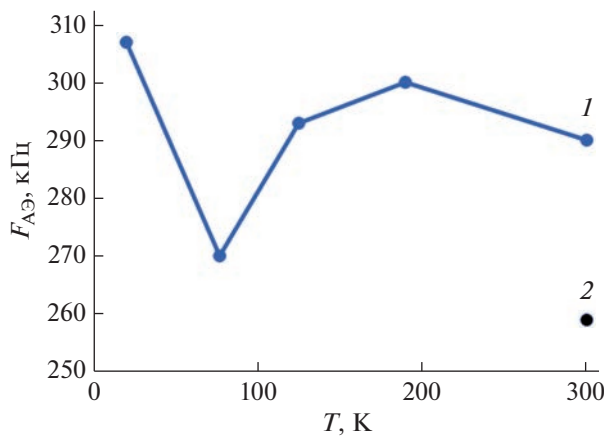


Рис. 13. Зависимость медианной частоты акустической эмиссии F_{AE} : 1 – от температуры БКД; 2 – исходное состояние.

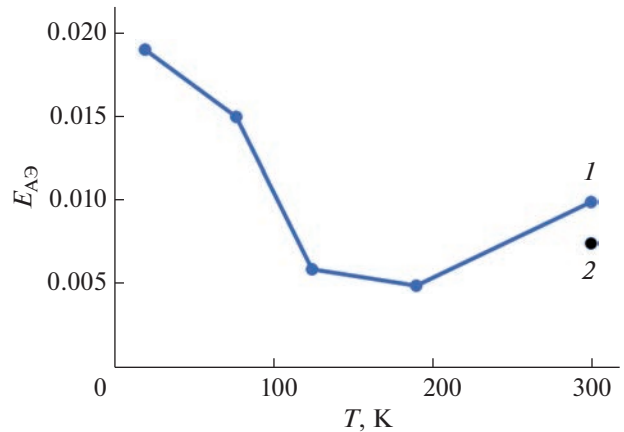


Рис. 12. Зависимость энергии акустической эмиссии E_{AE} : 1 – от температуры БКД; 2 – исходное состояние.

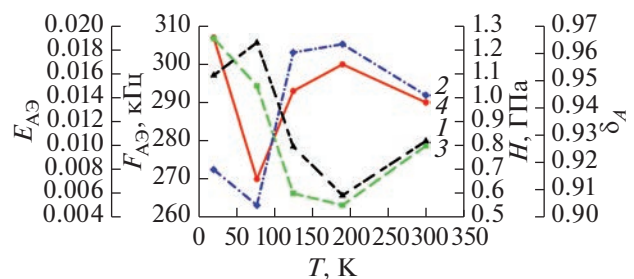


Рис. 14. Зависимость механических и акустико-эмиссионных характеристик от температуры БКД: пластичности δ_A (1); твердости H (2); энергии акустической эмиссии E_{AE} (3); медианной частоты акустической эмиссии F_{AE} (4).

Акустико-эмиссионный анализ

По результатам проведенных испытаний с регистрацией параметров акустической эмиссии на этапе нагружения при индентировании исследуемых образцов были получены значения энергии E_{AE} (рис. 12) и медианной частоты F_{AE} (рис. 13), которые являются алгебраическим средним для серии сигналов акустической эмиссии, зарегистрированной при испытании.

Для установления влияния режимов БКД на зарегистрированные в ходе индентирования параметры акустической эмиссии было проведено их сопоставление с измеренными механическими характеристиками (рис. 14). На представленных зависимостях параметров акустической эмиссии и механических характеристик от температуры БКД отчетливо прослеживается корреляция между изменением твердости и медианной частоты, а также пластичности и энергии акустической

эмиссии. Указанные корреляции можно объяснить следующим образом: чем более пластичный материал, тем легче движение дислокаций и тем больше энергия акустической эмиссии. И наоборот, чем тверже материал, тем меньше длина свободного пробега дислокаций и больше значение медианной частоты.

ВЫВОДЫ

Чем ниже температура БКД, тем выше степень дисперсности формирующейся структуры меди. БКД при температурах выше 125 К приводит к измельчению зерна, однако при этом формируется неоднородная по сечению структура, средний размер зерна в которой 6–17 мкм. В случае БКД при 77 К и ниже криогенные температуры способствуют значительному измельчению зерен за счет активизации процессов механического двойникования, формируется однородная структура со

средним размером зерна 5–8 мкм. Необходимым условием достижения такого результата в случае БКД при криогенных температурах является степень деформации 60%.

БКД при температурах до 125 К приводит к снижению пластичности и значительному увеличению твердости. Дальнейшее понижение температуры в область криогенных значений, наоборот, способствует значительному увеличению пластичности, а также уменьшению твердости.

Сопоставление акустических и механических характеристик выявило корреляцию энергии акустической эмиссии с пластическими свойствами, а медианной частоты ее сигналов — со значением твердости при всех температурах БКД. В свою очередь, твердость исследуемых образцов хорошо коррелирует с долей границ с малыми углами разориентации.

БКД чистой меди при температурах более 100 К формирует стабильную структуру, а при температуре менее 100 К — метастабильную, подверженную возврату и рекристаллизации при комнатной температуре за 35 лет, что очень близко к оценке 38 лет, сделанной в [15].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2022-1114 и проекта по соглашению № 075-15-2021-709, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037.F.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаймович П.А. // Перспективные материалы. Т. III. Тольятти: ТГУ, 2009. С. 363.
2. Гиндин И.А., Лазарева М.Б., Лебедев В.П., Стародубов Я.Д. // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 23. № 1. С. 138.
3. Павлов В.А. // Физика металлов и металловедение. 1989. Т. 6. С. 924.
4. Langford G., Cohen M. // Trans. Am. Math. Soc. 1969. V. 82. P. 623.
5. Гиндин И.А., Лазарева М.Б., Лебедев В.П., Стародубов Я.Д., Мацевитый В.М., Хоткевич В.И. // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 24. № 2. С. 347.
6. Хаймович П.А. // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23. № 1. С. 56.
7. Хаймович П.А. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2006. Т. 89. № 4. С. 28.
8. Хаймович П.А. Барокриодеформирование металлических материалов // Матер. V Междунар. науч. конф. "Прочность и разрушение материалов и конструкций". Оренбург, 12–14 марта 2008 г. Т. 1. С. 33.
9. Мац А.В., Стародубов Я.Д., Хаймович П.А. // Вопросы атомной науки и техники. 2002. № 1. С. 161.
10. Гиндин И.А., Лазарева М.Б., Лебедев В.П., Стародубов Я.Д., Мацевитый В.М., Хоткевич В.И. // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 24. № 2. С. 347.
11. Лившиц Л.Д., Рябинин Ю.Н., Береснев Б.И. // Журн. технической физики. 1965. Т. 36. Вып. 2. С. 348.
12. Полухин П.И., Горелик С.С., Воронцов В.К. Физические основы пластической деформации. Учебное пособие для вузов. М.: Металлургия, 1982. 584 с.
13. Стародубов Я.Д., Хаймович П.А. // Проблемы прочности. 1975. № 10. С. 116.
14. Береснев Б.И., Мартынов Е.Д., Родионов К.П., Бульчев Д.К., Рябинин Ю.Н. Пластичность и прочность твердых тел при высоких давлениях. М.: Наука, 1970. 162 с.
15. Хаймович П.А. // Физика низких температур. 2018. Т. 44. № 5. С. 463.

Estimation of the Barocryodeformation Effect on the Microstructure and Mechanical Properties of Copper

A. V. Danyuk¹, D. L. Merson¹, E. V. Chernyaeva^{2, *}

¹Togliatti State University, Togliatti, 445020 Russia

²Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: lena@smel.math.spbu.ru

The microstructure, mechanical and acoustic properties of copper samples in the initial state and after barocryodeformation in different modes have been studied. It is shown that cryogenic temperatures contribute to significant grain refinement due to the activation of mechanical twinning processes; a homogeneous structure with an average grain size of 5–8 μm is formed. Barocryodeformation at temperatures up to 125 K leads to a decrease in plasticity and a significant increase in hardness. A further decrease in temperature, on the contrary, contributes to a significant increase in plasticity, as well as a decrease in hardness. A correlation has been noted between the median frequency of acoustic emission and the hardness value at all barocryodeformation temperatures.

Keywords: barocryodeformation, microstructure, scanning electronic microscopy, electron backscatter diffraction, acoustic emission, instrumental indentation.

УДК 538.958

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР CaF_2/Si

© 2023 г. А. А. Величко^а, В. А. Илюшин^а, А. Ю. Крупин^а,
Н. И. Филимонова^{а, *}, И. Е. Руденко^{а, **}

^аНовосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: ninafilimonova@ngs.ru

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

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 07.09.2022 г.

Принята к публикации 07.09.2022 г.

В настоящей работе продемонстрирована фотолюминесценция от многослойных CaF_2/Si структур, сформированных на поверхности подложек Si(111), Si(100) и $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ при комнатной температуре с последующим отжигом. Обсуждено влияние структуры подложки на спектры фотолюминесценции. Исследования спектров фотолюминесценции многослойных CaF_2/Si структур показали, что форма и положение максимумов зависят от типа подложки, несмотря на то, что сами многослойные структуры — толщина слоев и их количество — идентичны. Спектры фотолюминесценции образцов на монокристаллических подложках Si(100) и Si(111) похожи по форме и имеют близкие значения длин волн, соответствующих максимуму спектров фотолюминесценции. Положение максимумов спектров фотолюминесценции этих образцов соответствуют расчетам, полученным на основе эффекта квантового ограничения. В то же время формы спектров фотолюминесценции многослойной структуры на подложке из аморфного слоя оксида кремния резко отличаются от спектров образцов на монокристаллических подложках. Спектры фотолюминесценции образцов на аморфных подложках $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ имеют два максимума. Сделано предположение, что механизмы зарождения нанокристаллов кремния и их последующая кристаллизация при отжиге на аморфных подложках $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ радикально отличаются от условий формирования нанокристаллов кремния на монокристаллических подложках. Различие кристаллических структур поверхностей трех типов подложек создают различные условия для перекристаллизации при отжиге и, следовательно, приводят к различным свойствам как границ раздела данных гетероструктур, так и различным нанокристаллическим структурам слоев кремния. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о влиянии кристаллографической структуры подложек на спектры фотолюминесценции.

Ключевые слова: фотолюминесценция, нанокристаллический кремний, фторид кальция, квантово-размерный эффект, многослойные структуры, двуокись кремния.

DOI: 10.31857/S1028096023080150, **EDN:** SHBPUE

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день кремний — основной материал базовых технологий микроэлектроники, являющихся ключевыми при создании сверхбольших интегральных схем. Перспективным направлением развития микроэлектроники является использование в составе сверхбольших интегральных схем оптоэлектронных приборов, например для реализации оптических связей между элементами с целью повышения быстродействия. К сожалению, кремний мало пригоден для создания светоизлучающих приборов вследствие низкой вероятности излучательной рекомбинации, обусловленной непрямозонной структурой энергетических зон.

Возможный выход из такой ситуации заключается в создании приборных гетероструктур на основе нанокристаллического кремния, отличающегося более высокой излучательной способностью вследствие квантово-размерного эффекта [1].

Исследованиям люминесценции в полученных различными способами гетероструктурах на основе нанокристаллов кремния посвящено значительное количество работ [2–7]. Практически во всех этих работах нанокристаллы Si внедрены в аморфную диэлектрическую матрицу SiO_2 . Использование эффекта квантового ограничения позволяет целенаправленно управлять характеристиками люминесценции. Важно отметить силь-

ную зависимость спектра фотолюминесценции от степени кристалличности вещества [8, 9].

Одним из вариантов получения нанокристаллического Si является создание квантово-размерных кремниевых структур в массиве диэлектрика CaF_2 [10–13]. Целью настоящей работы является исследование влияния подложек Si(111), Si(100) и $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ на спектры фотолюминесценции наноразмерных слоев кремния, осажденных при 30°C с последующим отжигом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы многослойных структур с чередующимися слоями CaF_2/Si были выращены в установке молекулярно-лучевой эпитаксии “Катунь-100”, оснащенной дифрактометром на быстрых электронах (с энергией 5–100 кэВ). В качестве источника молекулярного пучка фторида кальция использовали источник резистивного типа с тиглем из стеклоуглерода, пучок кремния был сформирован электронно-лучевым испарением. Скорости роста пленок CaF_2 и Si предварительно (на тестовом образце) настраивали по осцилляциям интенсивности рефлекса дифракции быстрых электронов в процессе эпитаксиального роста [14]. Осаждение всех слоев Si/CaF_2 осуществляли на “холодную” подложку (при температуре 30°C). Все выращенные образцы для повышения интенсивности фотолюминесценции имели по 27 чередующихся слоев CaF_2 и Si. На второй стадии все гетероструктуры отжигали в установке импульсного отжига при температуре 670°C в течение 3 мин в атмосфере азота.

Гетероструктуры формировали на подложках Si(111), Si(100), и окисленных подложках Si(100) с толщиной окисла 250 нм. Стандартная предэпитаксиальная обработка подложек кремния включала в себя стадии очистки в органических растворителях, травление окисла в HF и формирование пассивирующего окисла в $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HNO}_3$. После загрузки подложек Si(111) и Si(100) в камеру роста пассивирующий окисел удаляли отжигом при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ в слабом потоке кремния. Процесс удаления контролировали с помощью дифракции быстрых электронов. После появления отчетливой дифракционной картины от Si(111) – (7×7) и от Si(100) – (2×1) элементарных ячеек, характеризующей атомарно-чистую поверхность подложки, выращивали буферный слой кремния. После этого выключался дифрактометр, и подложки охлаждали до комнатной температуры. Окисленные подложки прогревали в камере роста при температуре 600°C и также охлаждали до комнатной температуры.

Во всех многослойных гетероструктурах последним выращивали слой фторида кальция толщиной 4–5 нм, чтобы предотвратить образование

связей Si–O, которые могут быть ответственны за формирование центров люминесценции, связанных с состояниями на границе Si– SiO_2 , что усложняет спектры люминесценции [15]. Толщина остальных слоев фторида кальция во всех образцах составляла 1.2 нм. Толщина слоев кремния выбрана равной 1.6 нм из условий размерного квантования, что соответствует люминесценции в видимом диапазоне спектра. Например, в [16] отмечено, что носители заряда в слоях кремния толщиной менее 3 нм находятся в режиме сильного квантового ограничения. На дифракционных картинах, полученных от поверхности выращенных гетероструктур, обнаружены полукольца, что соответствует о поликристаллической структуре.

Режимы роста для шести образцов многослойных структур CaF_2/Si приведены в табл. 1. В процессе получения гетероструктур контролировали скорость осаждения слоев Si и CaF_2 , время и температуру отжига. Все образцы имели одинаковое число слоев, одинаковые толщины слоев и режимы отжига. Гетероструктуры отличались только подложками и скоростью роста слоев кремния и фторида кальция. Скорость роста кремния варьировали от 0.1 до $0.25 \text{ \AA}/\text{с}$, а фторида кальция – от 0.15 до $0.4 \text{ \AA}/\text{с}$.

Эксперименты по исследованию фотолюминесценции проводили в ИФП СО РАН. Для возбуждения фотолюминесценции использовали He–Cd лазер с длиной волны излучения 325 нм и мощностью 3 мВт. Регистрацию фотолюминесценции выполняли с помощью двойного дифракционного монохроматора и кремниевой CCD-матрицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции образцов 1, 2 на подложках Si(111) при возбуждении фотолюминесценции He–Cd лазером при комнатной температуре. Спектры имели немногочисленную асимметричную форму, и максимум спектров образцов 1 и 2 приходился на $\lambda_{\text{max}} = 506.0 \text{ нм}$, полная ширина на полувысоте составляла около 272.0 нм.

Спектры фотолюминесценции образцов 3, 4 на подложке Si(100) представлены на рис. 2. Асимметрия спектральных линий проявляется в меньшей степени, чем в образцах 1 и 2. Максимум спектров образцов 3 и 4 наблюдали на $\lambda_{\text{max}} = 525.4 \text{ нм}$, полная ширина на полувысоте составляет $\sim 186.0 \text{ нм}$.

Спектры фотолюминесценции образцов 5 и 6 на подложке из аморфного слоя SiO_2 , представлены на рис. 3. Полоса излучения сильно асимметрична с резким коротковолновым фронтом. В спектре можно выделить две линии гауссовой формы.

Таблица 1. Режимы роста многослойных структур $\text{CaF}_2/\text{Si}/\dots/\text{CaF}_2/\text{Подложка}$

№ образца	Температура подложки, °C	Скорость осаждения Si, Å/c	Скорость осаждения CaF_2 , Å/c	Толщина слоя CaF_2 , Å	Толщина слоя Si, Å	Количество слоев	Импульсный отжиг: длительность, T
Подложка Si(111)							
1	30	0.11	0.19	12	16	27	3 мин 670°C
2	30	0.13	0.21	12	16	27	3 мин 670°C
Подложка Si(100)							
3	30	0.21	0.37	12	16	27	3 мин 670°C
4	30	0.21	0.35	12	16	27	3 мин 670°C
Подложка SiO_2							
5	30	0.21	0.4	12	16	27	3 мин 670°C
6	30	0.25	0.15	12	16	27	3 мин 670°C

Наиболее интенсивная линия сдвинута в коротковолновую область спектра и имеет максимум на $\lambda_{\text{max}} = 424.5$ нм с полной шириной на полувысоте примерно 79.0 нм, вторая линия имеет максимум на 566.0 нм, с полной шириной на полувысоте 317.6 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим параметры многослойных гетероструктур 1–6 и проанализируем основные факторы, которые могут влиять на процессы излучения и форму спектральных линий фотолюминесценции. Первое, что необходимо отметить — это резкое отличие формы спектров фотолюминесценции образцов 5 и 6, выращенных на подложках $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, от остальных образцов (рис. 4).

Как и следовало ожидать, ни скорость осаждения Si, ни скорость осаждения фторида кальция не оказывают влияния на форму и положение максимума спектра фотолюминесценции [4].

Как отмечено в значительном количестве работ [5, 7, 8, 17, 18] по созданию и исследованию свойств нанокристаллического кремния, излучательные свойства многослойных структур определяют такие факторы как технология получения, границы раздела сред, дефекты структуры, примеси. Например, в [19] показана сильная зависимость фотолюминесценции от строения вещества (аморфное или кристаллическое). В работе [8] показано, что положение максимума спектра фотолюминесценции в квантовых ямах с кристаллическим кремнием в многослойных структурах Si/SiO₂ отличается от положения максимума спектра фотолюминесценции в квантовых ямах

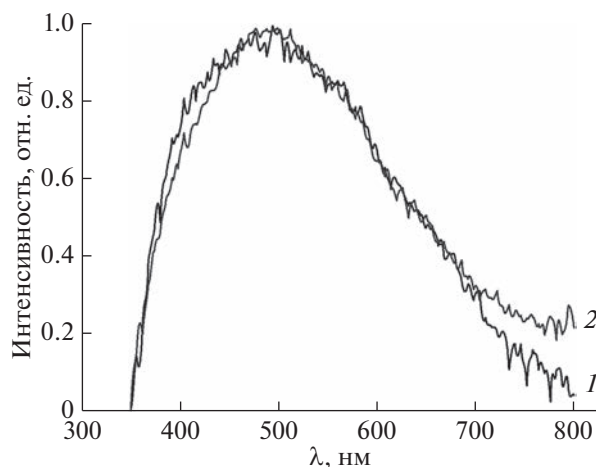


Рис. 1. Нормированные спектры фотолюминесценции образцов 1 (1) и 2 (2) многослойных структур $\text{CaF}_2/\text{Si}/\dots/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$.

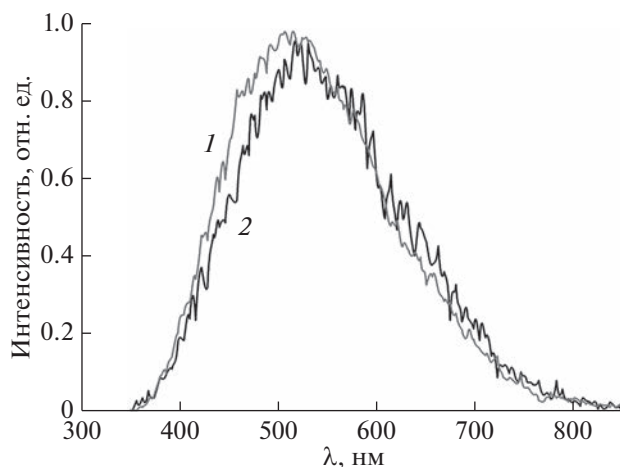


Рис. 2. Нормированные спектры фотолюминесценции образцов 3 (1) и 4 (2) многослойной структуры $\text{CaF}_2/\text{Si}/\dots/\text{CaF}_2/\text{Si}(100)$.

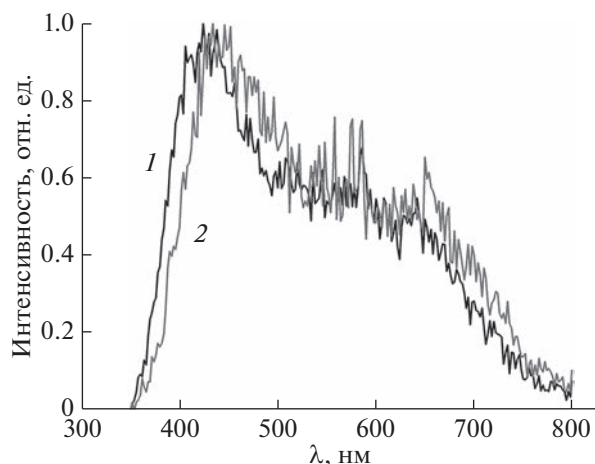


Рис. 3. Нормированные спектры фотолюминесценции образцов 5 (1) и 6 (2) многослойной структуры $\text{CaF}_2/\text{Si}/\dots/\text{CaF}_2/\text{SiO}_2$.

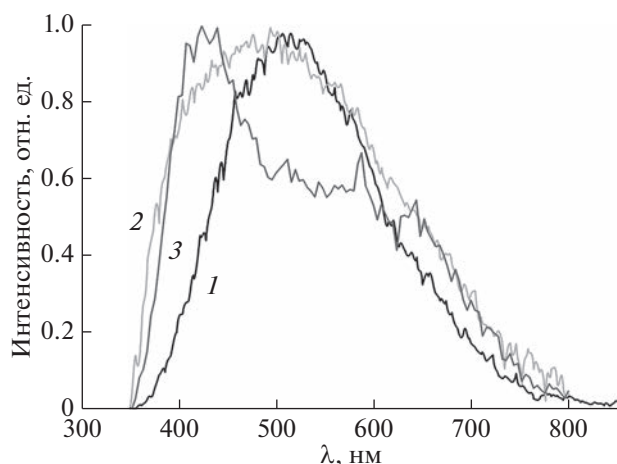


Рис. 4. Нормированные спектры фотолюминесценции образцов 1 (1), 3 (2), 5 (3) многослойных структур CaF_2/Si на подложках Si(100), Si(111); SiO_2 соответственно.

с аморфным кремнием в таких же структурах Si/SiO₂. Авторы [8] связали это с тем, что длины когерентности волновых функций в аморфном и кристаллическом кремнии различны, как и атомная конфигурация границы раздела сред в рассматриваемых многослойных структурах. В аморфном кремнии существенную роль в процессах фотолюминесценции играют локализованные состояния в хвостах плотности состояний в запрещенной зоне, что усложняет механизм фотолюминесценции. Влияние кристаллографической ориентации подложки на люминесцентные свойства в Si квантовых ямах отмечали авторы [15], приписывая это также различным свойствам гра-

ницы раздела сред, например, между Si(100)/SiO₂ и Si(110)/SiO₂.

Рассмотренные в настоящей статье многослойные структуры CaF_2/Si получены при комнатной температуре с последующим отжигом. Но, как отмечено в [20], даже при комнатной температуре слои Si и CaF_2 уже имеют поликристаллическую структуру. Это обусловлено тем, что кристаллическая решетка CaF_2 имеет ионный характер, который индуцирует кристаллизацию фторида кальция даже на аморфных подложках [20, 21]. Размеры таких нанокристаллов CaF_2 лимитируются толщиной слоя и слабо зависят от ориентации кристаллической подложки. Можно предположить, что во время отжига кристаллизация кремния осуществляется на нанокристаллических островках фторида кальция, образующихся на стадии осаждения и окончательно формирующихся в процессе отжига. Слоистость гетероструктуры в поперечном направлении может служить размерным фактором. Различные кристаллические структуры поверхностей трех типов подложек приводят к различным условиям перекристаллизации при отжиге и, следовательно, к различным толщинам зерен в слоях Si на подложках Si(111), на $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ и Si(100) и к различным свойствам границ раздела данных структур.

Спектры фотолюминесценции образцов 1–4 очень похожи. Близкие значения λ_{max} образцов на подложках Si(100) и Si(111) (отличие составляет 93.0 мэВ) обусловлены размерами нанокристаллов кремния, ограниченными толщиной слоев Si, одинаковыми во всех гетероструктурах (1.6 нм). Значение длин волн, соответствующих максимуму спектра фотолюминесценции, хорошо согласуется с расчетами из эффекта квантового ограничения [6, 7, 22]. Положение максимума спектров фотолюминесценции в образцах 1–4 лучше всего соответствует расчетам, выполненным в работе [22], согласно которым размер нанокристаллов кремния составляет 1.64–1.67 нм в приближении бесконечного барьера и эффективной массы носителей равной эффективной массе в полупроводнике соответственно. Хорошая корреляция результатов расчетов с толщиной слоев кремния в многослойных структурах 1–4 подтверждает, что именно квантово-размерный эффект является причиной наблюдаемой фотолюминесценции. В приближении с конечными потенциальными барьерами расчеты дают толщину слоев порядка 1.39–1.46 нм.

В то же время спектр фотолюминесценции многослойных структур на окисленной подложке Si(100) имеет два максимума. Наиболее интенсивная линия сдвинута в область коротких длин волн относительно максимума спектров образцов 1–4, что соответствует толщине слоя кремния 1.39 нм в приближении бесконечного барьера.

Вторая по интенсивности линия соответствует толщине слоя кремния 1.82 нм в том же приближении. Логично предположить, что в этом случае механизмы зарождения нанокристаллов Si и их последующая кристаллизация при отжиге радикально отличаются от условий формирования нанокристаллов Si на монокристаллических подложках. Учитывая то, что CaF_2 имеет тенденцию индуцировать кристаллографический порядок, можно ожидать, что влияние аморфной подложки на спектр фотолюминесценции будет ослабляться с увеличением числа периодов CaF_2/Si в гетероструктуре.

Неоднородное уширение спектров фотолюминесценции в структурах Si/SiO₂ с квантовыми ямами или точками, как правило, обусловлено флуктуациями размеров квантовых точек (или толщины квантовых ям), или напряжениями и структурными изменениями на границе раздела между SiO₂ и Si. Состояния на границе раздела между SiO₂ и Si формируются вследствие большого рассогласования постоянной решеток SiO₂ и Si (7%), неровностями размером несколько мкм на поверхности (грубая морфология поверхности) и вариациями стехиометрии на поверхности (SiO)_x [8]. В отличие от аморфного SiO₂, рассогласование постоянной решеток Si и CaF_2 не превышает 0.6% (при комнатной температуре), а кубическая гранецентрированная кристаллическая решетка CaF_2 по своим структурным характеристикам близка к кристаллической решетке кремния. Данные факторы обеспечивают более низкую плотность состояний на границе раздела CaF_2/Si , что снижает их влияние на спектр фотолюминесценции.

ВЫВОДЫ

Исследования спектров фотолюминесценции многослойных структур CaF_2/Si , сформированных на поверхности подложек Si(111), Si(100) и SiO₂/Si(100) методом твердофазной перекристаллизации, показали, что полная ширина максимумов на полувысоте и форма спектров фотолюминесценции на различных подложках различны, несмотря на то, что слоистое строение образцов идентично.

Положение длин волн, соответствующих максимуму спектров фотолюминесценции на монокристаллических подложках Si (100) и Si (111) соответствуют результатам расчетов, проведенным на основе эффекта квантового ограничения в приближении бесконечного барьера и величины эффективной массы носителей в Si [22]. Спектры на монокристаллических подложках Si(100) и Si(111) отличаются формой и шириной. Спектры на подложках Si(100) имеют более симметричную форму, а линии — меньшую ширину.

Спектры фотолюминесценции многослойных структур CaF_2/Si на аморфном слое SiO₂ резко отличаются от спектров на монокристаллических подложках и имеют два максимума. Эти исследования показали, что структура подложек существенно влияет на спектры фотолюминесценции, изменяя их форму, ширину и положения максимума.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шук А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С. // Физика низкоразмерных систем. Санкт-Петербург: Наука, 2001. 160 с.
2. Saeta P.N., Gallagher A.C. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 7. P. 4563.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.4563>
3. Zhang Q., Bayliss S.C., Hutt D.A. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 1977.
<https://www.doi.org/10.1063/1.113296>
4. Photopoulos P., Nassiopoulou A.G., Kouvatso D.N., Travlos A. // Mater. Sci. Engineer. 2000. V. 69. № 70. P. 345.
[https://www.doi.org/10.1016/s0921-5107\(99\)00402-x](https://www.doi.org/10.1016/s0921-5107(99)00402-x)
5. Cho E.-C., Green M.A., Corkish R., Reece P. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P 024321.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2430919>
6. Гусев О.Б., Поддубный А.Н., Прокофьев А.А., Ясневич И.Н. // ФТП. 2013. Т. 47. № 2. С. 147
7. Canham L. // Faraday Discussions. 2020. V. 222. P. 10.
<https://www.doi.org/10.1039/d0fd00018c>
8. Okamoto Sh., Kanemitsu Y. // Solid State Comm. 1997. V. 103. № 10. P. 573.
[https://www.doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)00227-5](https://www.doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00227-5)
9. Araya M., Diaz-Droguett D.E., Ribeiro M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2012. V. 358. Iss. 5. P. 880.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.072>
10. Watanabe M., Matsunuma T., Maruyama T., Maeda Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 591.
<https://www.doi.org/10.1109/APEIE.2018.8545494>
11. Maruyama T., Nakamura N., Watanabe M. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 1996.
<https://www.doi.org/10.1143/jjap.39.1996>
12. Velichko A.A., Ilyushin V.A., Krupin A.Y., Filimonova N.I. // Rus. Phys. J. 2021. V. 64. № 2. P. 198.
<https://www.doi.org/10.1007/s11182-021-02316-3>
13. Velichko A.A., Ilyushin V.A., Krupin A.Y., Filimonova N.I. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. № 5. P. 13.
<https://www.doi.org/10.31857/S102809602103016X>
14. Величко А.А., Илюшин В.А., Крупин А.Ю., Гавриленко В.А., Филимонова Н.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 9. С. 33.
<https://www.doi.org/10.7868/S020735281609016X>
15. Zhu X., Lu J., Gao Y. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 56. P. 020305.
<https://www.doi.org/10.7567/JJAP.56.020305>
16. Pauc N., Calvo V., Eymery J. et al. // Opt. Mater. 2005. V. 27. P. 1000.
<https://www.doi.org/10.1016/j.optmat.2004.08.052>

17. *Botas A.M.P., Anthony R.J., Wu J. et al.* // *Nanotechnol.* 2016. V. 27. P. 325703.
<https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/27/32/325703>
18. *Lacona F., Franzo G., Spinella C.* // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 3. P. 1296.
<https://www.doi.org/10.1063/1.372013>
19. *Araya M., Diaz-Droguett D.E., Ribeiro M. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2012. V. 358. P. 880. 10.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.12.072>
20. *D'Avitaya A., Vervoort L., Bassani F. Ossicini S., Fasolino A., Bernardini F.* // *Europhys. Lett.* 1995. V. 31. № 1. P. 25.
<https://www.doi.org/10.1209/0295-5075/31/1/005>
21. *Величко А.А.* Разработка технологии оптоэлектронных МС на гетероструктурах полупроводник—(Ca,Sr,Ba)F₂—полупроводник: Дис. ... д-ра технических наук: 01.04.10. Новосибирск: НГТУ, 1999. 372 с.
22. *Бурдов В.А.* // *ФТП.* 2002. Т. 36. № 10. С. 1233.

Influence of the Substrate on the Photoluminescence Spectra of CaF₂/Si Multilayer Structures

A. A. Velichko¹, V. A. Ilyushin¹, A. Y. Krupin¹, N. I. Filimonova^{1, *}, I. E. Rudenko^{1, **}

¹*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073 Russia*

*e-mail: ninafilimonova@ngs.ru

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

In this work, we demonstrate photoluminescence from the CaF₂/Si multilayer structures formed on the surface of Si(111), Si(100), and SiO₂/Si(100) substrates at ambient temperature followed by annealing. The influence of the substrate structure on the photoluminescence spectra is discussed. Studies of the photoluminescence spectra of the multilayer CaF₂/Si structures have shown that the shape and position of the maxima of the photoluminescence spectra on different substrates are different, despite the fact that the structures are identical. The heterostructures differed only in the substrates, while the thicknesses and number of layers were the same. The photoluminescence spectra of the samples on the single-crystal Si(100) and Si(111) substrates are similar in the shape and have the similar wavelengths corresponding to the maximum of the photoluminescence spectra. The position of the wavelengths corresponding to the maximum of the photoluminescence spectra on the Si(100) and Si(111) single-crystal substrates correspond to the calculations obtained on the basis of the quantum confinement effect. At the same time, the shapes of the photoluminescence spectra on an amorphous silicon oxide layer differ sharply from the spectra on single-crystal substrates. The photoluminescence spectra of the samples on the amorphous SiO₂/Si(100) substrates have two maxima, and the more intense spectral line is shifted to the shorter wavelengths. It is assumed that the nucleation mechanisms of the silicon nanocrystals and their subsequent crystallization during annealing on the amorphous SiO₂/Si(100) substrates are radically different from the formation conditions for the silicon nanocrystals on the single-crystal substrates. The different crystallographic structures of the surfaces of the three types of substrates create different conditions for the recrystallization during annealing and, therefore, lead to different properties of both the interfaces of these heterostructures and to different nanocrystalline structures of the silicon layers. Based on the obtained experimental data, a conclusion was made about the influence of the crystallographic structure of the substrates on the photoluminescence spectra.

Keywords: photoluminescence, nanocrystalline silicon, calcium fluoride, quantum- confinement effect, multilayer structures, silicon dioxide.

УДК 538.915

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА

© 2023 г. М. Д. Манякин^а, *, С. И. Курганский^а

^аВоронежский государственный университет, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: manyakin@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 05.02.2023 г.

Принята к публикации 05.02.2023 г.

Методом линеаризованных присоединенных плоских волн в рамках теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента проведено моделирование электронной структуры нанопленок диоксида олова (001) в широком диапазоне толщин. Рассчитаны спектры полной и локальных парциальных плотностей электронных состояний, характеризующих электронное строение атомов, расположенных в различных слоях рассматриваемых пленок. Показано, что влияние поверхности приводит к возникновению энергетических особенностей плотности состояний, локализованных в запрещенной зоне. Предложена модель, описывающая послойную трансформацию электронной структуры при переходе от поверхности к объему кристалла SnO_2 . В качестве модельного объекта рассмотрена пленка $\text{SnO}_2(001)$ толщиной в 8 элементарных ячеек. Обнаружено, что поверхностные электронные состояния, возникающие в запрещенной зоне в пленках $\text{SnO}_2(001)$, пространственно сильно локализованы — их плотность спадает практически до нуля уже к третьему от поверхности атомному слою. Рассмотрена применимость совместного использования метода слоистой сверхрешетки и метода остовной дырки для моделирования спектров поглощения рентгеновского излучения в нанопленках. Установлено, что при расчете спектров вблизи края поглощения рентгеновского излучения для атомов в поверхностном слое нанопленок SnO_2 влияние, оказываемое поверхностью, значительно больше влияния, оказываемого остовной дыркой. Поэтому при расчете спектров для атомов в поверхностном слое нанопленок в первом приближении остовной дыркой можно пренебречь.

Ключевые слова: диоксид олова, SnO_2 , нанопленки, поверхность, компьютерное моделирование, электронная структура, плотность электронных состояний, спектроскопия вблизи края поглощения рентгеновского излучения, XANES.

DOI: 10.31857/S1028096023080101, **EDN:** OAWJAQ

ВВЕДЕНИЕ

Современные микро- и нанoeлектроника основаны на использовании, главным образом, планарной технологии, что ставит перед наукой задачу систематического изучения особенностей строения и свойств твердотельных нанопленок и поверхностей объемных кристаллов. Активно изучаемым классом объектов являются наноматериалы на основе полупроводниковых оксидов олова, поскольку их широко используют в различных промышленных областях [1]. Значительное число публикаций по исследованию оксидов олова посвящено свойствам различных нанобъектов, в том числе поверхности и нанопленок [2, 3].

Во многих работах описано получение тонких пленок диоксида олова SnO_2 и установление особенностей их кристаллической структуры и морфологии поверхности [4–6]. В свою очередь, особенности электронного строения нанопленок диоксида олова изучены в меньшей степени.

Наиболее хорошо исследованными являются пленки SnO_2 , имеющие кристаллографическую ориентацию плоскости поверхности (110) [1, 7, 8], поскольку именно она является энергетически наиболее стабильной [9, 10] и, как следствие, наиболее часто встречающейся в реальных образцах SnO_2 [1, 8]. Пленки, имеющие другую кристаллографическую ориентацию, являются менее стабильными и реже становятся объектами исследований. Так, изучение электронного строения пленок $\text{SnO}_2(001)$ путем компьютерного моделирования проводили в работах [9, 11]. Часто целью этих работ являлось изучение влияния различных кристаллических дефектов, таких как легирование и образование кислородных вакансий, на электронную структуру нанопленок [12, 13]. Несмотря на ценность таких работ, они не дают комплексного понимания особенностей электронного строения нанопленок диоксида олова. До настоящего времени не было работ, в которых

Таблица 1. Координаты атомных позиций в элементарной ячейке SnO_2 [14]

Атом	x/a	y/b	z/c
Sn	0	0	0
Sn	0.5	0.5	0.5
O	0.306	0.306	0
O	0.694	0.694	0
O	0.194	0.806	0.5
O	0.806	0.194	0.5

рассматривали бы электронную структуру нанопленок в зависимости от толщины в широком диапазоне, что позволило бы оценить влияние толщины пленки как на ее электронные свойства как целого, так и на электронные свойства отдельных атомных слоев пленки, в зависимости от их глубины расположения относительно поверхности пленки.

Цель настоящей работы — изучение влияния толщины нанопленки диоксида олова (001) на ее электронные свойства.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Кристаллический диоксид олова имеет структуру рутила с пространственной группой симметрии $P4_2/mnm$. Согласно экспериментальным данным [14], параметры элементарной ячейки SnO_2 составляют $a = b = 4.7390 \text{ \AA}$ и $c = 3.1877 \text{ \AA}$. Координаты атомных позиций приведены в табл. 1.

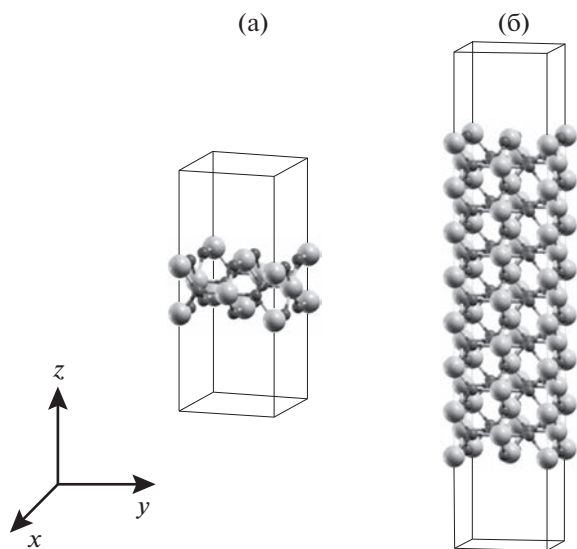


Рис. 1. Элементарные ячейки нанопленок SnO_2 толщиной в 3 (а) и 15 (б) атомных слоев (1 и 7 параметров элементарных ячеек). Атом олова обозначен светлым, атом кислорода — темным.

Моделирование пространственной и электронной структуры нанопленок диоксида олова проводили в приближении слоистой сверхрешетки, формализм которого описан в [15, 16]. В рамках такого подхода используют методы расчета электронного строения трехмерных периодических структур. Исследуемый материал представляют в виде системы тонких пленок (пластин), периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенных вакуумными промежутками.

В настоящей работе мы проводили моделирование нанопленок с постепенным увеличением толщины от 2 до 16 атомных слоев, что соответствует диапазону толщин от ~ 3.78 до $\sim 26.10 \text{ \AA}$. На рис. 1 изображены модели элементарных ячеек нанопленок толщиной в 3 и 15 атомных слоев, что составляет 1 и 7 элементарных ячеек объемного кристалла вдоль кристаллографической оси Z соответственно. Ячейки всех нанопленок, использованных в расчете, состоят из одной пластины и двух равных по толщине вакуумных областей суммарной толщины d_{vac} вдоль вертикального направления. В настоящей работе общая толщина вакуумной области d_{vac} равнялась 25 а.е. $\sim 13.2 \text{ \AA}$. Согласно более ранним расчетам [9], такой протяженности вакуумной области достаточно для исключения взаимодействия между соседними пластинами образца. В направлениях X и Y каждая пленка бесконечна и периодична, ее атомная структура определяется транслированием приведенной на рис. 1 элементарной ячейки с помощью векторов двумерной квадратной решетки Браве с периодом $4.7390 \text{ \AA}$.

Мы также провели расчеты тонкой структуры спектров вблизи края поглощения рентгеновского излучения (X-ray absorption near edge structure — XANES) для атомов олова, лежащих в поверхностном слое нанопленок. Результаты экспериментальной XANES-спектроскопии отражают информацию о распределении парциальных плотностей электронных состояний в зоне проводимости полупроводников [17], что важно для материалов на основе SnO_2 . Одновременно с этим метод XANES проявляет высокую чувствительность к тонким приповерхностным слоям материала и его ближайшему атомному окружению, что делает актуальным проведение подобных исследований для нанопленок. Для расчетов спектров XANES применяет метод моделирования суперячейки, содержащей 1 атом с основной дыркой [18, 19], который ранее был многократно апробирован для объемных материалов [20, 21]. Интерес представляет рассмотрение его применимости для вычисления XANES-спектров нанопленок и поверхности кристалла. В настоящей работе рассмотрены практи-

ческие аспекты применения метода остовой дырки для расчетов XANES-спектров нанопленок SnO_2 , исследована трансформация спектра с ростом толщины пленки и проанализировано влияние поверхности на спектр объемного материала. Параметры использованных суперъядер составляли $2 \times 2 \times z$, где z — толщина (в единицах параметра c тетрагональной решетки диоксида олова) соответствующей нанопленки вдоль оси Z . При расчете $\text{SnM}_{4,5}$ спектра поглощения дырка бралась на уровне $3d_{5/2}$ атома олова.

Все расчеты электронной структуры, выполненные в рамках настоящей работы, включая вычисление спектров XANES, проводили с использованием программного пакета Wien2k [22], в основе которого лежит полнопотенциальный метод линейаризованных присоединенных плоских волн. В рамках теории функционала плотности для учета обменно-корреляционной энергии использовали обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation — GGA) [23]. В качестве зонных учитывались $4s$ -, $4p$ -, $4d$ -, $5s$ -, $5p$ -состояния олова и $2s$ - и $2p$ -состояния кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было выполнено моделирование электронной структуры серии нанопленок $\text{SnO}_2(001)$ с послойным изменением толщины вдоль оси Z в диапазоне от 2 до 16 атомных слоев. Для простоты далее будем обозначать пленки цифрами, равными толщине пленки в атомных слоях. Результаты расчетов спектров полной плотности электронных состояний (ПЭС) для таких нанопленок представлены на рис. 2. Ширина валентной зоны нанопленок составляет ~ 8 эВ; для пленки в 16 слоев это значение $\sim$ на 0.5 эВ больше, чем для двухслойной пленки. В целом, спектры ПЭС валентной зоны всех пленок характеризуются присутствием трех энергетических областей, что аналогично случаю объемного кристалла [9, 20] и результатам расчетов ПЭС нанопленок, выполненных авторами работ [9, 24]. Кроме этого, в спектрах пленок присутствует дополнительная по сравнению с ПЭС объемного кристалла энергетическая особенность шириной ~ 2 эВ, расположенная выше потолка валентной зоны. В пленках толщиной от 2 до 9 слоев наблюдается раздваивание главного максимума ПЭС. Подобный же результат был получен в [7] при расчете электронной структуры поверхности (110). Причина указанных отличий электронной структуры нанопленок от электронной структуры объемного кристалла связана с влиянием, оказываемым поверхностью, что, ожидаемо, наиболее ярко проявляется для самых тонких пленок. В отличие от объемно-

го кристалла, атомы элементарной ячейки которого являются эквивалентными, в нанопленке атомы различаются в зависимости от глубины их расположения относительно поверхности пленки. Электронная структура атомов, лежащих в поверхностном слое пленки, обладает наибольшими отличиями от электронной структуры атомов объемного кристалла. Поскольку относительная доля атомов, лежащих в поверхностном слое, больше для самых тонких пленок, то этим и объясняются столь заметные отличия в их электронном строении, по сравнению с электронным строением более толстых пленок и электронным строением объемного кристалла. С увеличением толщины пленки, характеризующий ее спектр ПЭС претерпевает заметную трансформацию и приобретает все больше особенностей, свойственных спектру объемного кристалла. Эта ситуация аналогична наблюдавшейся для нанопленок элементарного олова [16] и кремния [25]. Полная ПЭС пленки 16 отражает практически все основные особенности полной ПЭС объемного кристалла SnO_2 (рис. 2).

Рассмотрим изменения, происходящие в валентной полосе нанопленок. В пленках 2, 3, 4 положение главного максимума ПЭС у потолка валентной зоны оказывается сдвинутым ближе к уровню Ферми E_F по сравнению с другими пленками. Тонкая структура спектров ПЭС наиболее тонких пленок характеризуется наличием большого числа узких максимумов и минимумов, которые с ростом толщины пленки постепенно размываются в более широкие и менее контрастные спектральные структуры. Интенсивность дополнительного максимума выше энергии Ферми также заметно снижается для более толстых пленок. Соотношение интенсивностей между главным максимумом валентной полосы и дополнительным максимумом выше E_F в пленке 2 примерно 2 : 1, а в пленке 16 — 13 : 1. Природа дополнительного максимума в запрещенной зоне связана с поверхностными состояниями в пленке $\text{SnO}_2(001)$. Увеличение толщины пленки приводит к уменьшению относительного вклада поверхностных состояний в спектр ее полной ПЭС, что и определяет указанное уменьшение относительной интенсивности дополнительного максимума.

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что они в целом хорошо согласуются с известными литературными данными. Так, распределение расчетной ПЭС для наиболее тонких пленок близко к результатам для пленки толщиной в семь атомных слоев из работы [26]. Для наиболее толстых пленок, результаты расчетов показывают хорошее согласие с данными для 13-слойной пленки, приведенными в [9].

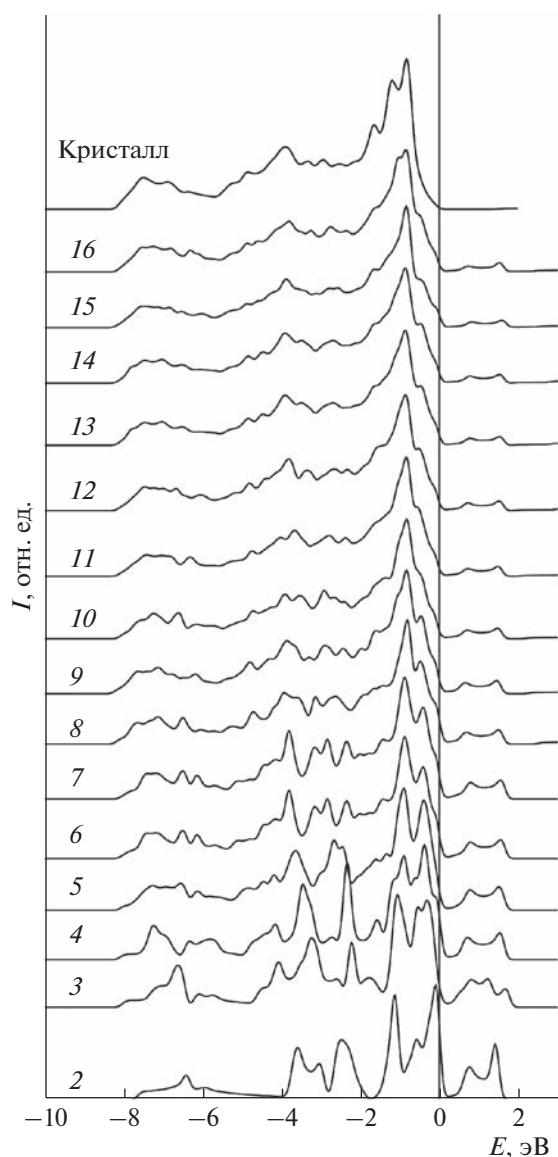


Рис. 2. Спектры полной ПЭС нанопленок $\text{SnO}_2(001)$. Число на графике обозначает толщину нанопленки в количестве атомных слоев. Спектр ПЭС объемного SnO_2 обозначен словом “кристалл”.

Теперь рассмотрим изменения, происходящие с электронной структурой в отдельных слоях нанопленки при постепенном переходе от ее поверхности к объему. На рис. 3 приведены спектры парциальных ПЭС атомов кислорода и олова из различных слоев пленки 16.

Числа на графике обозначают номер атомного слоя, отсчитываемый от поверхностного слоя пленки (первого по счету). Поскольку распределение ПЭС атомных слоев пленки в целом симметрично относительно центральной плоскости $z = 0$, делящей образец пополам по толщине, то рассмотрим только 8 атомных слоев, начиная от

поверхности. Наибольшими отличиями от всех остальных обладают спектры, характеризующие атом на поверхности пленки. Именно в спектрах первого слоя наиболее ярко проявляется возникновение дополнительной особенности выше потолка валентной зоны. Уже в спектрах второго слоя эта особенность обладает значительно меньшей интенсивностью, а в спектрах третьего и более глубоких слоев она становится неразличимой. С увеличением глубины расположения слоя происходит постепенная трансформация спектра локальной ПЭС — он приобретает черты, все более характерные для ПЭС объемного кристалла SnO_2 .

На рис. 4 приведено сравнение полученного нами результата для наиболее толстой пленки 16 с результатами для 13-слойной пленки из работы [9]. Сопоставлены с литературными данными были спектр полной ПЭС пленки 16 и спектры локальных парциальных ПЭС атомов кислорода в трех ближайших к поверхности слоях пленки 16. Для всех четырех спектров наблюдается хорошее согласие как по форме, так и соотношению интенсивностей с результатами расчета [9] (с поправкой на несколько меньшее энергетическое размытие в спектрах [9]). Влияние поверхности в обоих случаях приводит к весьма схожим изменениям в электронной структуре, в частности наблюдается смещение главного максимума ПЭС в спектре атома поверхностного слоя ближе к уровню Ферми. Это полностью аналогично случаю, наблюдавшемуся для нанопленок элементарного олова [16] и кремния [25], и также объясняется тем, что электрон в поверхностном слое пленки находится в менее глубокой потенциальной яме, чем в объеме пленки или в кристалле. Важным отличием нашего результата от представленного в [9] является положение дополнительного максимума поверхностных состояний на энергетической шкале. Согласно нашему расчету, дополнительный максимум возникает непосредственно у “потолка” валентной полосы, а в спектрах [9] этот максимум расположен у дна зоны проводимости и отделен от валентной зоны щелью запрещенных энергий. Аналогичный результат был получен в работе [27], где энергетическая полоса поверхностных состояний располагается вблизи “дна” зоны проводимости. Отметим, что в обеих обсуждаемых работах [9, 27], расчеты проводили с использованием программного пакета VASP.

В то же время, согласно результатам как нашего расчета, так и [9] поверхностные состояния в пленках $\text{SnO}_2(001)$ являются сильно пространственно локализованными — интенсивность данного максимума спадает практически до нуля уже к третьему от поверхности атомному слою. Согласно расчетам, выполненным в [9], появление

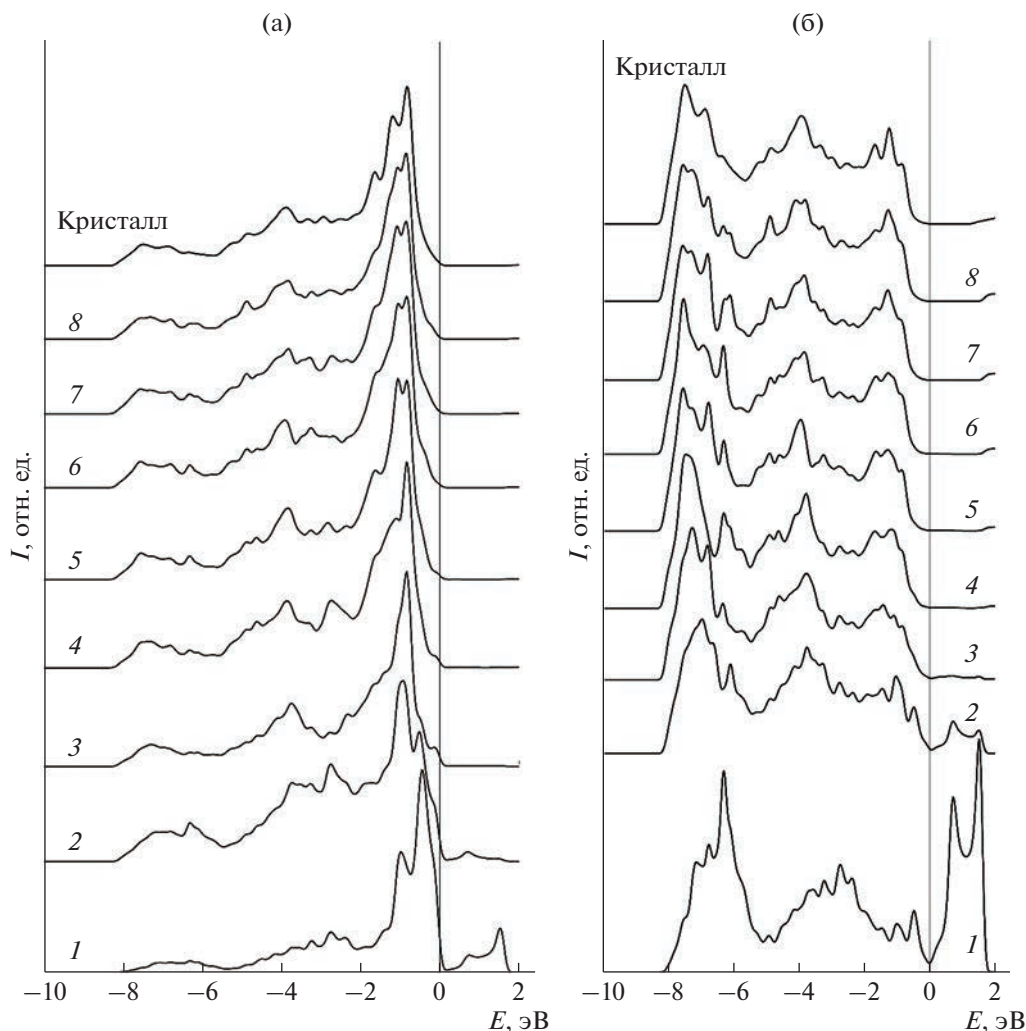


Рис. 3. Спектры локальной частичной ПЭС кислорода (а) и олова (б) в пленке 16 SnO_2 . Числами обозначены номера слоев, начиная с поверхностного.

дополнительного максимума в спектре плотности состояний является уникальной особенностью пленок с кристаллографической ориентацией поверхности (001) и в спектрах других пленок — с ориентацией (100) и (101) — подобный максимум не обнаружен.

Однако сопоставление с известными результатами экспериментальных исследований не позволяет однозначно подтвердить данное утверждение. Так, в работе [28] приведены экспериментальные фотоэлектронные спектры валентной зоны нанопленок SnO_2 толщиной 150 нм с различной кристаллографической ориентацией поверхности (110), (001), (101), (100), выращенных на подложках TiO_2 и Al_2O_3 . Согласно приведенным результатам, энергетическое плечо проявляется в спектрах пленок всех ориентаций, что противоречит результату расчета [9]. Сами авторы работы [28], говоря о пике в спектре ПЭС,

связывают его с присутствием в образцах атомов олова с зарядовым состоянием +2. Подобная интерпретация плеча у потолка валентной полосы ранее была дана в целом ряде работ [29–31], где исследована электронная структура тонких пленок SnO_{2-x} . Возникновение энергетического плеча в спектрах, согласно результатам работ [29–31], является проявлением фазы монооксида олова в исследуемом образце. Таким образом, можно дать две различные интерпретации появлению дополнительного максимума выше “потолка” валентной полосы в тонких пленках диоксида олова. Причиной может быть, как образование фазы SnO и, как следствие, появление двухвалентного олова, так и проявление поверхностных состояний $\text{SnO}_2(001)$. Поэтому применения методов, позволяющих экспериментально регистрировать спектры, отражающие только полную ПЭС — таких как рентгеновская фотоэлектронная спек-

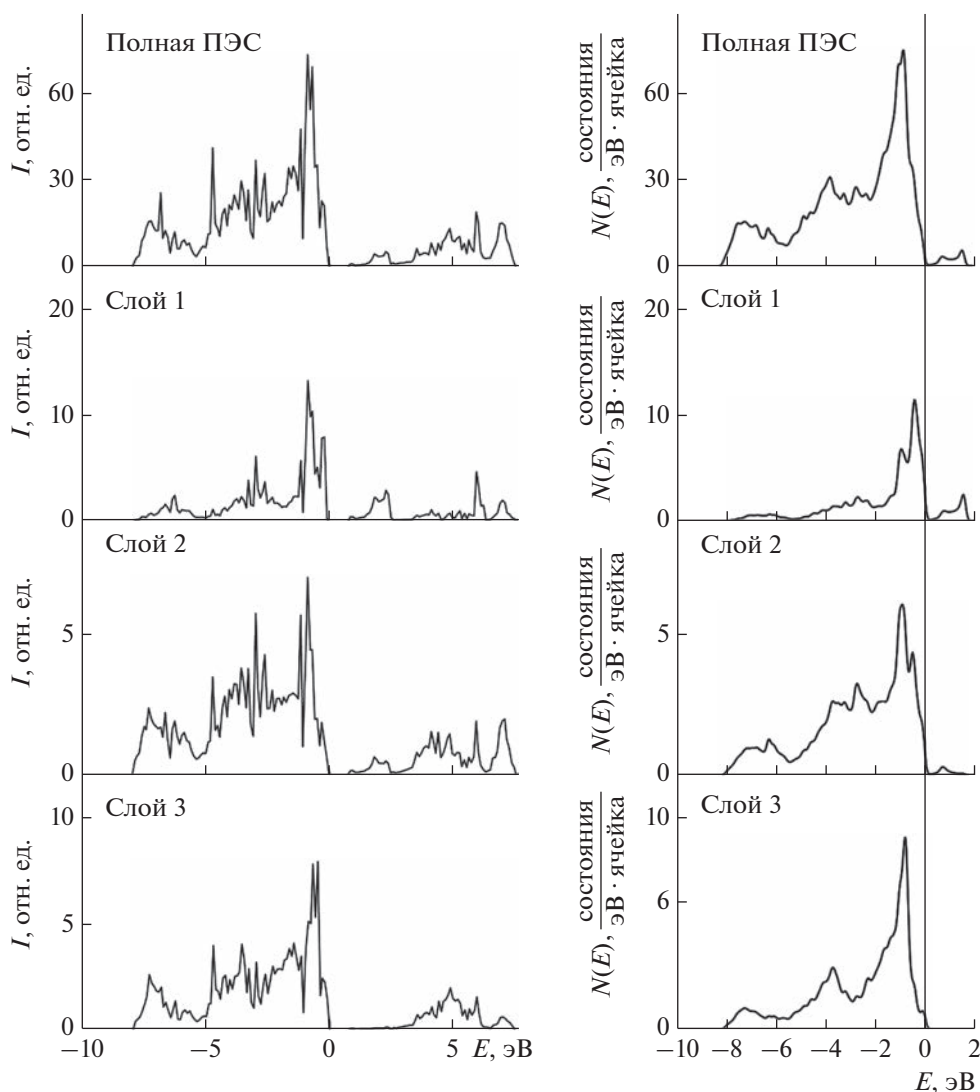


Рис. 4. Сравнение рассчитанных ПЭС нанопленки 16 (справа) с результатами из работы [9] (слева).

троскопия — по нашему мнению, недостаточно для интерпретации природы обсуждаемого максимума в экспериментально исследуемых образцах. С этой точки зрения проведение исследований методами, чувствительными к распределению парциальной плотности состояний, проявляющими высокую чувствительность к тонким приповерхностным слоям материала и его ближнему атомному порядку, таким, как метод XANES, является актуальной задачей.

По этой причине мы также провели расчеты $\text{SnM}_{4,5}$ XANES-спектров для атома олова в поверхностном слое пленок 2, 4, 6. Вычисления проводили для двух различных моделей: элементарной ячейки без учета остоной дырки и для суперъячейки размера $2 \times 2 \times z$, где z — толщина (в единицах параметра c тетрагональной решетки олова) с остоной дыркой на $3d_{5/2}$ уровне атома

олова. Получившиеся результаты приведены на рис. 5а и 5б соответственно. Отметим, что эти спектры кардинально отличаются от аналогичного спектра объемного кристалла [20, 21]. Форма спектральной кривой характеризуется присутствием трех хорошо разрешенных максимумов различной интенсивности, локализованных вблизи края поглощения (в энергетическом интервале 0–10 эВ), а также рядом других, менее выраженных, структурных особенностей, расположенных в более высокоэнергетической области спектра. Подобная разница объясняется отличиями в локальном окружении атома олова на поверхности пленки SnO_2 по сравнению с атомом в объемном кристалле. Заметим, что в обоих приближениях наблюдается крайне слабое изменение формы спектра с ростом толщины пленки. Спектры, приведенные на рис. 5 оказываются очень близки

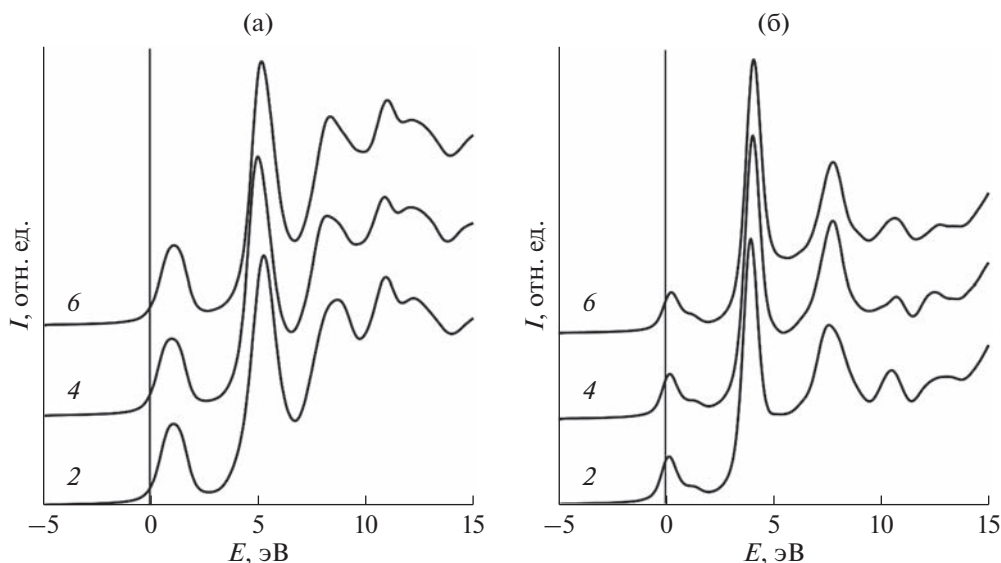


Рис. 5. XANES-спектры вблизи края поглощения $\text{SnM}_{4,5}$ поверхностного слоя нанопленок SnO_2 (Т) без учета (а) и с учетом остоной дырки (б).

друг к другу и различаются, в сущности, лишь положением на энергетической шкале относительно “потолка” валентной полосы. Вероятнее всего, влияние остоной дырки на спектр атома в поверхностном слое пленки оказывается существенно более слабым, чем влияние самой поверхности. Поэтому при проведении расчетов спектров рентгеновского поглощения для атомов поверхности нанопленок учет остоной дырки не столь важен, как в случае объемного кристалла. В первом приближении можно ограничиться моделированием спектра без учета остоной дырки. Эта картина полностью аналогична наблюдавшейся для спектров нанопленок металлического олова [16].

ВЫВОДЫ

Результаты моделирования электронной структуры нанопленок $\text{SnO}_2(001)$ позволили сделать следующие выводы. В нанопленках $\text{SnO}_2(001)$ влияние, оказываемое поверхностью на электронную структуру нанопленки, быстро убывает при переходе к внутренним атомным слоям пленки. Для атомных слоев, лежащих глубже третьего от поверхности (на глубине больше $\sim 5.37 \text{ \AA}$), влияние поверхности на электронную структуру оказывается малозначительным. Спектры ПЭС поверхностных слоев нанопленок $\text{SnO}_2(001)$ характеризуются смещением плотности электронных состояний ближе к “потолку” валентной зоны. Спектры ПЭС нанопленок $\text{SnO}_2(001)$ характеризуются возникновением пика электронных состояний в запрещенной зоне, который отсутствует при рассмотрении объемного кристалла диоксида олова.

Для диоксида олова предложена модель, описывающая послойную трансформацию электронной структуры при переходе от поверхности к объему кристалла. В качестве такого модельного объекта рассмотрена пленка кристаллографической ориентации (001) толщиной 8 элементарных ячеек вдоль кристаллографической оси Z . Обнаружено, что при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок $\text{SnO}_2(001)$ влияние, оказываемое поверхностью, значительно больше влияния, оказываемого остоной дыркой. Поэтому при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок в первом приближении остоной дыркой можно пренебречь.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-53-12042 НННО_а. Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части методических вопросов моделирования синхротронных спектров XANES.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Orlandi M.O.* Tin Oxide Materials Synthesis, Properties, and Applications. Elsevier Inc., 2020. 628 p.

2. Nascimento E.P., Firmino H.C.T., Neves G.A., Menezes R.R. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. Iss. 6. P. 7405. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.123>
3. Dalapati G.K., Sharma H., Guchhait A., Chakrabarty N., Bamola P., Liu Q., Saianand G., Krishna A.M.S., Mukhopadhyay S., Dey A., Wong T.K.S., Zhuk S., Ghosh S., Chakraborty S., Mahata C., Biring S., Kumar A., Ribeiro C.S., Ramakrishna S., Chakraborty A.K., Krishnamurthy S., Sonar P., Sharma M. // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. Iss. 31. P. 16621. <http://doi.org/10.1039/D1TA01291F>
4. Nwanna E.C., Imoisili P.E., Jen T.-C. // *J. King Saud University – Sci.* 2022. V. 34. Iss. 5. P. 102123. <http://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.102123>
5. Feng X., Ma J., Yang F., Ji F., Zong F., Luan C., Ma H. // *Solid State Comm.* 2007. V. 144. Iss. 7–8. P. 269. <http://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.07.028>
6. Luan C., Ma J., Yu X., Zhu Z., Mi W., Lv Y. // *Vacuum.* 2012. V. 86. Iss. 9. P. 1333. <http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.12.009>
7. Godin T.J., LaFemina J.P. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. Iss. 11. P. 6518. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.6518>
8. Maki-Jaskari M.A., Rantala T.T. // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. Iss. 24. P. 245428. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.245428>
9. Duan Y. // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. Iss. 4. P. 045332. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.045332>
10. Floriano E.A., de Andrade Scalvi L.V., Sambrano J.R., Geraldo V. // *Mater. Res.* 2010. V. 13. № 4. P. 437. <http://doi.org/10.1590/S1516-14392010000400004>
11. Mounkachi O., Salmani E., Lakhal M., Ez-Zahraoui H., Hamedoun M., Benaissa M., Kara A., Ennaoui A., Benyoussef A. // *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 2016. V. 148. P. 34. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.062>
12. Wang M., Feng T., Ren J., Gao L., Li H., Hao Z., Yue Y., Zhou T., Hou D. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2022. V. 163. P. 110586. <http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110586>
13. Dos Santos S.B.O., Boratto M.H., Ramos Jr. R.A., Scalvi L.V.A. // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 278. P. 125571. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125571>
14. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. (2022) Институт экспериментальной минералогии РАН. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>. Дата посещения 15.12.2022
15. Бекенев В.Л., Зубкова С.М. // *ФТП.* 2017. Т. 51. Вып. 1. С. 26. <http://doi.org/10.21883/FTP.2017.01.43991.8226>
16. Манякин М.Д., Курганский С.И., Дубровский О.И., Лихачев Е.Р. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. № 4. С. 542. <http://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/235>
17. Chen J.G. // *Surf. Sci. Rep.* 1997. V. 30. Iss. 1–3. P. 1. [http://doi.org/10.1016/S0167-5729\(97\)00011-3](http://doi.org/10.1016/S0167-5729(97)00011-3)
18. Hebert C., Luitz J., Schattschneider P. // *Micron.* 2003. V. 34. Iss. 3–5. P. 219. [http://doi.org/10.1016/S0968-4328\(03\)00030-1](http://doi.org/10.1016/S0968-4328(03)00030-1)
19. Mizoguchi T., Tanaka I., Yoshioka S., Kunisu M., Yamamoto T., Ching W.Y. // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. Iss. 4. P. 045103. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.045103>
20. Курганский С.И., Манякин М.Д., Дубровский О.И., Чувенкова О.А., Турищев С.Ю., Домашевская Э.П. // *ФТТ.* 2014. Т. 56. № 9. С. 1690. <http://doi.org/10.1134/S1063783414090170>
21. Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I., Chuvankova O.A., Domashevskaya E.P., Ryabtsev S.V., Ovsyannikov R., Parinova E.V., Sivakov V., Turishchev S.Yu. // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2019. V. 99. P. 28. <http://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.006>
22. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G.K.H., Marks L.D. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. P. 074101. <http://doi.org/10.1063/1.5143061>
23. Perdew J.P., Yue W. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. Iss. 12. P. 8800. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>
24. Tang P., Ren S., Zhang J., Wu L., Li W., Li B., Zeng G., Wang W., Liu C., Feng L. // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2020. V. 113. P. 105020. <http://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105020>
25. Manyakin M.D., Kurganskii S.I. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1658. P. 012032. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012032>
26. Wen Z., Tian-mo L., Xiao-fei L. // *Physica B: Cond. Matter.* 2010. V. 405. P. 3458. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2010.05.023>
27. Kufner S., Schleife A., Hoffling B., Bechstedt F. // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 075320. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075320>
28. Rachut K., Körber C., Brötz J., Klein A. // *Phys. Status Solidi A.* 2014. V. 211. Iss. 9. P. 1997. <http://doi.org/10.1002/pssa.201330367>
29. Akgul F.A., Gumus C., Er A.O., Farha A.H., Akgul G., Ufuktepe Y., Liu Z. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 579. P. 50. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.057>
30. Sanjines R., Coluzza C., Rosenfeld D., Gozzo F., Almeras Ph., Levy F., Margaritondo G. // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. Iss. 8. P. 3997. <http://doi.org/10.1063/1.352865>
31. Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T., Shimomura S., Ouyang F., Tabata K., Yamaguchi Y. // *Surf. Sci.* 1999. V. 433–435. P. 226. [http://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00044-8](http://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00044-8)

Electronic Structure of Tin Dioxide Thin Films

M. D. Manyakin¹, *, S. I. Kurganskii¹

¹*Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia*

**e-mail: manyakin@phys.vsu.ru*

The electronic structure of tin dioxide (001) nanofilms in a wide range of thicknesses has been modeled by the method of linearized coupled plane waves in the framework of the density functional theory in the generalized gradient approximation. The spectra of the total and local partial densities of electronic states characterizing the electronic structure of atoms spread out in various layers of the films under consideration are calculated. It is shown that the influence of the surface leads to the appearance of energy features of the density of states localized in the band gap. A model describing the layered transformation of the electronic structure during the transition from the surface to the volume of the crystal SnO_2 is proposed. A film (001) with a thickness of 8 elementary cells for SnO_2 is considered as a model object. It is found that the surface electronic states arising in the band gap in $\text{SnO}_2(001)$ films are spatially strongly localized — their density drops to almost zero by the third atomic layer from the surface. The applicability of the combined use of the layered superlattice method and the core hole method for modeling X-ray absorption spectra in nanofilms is considered. It is established that when calculating the XANES spectra for atoms in the surface layer of SnO_2 nanofilms, the influence exerted by the surface is significantly greater than the influence exerted by the core hole. Therefore, when calculating the XANES spectra for atoms in the surface layer of nanofilms, the core hole can be neglected in the first approximation.

Keywords: tin dioxide, SnO_2 , nanofilms, surface, computer modeling, electronic structure, density of electronic states, X-ray absorption spectroscopy, XANES.

УДК 539.213:539.26

СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

© 2023 г. Г. Е. Абросимова^а, *, А. С. Аронин^а, **

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

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

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

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 25.01.2023 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Рассмотрено влияние избыточного свободного объема на структуру и кристаллизацию аморфных металлических сплавов. Его изменение является важной характеристикой таких сплавов. Приведены изменения свободного объема при структурной релаксации, вылеживании, термообработке, деформации, облучении. Показано, что доля избыточного свободного объема в материале зависит от состава сплава и условий его получения и изменяется при различных внешних воздействиях, которые могут способствовать как уменьшению, так и увеличению доли. Повышенная доля избыточного свободного объема влияет на физические свойства, эволюцию структуры, а также способствует ускорению кристаллизации аморфной фазы. Возможность управлять долей свободного объема в образце открывает новые пути управления структурой и, как следствие, свойствами материалов.

Ключевые слова: аморфные сплавы, свободный объем, структурная релаксация, деформация, кристаллизация.

DOI: 10.31857/S1028096023080022, **EDN:** OENZWE

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы или металлические стекла относятся к наиболее широко исследуемым объектам. Хотя с момента получения первого аморфного металлического сплава [1] минуло более полувека, внимание к ним не ослабевает; появление нового аморфного сплава или частично кристаллического (аморфно-нанокристаллического) вызвало всплеск интереса как к особенностям атомного строения, так и его физическим свойствам [2, 3]. Металлические стекла чаще всего получают в виде лент методом скоростной закалки расплава на быстро движущейся подложке. Скорость охлаждения при таком способе составляет $\sim 10^6$ К/с, толщина лент 20–50 мкм, ширина — от 1 до 50 мм (чаще всего 5–10 мм). Структура закаленной ленты неравновесная, металлическое стекло наследует структуру жидкости [4, 5]. Поскольку плотность расплава меньше плотности соответствующего кристаллического материала, закаленный аморфный сплав содержит значительный избыточный атомный объем, получивший название “свободный объем”. Свободный объем является одним из наиболее важных понятий, широко используемых для описа-

ния и количественной оценки многих свойств аморфных материалов, таких как вязкость [5], стеклование [6–8], релаксация [9, 10], диффузия [11], деформация [9–13] и других.

Концепция свободного объема была сформулирована практически сразу после получения первых аморфных сплавов [4, 6] и позже получила свое развитие в ряде работ [7, 14, 15]. В настоящее время модель свободного объема широко используется для объяснения различных свойств металлических стекол. Свободный объем определяется как увеличенное пространство для движения атомов при внешних воздействиях. Существует довольно много работ, в которых обсуждается вопрос о том, как распределен в аморфной фазе свободный объем [16, 17], распределен ли он более-менее равномерно или присутствует в виде мелких пор размером с наименьший атом в структуре. На рис. 1 представлена схема расположения атомов в кристаллической структуре, аморфной структуре, в которой свободный объем находится в виде квазивакансий, и аморфной структуре с более-менее равномерно распределенным свободным объемом. До настоящего времени этот вопрос обсуждается, однако важно, что доля сво-

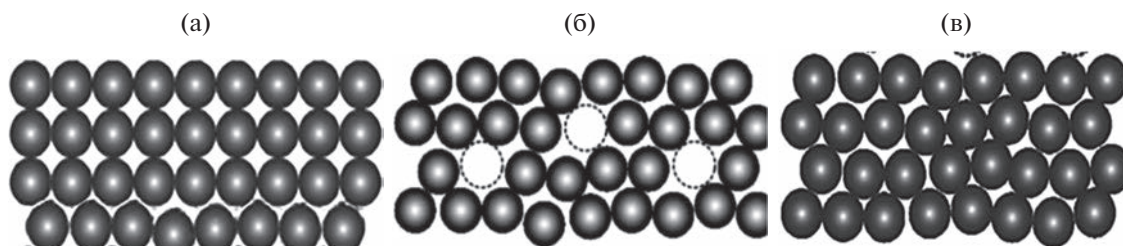


Рис. 1. Схема расположения атомов: в кристаллической структуре (а); аморфной структуре, в которой свободный объем находится в виде квазивакансий (б); аморфной структуре с более-менее равномерно распределенным свободным объемом (в).

бодного объема в аморфном образце определяет любые структурные перестройки: чем больше свободный объем, тем легче происходят перестройки структуры. Как следствие, большая доля свободного объема способствует повышению пластичности металлических стекол [18]. При структурной релаксации металлические стекла охрупчиваются из-за уменьшения свободного объема [19]. В [15] было показано, что большему свободному объему соответствуют меньшие значения плотности и объемного модуля упругости. Авторы [15] предположили, что свободный объем V_{free} состоит из двух частей: зависящего от температуры дополнительного атомного объема $V_{\text{free:vib}}$, обусловленного тепловыми колебаниями, и не зависящего от температуры избыточного свободного объема $V_{\text{free:exs}}$, обусловленного неупорядоченной атомной структурой. Независимый объем может быть аннигилирован при термообработке ниже температуры стеклования T_g , а затем восстановлен путем нагревания выше T_g или омоложения, индуцированного термоциклированием [20, 21]. Зависящий от температуры объем — это своего рода “занятый объем” (“occupied volume”), существующий также в кристаллическом твердом состоянии и, следовательно, не зависящий от термической истории стекла. Стекла, которые отличаются только объемом $V_{\text{free:exs}}$ из-за разной термической истории, имеют одинаковый коэффициент теплового расширения, поскольку тепловое расширение в стеклах в основном связано с $V_{\text{free:vib}}$ [10].

Как уже отмечалось выше, свободный объем оказывает существенное влияние на ряд физических свойств металлических стекол, например, вязкость и атомную диффузию [5, 22, 23], которые могут изменяться на порядки при изменении свободного объема. Поэтому количественное определение свободного объема имеет решающее значение для понимания структуры и свойств металлических стекол.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

Для количественного определения свободного объема и его изменения используют dilatометрию, дифференциальную сканирующую калориметрию [24–26] или рентгенографию [10]. Одним из часто используемых методов является рентгенография [10, 15]. По положениям максимумов кривой рассеяния (или структурного фактора) с помощью уравнения Эренфеста по значению волнового вектора, соответствующему диффузному максимуму кривой рассеяния рентгеновских лучей, может быть определен радиус первой координационной сферы R_1 (или кратчайшее расстояние между атомами):

$$2R_1 \sin \theta = 1.23\lambda, \quad (1)$$

где λ — длина волны используемого излучения, θ — дифракционный угол. Изменение свободного объема ΔV при разного рода воздействиях может быть определено по формуле:

$$\Delta V = (R_{\text{обр}}^3 - R_{\text{исх}}^3) / R_{\text{исх}}^3 \times 100\%, \quad (2)$$

где $R_{\text{обр}}$ и $R_{\text{исх}}$ — радиусы первой координационной сферы образца, подвергнутого какой-либо обработке, и исходного соответственно.

Авторами [24] был разработан метод количественного определения среднего свободного объема в металлических стеклах с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, основанный на измерении изменения энтальпии при нагреве с постоянной скоростью. Предложенный метод позволяет определить абсолютную величину среднего свободного объема для аморфного сплава в любом состоянии. В качестве примера авторами были определены свободные объемы массивного металлического стекла (bulk metallic glass) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ в исходном и в нескольких релаксированных состояниях. Полученные данные хорошо согласовывались с результатами измерения плотности. Результаты оценки свободного объема при разных воздействиях на аморфную

структуру, полученные разными методами, обычно хорошо коррелируют друг с другом.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Изменение свободного объема при структурной релаксации

Непосредственно после закалки расплава аморфная фаза имеет структуру замороженной жидкости со свойственной жидкой фазе меньшей плотностью по сравнению с кристаллическими твердыми телами. При нагреве в металлических стеклах происходит структурная релаксация. В процессе структурной релаксации наблюдается уменьшение свободных промежутков в структуре (свободного объема) [13], что, естественно, сказывается на свойствах материала: увеличивается модуль Юнга, тепловое сопротивление, охрупчивание, уменьшается вязкость, внутреннее трение, температура сверхпроводящего перехода, причем ниже температуры стеклования некоторые свойства могут меняться как обратимо (электросопротивление, наведенная магнитная анизотропия), так и необратимо (внутреннее трение, вязкость, диффузионная подвижность). Температура Кюри и коэрцитивная сила могут меняться и обратимо, и необратимо в зависимости от состава.

Изменения, происходящие при структурной релаксации, подробно обсуждались, в частности, в [27]. Был предложен и развит подход, согласно которому перестройка структуры условно разделяется на изменения, связанные с топологическим ближним порядком (TSRO) и композиционным (или химическим) ближним порядком (CSRO). Следствием изменения топологического ближнего порядка считают увеличение плотности [28], уменьшение коэффициента диффузии, скорости релаксации напряжений [29, 30], увеличение упругих модулей [31], уменьшение внутреннего трения [32], охрупчивание [29]. Изменением композиционного ближнего порядка обусловлено изменение температуры Кюри [28], индуцированного полем магнитной анизотропии [33], а также фазовое расслоение [34, 35].

Анализ изменений структуры в процессе релаксации методом рентгенографии был проведен авторами [10]. Анализ рентгенограмм базировался на следующем положении: при повышении температуры диффузный максимум должен смещаться к меньшим значениям волнового вектора Q в соответствии с величиной коэффициента термического расширения и обратимо возвращаться к исходному положению Q_0 при охлаждении. Нарушение обратимости этих изменений свидетельствует о структурной релаксации. На рис. 2

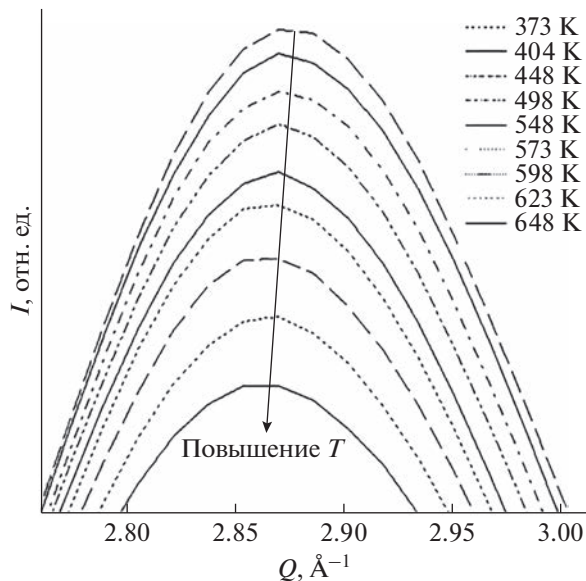


Рис. 2. Изменение положения диффузного максимума на рентгенограммах при нагреве аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [10].

показано изменение положения максимума на рентгенограммах при нагреве. На рис. 3 показано изменение доли свободного объема этого сплава при термоциклировании со скоростью 10 град/мин [10], определенное с помощью рентгеноструктурного анализа. Видно, что при начальном нагреве наклон постоянен с α_{th} около $5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ или линейным коэффициентом теплового расширения $1.66 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что в точности соответствует значению, полученному методом дилатометрии [36]. Как сказано выше, нарушение обратимости свидетельствует о структурной релаксации.

Аналогичные изменения наблюдаются при исследовании аморфных сплавов на основе палладия методом дилатометрии [37] (рис. 4). При последовательном нагреве не выше температуры стеклования T_g и охлаждении наблюдается только обратимое расширение и сжатие с первоначальным наклоном зависимости, что свидетельствует о том, что структура находится в релаксированном состоянии. Выше T_g по мере перехода аморфной фазы в состояние переохлажденной жидкости наклон меняется, что хорошо видно на рис. 3, 4. Разница в объеме между начальным состоянием после закалки (начало первого нагрева) и последующим релаксированным состоянием составляет около 0.2% [37].

Изменение свободного объема при деформации

В последние годы большое внимание исследователей вызывает изменение свободного объема

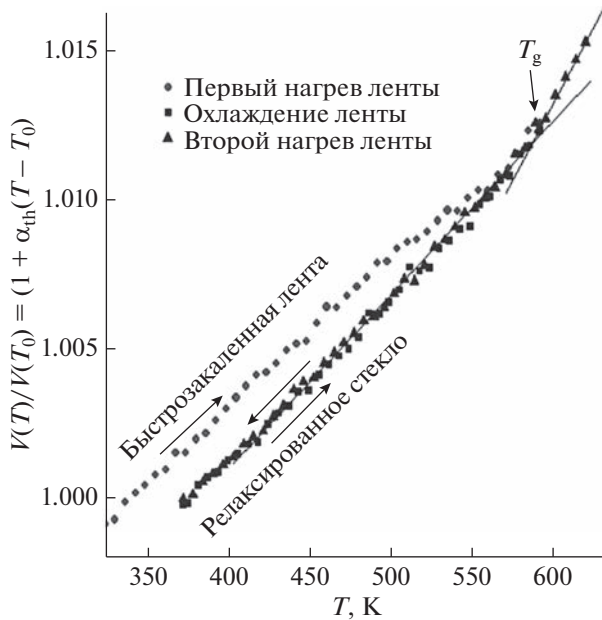


Рис. 3. Приведенный объем на атом при термоциклировании в температурном интервале от 425 до $T_g = 590$ K [10], α_{th} — коэффициент термического расширения, T_0 — комнатная температура.

при деформации металлических стекол. Рядом исследователей было обнаружено увеличение доли свободного объема при прокатке, кручении под высоким давлением и при других деформационных воздействиях. Доля свободного объема в деформированном образце зависит от условий обработки. На рис. 5 показано изменение приведенного свободного объема аморфного сплава $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, подвергнутого интенсивной пластической деформации в шаровой мельнице, после которой толщина образца была уменьшена на 90–97% [35]. На рис. 5 приведены также данные, показанные на рис. 3. Сравнение кривых позволяло авторам [35] заключить, что различие в плотности между первым нагревом выше $T > T_g$ и последующим термоциклированием сильно деформированных фольг теперь соответствует уплотнению около 0.4% объема на атом. Это означает, что применение значительной деформации (90–97%) привело к увеличению доли свободного объема до величины, вдвое превышающей его значения в образце непосредственно после закалки расплава. Эти результаты хорошо согласуются с данными об образовании свободного объема при деформации аморфных сплавов в полосах сдвига [38–41]. Обращает на себя внимание факт изменения наклона зависимостей выше температуры стеклования: более высокая доля свободного объема в деформированных образцах способствует более быстрой релаксации

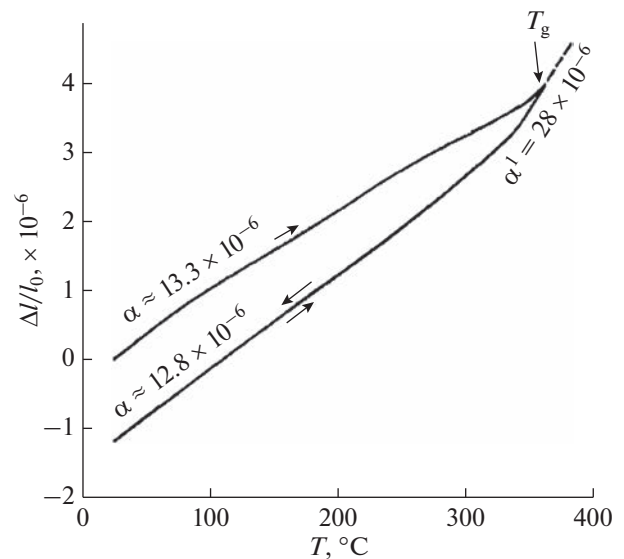


Рис. 4. Изменение длины ленты аморфного сплава $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ при термоциклировании [37].

выше 400 K. Подобные результаты наблюдались также в случае сплавов на основе циркония (рис. 6).

Изменение свободного объема при деформации металлических стекол обсуждается во многих работах [38–48]. Одним из важных аспектов этих исследований является анализ изменения свободного объема в полосах деформации. Известно, что деформация аморфной фазы в металлических стеклах сильно локализована и осуществляется в узких зонах, называемых полосами сдвига. Остальная часть образца практически неизменна. В полосах сдвига структура меняется. Степень изменений зависит от условий деформации. Главной особенностью изменения аморфной структуры в полосах сдвига является увеличение свободного объема, т.е. увеличение среднего расстояния между атомами [38, 39, 49]. Толщина полос сдвига составляет 5–20 нм [46, 50, 51]. По разным данным плотность аморфной фазы в полосе может уменьшаться на 1–12% [52]. Явной корреляции между полосой сдвига и изменением плотности (доли свободного объема) обнаружено не было, однако анализ литературных данных показывает, что полосам большей толщины обычно соответствуют более высокие изменения плотности.

При определенных условиях свободный объем в полосах сдвига может коагулировать, приводя к образованию пор. В [40] было обнаружено формирование нанопор в полосах деформации аморфного сплава $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ (рис. 7), причем проведенные авторами исследования показали, что эффективный коэффициент диффузии в полосах сдвига при комнатной температуре составляет

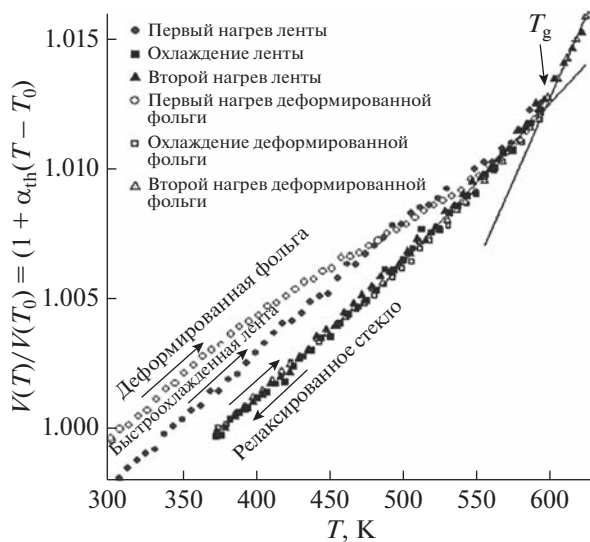


Рис. 5. Приведенный объем на атом при нагреве исходных и деформированных лент аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [10], α_{th} — коэффициент термического расширения, T_0 — комнатная температура.

$10^{-22} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение на пять—шесть порядков превышает коэффициент диффузии в матрице. Такое значение коэффициента диффузии в полосе сдвига свидетельствует о высокой доле избыточного свободного объема в полосах, что в принципе облегчает формирование нанокристаллов в этих областях.

Как указано выше, свободный объем и его изменение оказывают значительное влияние на свойства материала. Эта величина может уменьшаться (при релаксации, нагреве, вылеживании) или увеличиваться (при деформации). При уменьшении доли свободного объема происходит охрупчивание, падает вязкость, температура сверхпроводящего перехода. Изменение доли свободного объема сказывается и на кинетике кристаллизации, что приводит к формированию микроструктуры с неоптимальными с точки зрения свойств структурными параметрами. В [53] был предложен подход, позволяющий контролировать долю свободного объема или, точнее, сохранять ее в образце. Идея предложенного подхода состояла в нанесении на поверхность образца покрытия, препятствующего выходу свободного объема на поверхность образца за счет диффузии (рис. 8). Для того чтобы нанесенное покрытие препятствовало выходу свободного объема, необходимо, чтобы энергия образования вакансий в кристаллическом покрытии была заметно больше энергии образования свободного объема в образце. Авторы [53] показали, что нанесение кристаллического вольфрама на поверхность аморфного

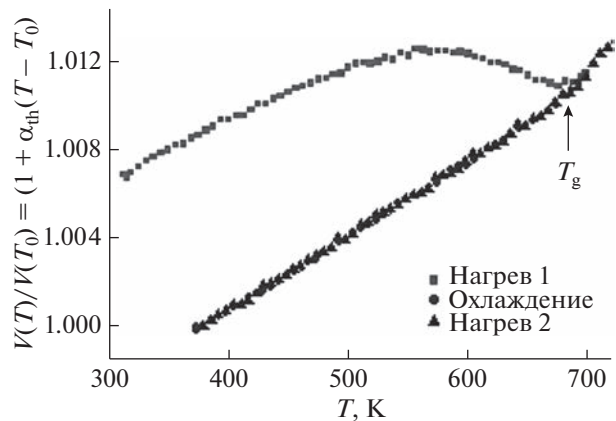


Рис. 6. Температурная зависимость приведенного объема на атом при термоциклировании аморфного сплава $\text{Zr}_{66}\text{Cu}_{22}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_6$ [10], α_{th} — коэффициент термического расширения, T_0 — комнатная температура.

сплава $\text{Zr}_{50.7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12.3}$ позволяет сохранить большую часть свободного объема. По сделанным в работе оценкам, миграция свободного объема из аморфной фазы в кристаллический вольфрам термодинамически невыгодна. Эта идея сохранения свободного объема за счет нанесения защитного покрытия на поверхность образца была использована позже в [54] при исследовании процессов кристаллизации деформированного аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. В частности, было показано, что сохранение свободного объема, индуцированного деформацией, с помощью защитного покрытия обеспечивает ускорение диффузии, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости зарождения кристаллов.

Полученные в [53, 54] результаты открывают новый путь управления структурой. Это особенно важно для аморфно-нанокристаллических металлических материалов, свойства которых (магнитные, механические) существенно зависят от параметров микроструктуры [55–58]: размера кристаллов, их морфологии, расположения, взаимной ориентации, доли кристаллической составляющей в образце.

Как уже отмечалось, доля свободного объема увеличивается при деформации аморфных сплавов и уменьшается при структурной релаксации. Его изменение при обработке аморфных сплавов может быть и более сложным. В [15] исследовали образцы аморфного сплава $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$, полученные закалкой расплава в разных условиях и имеющие разную плотность и разные значения объемного модуля упругости. Авторы этой работы получили удивительный результат: при сжатии свободный объем уменьшался с постоянной скоростью до ~ 30 ГПа, и это изменение в основном

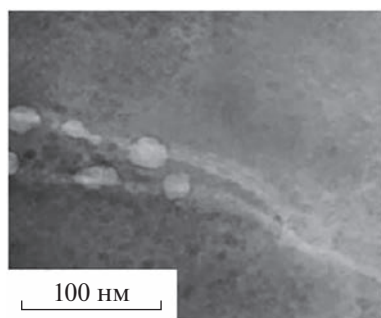


Рис. 7. Образование нанопор в полосе сдвига деформированного аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_2\text{Y}_{10}$ [40].

было обратимо при декомпрессии без явного уплотнения после снятия давления, что свидетельствует об упругом характере процесса. Авторы предположили, что структуру закаленного аморфного сплава можно рассматривать как однородную, с широким диапазоном межатомных расстояний, аморфную структуру с более-менее однородным распределением атомов (рис. 1в). В то же время, например, в [35] и ряде других работ увеличение свободного объема при деформации связывали с формированием полос сдвига — областей пониженной плотности. Проведенные исследования показали, что и при барической обработке может происходить образование полос сдвига и увеличение концентрации свободного объема [59]. Так, в аморфном сплаве $\text{Co}_{70}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_2$ при обработке при 5 и 8 ГПа в течение 1 ч свободный объем увеличивался на 1.5%. После снятия давления на поверхности образца наблюдались ступеньки, представляющие собой места выхода полос сдвига на поверхность.

Исследование изменений свободного объема при термообработке

При термообработке доля свободного объема уменьшается. Известно, что при кристаллизации аморфных сплавов уменьшение плотности составляет 2–5%. Однако исследование изменения плотности (свободного объема) при термообработке ниже температуры кристаллизации связано с рядом трудностей. Структура аморфных сплавов метастабильна, при термообработке она переходит в равновесное состояние. В сплавах разного состава было обнаружено расслоение аморфной фазы — образование гетерогенной аморфной структуры [60, 61], состоящей из областей, различающихся типом ближнего порядка и/или химическим составом. В таких областях расстояния между атомами разные, а кривые рассеяния рентгеновских лучей представляют собой суперпозицию рассеяния в разных областях. В этом случае изменение среднего радиуса первой координационной сферы, по которому оценивается изменение свободного объема, может отражать не изменение свободного объема, а образование областей, обогащенных, например, компонентом сплава, характеризующимся самым большим атомным радиусом. Например, при отжиге аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ при температуре 150°C в течение 15 ч происходит заметное расслоение на области, обогащенные и обедненные лантаном, что приводит к изменению радиуса первой координационной сферы на $0.55 \text{ \AA}$, что, как минимум, на порядок превышает изменения, наблюдаемые при деформировании. Следует отметить также, что даже при отсутствии явно наблюдаемого расслоения возможно образование упорядоченных областей [62–64], которые также характеризуются

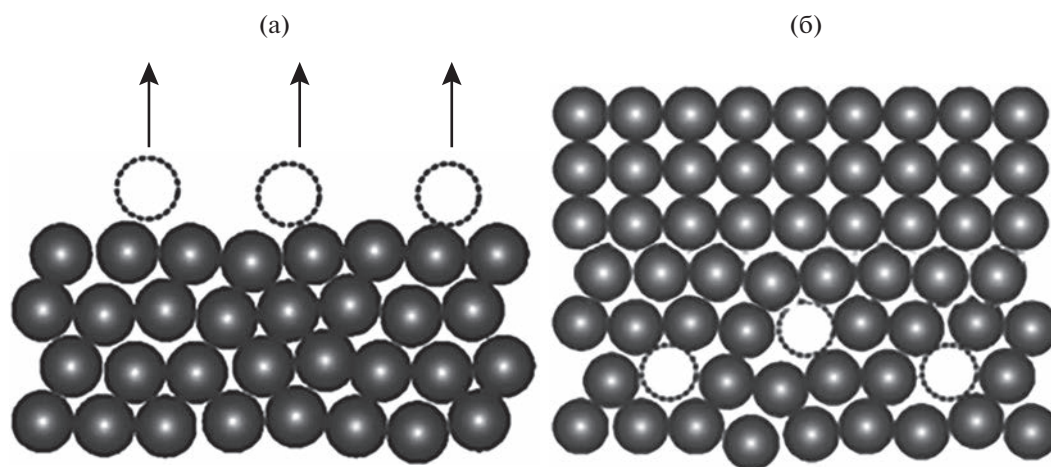


Рис. 8. Схема аннигиляции свободного объема с поверхности образца без защитного покрытия (а) и с защитным покрытием (б).

межатомным расстоянием, отличным от окружающей аморфной матрицы. В таких случаях изменение расстояния между атомами, обусловленное уменьшением доли свободного объема, может нивелироваться изменениями межатомного расстояния, связанными с концентрационным перераспределением компонентов или изменением типа ближнего порядка, поэтому при исследовании эволюции структуры аморфной фазы необходимо учитывать все возможные причины структурных перестроек.

Исследование изменений свободного объема при облучении

Еще одним способом воздействия на аморфные сплавы, приводящим к увеличению доли свободного объема, является облучение [65, 66]. Авторами [66] было обнаружено, что при облучении тепловыми нейтронами сплавов, содержащих бор (в частности, аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$), в них происходит реакция $^{10}\text{B}(n, \alpha)\text{Li}$, приводящая к образованию высокоэнергетических осколков деления, что, в свою очередь, вызывает процессы “внутреннего” облучения этими осколками. Исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния показали, что в результате облучения возникали области пониженной плотности материала. В некоторых сплавах облучение нейтронами приводит к набуханию аморфной фазы. При отжиге плотность аморфного сплава увеличивается, но вплоть до кристаллизации остается приблизительно на 0.5% меньше, чем у исходного аморфного сплава [67]. Эти изменения также приводят к изменению физических свойств. Так, например, аморфные сплавы $(\text{Mo}_{60}\text{Ru}_{40})_{82}\text{B}_{18}$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ после отжигов становились хрупкими, а после облучения пластичность возвращалась к исходному значению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Избыточный свободный объем является важной характеристикой аморфных металлических сплавов. Его величина зависит от состава сплава и условий его получения и может меняться при структурной релаксации, вылеживании, деформации, облучении. Повышенная доля избыточного свободного объема влияет на физические свойства, эволюцию структуры, а также способствует ускорению кристаллизации аморфной фазы. Возможность управлять долей свободного объема в образце открывает новые пути управления структурой и, как следствие, свойствами материалов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willens R.H., Klement W., Duwez P. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31 P. 1136.
<https://doi.org/10.1063/1.1735777>
2. Trexler M.M., Thadhani N.N. // Prog. Mater. Sci. 2010. V. 55. P. 759.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.002>
3. Hasani S., Rezaei-Shahreza P., Seifoddini A., Hakimi M. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 497. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.021>
4. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1164.
5. Doolittle A.K. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 1471.
6. Turnbull D., Cohen M.H. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 120.
7. Cohen M.H., Grest G.S. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 1077.
8. Wen P., Tang M.B., Pan M.X., Zhao D.Q., Zhang Z., Wang W.H. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 212201.
9. Haruyama O., Inoue A. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 131906.
10. Yavari A.R., Moulec A.L., Inoue A., Nishiyama N., Lupu N., Matsubara E., Botta W.J., Vaughan G., Michiel M.D., Kvick Å. // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 1611.
11. Rätzke K., Hüppe P.W., Faupel F. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 2347.
12. Dmowski W., Iwashita T., Chuang C.P., Almer J., Egami T. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 205502.
13. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. // J. Non-Crystal. Solids. 1977. V. 24. P. 109.
14. Cohen M.H., Grest G.S. // Phys. Rev. B 1979. V. 20. P. 1077.
15. Chen S., Xu D., Zhang H., Chen H., Liu Y., Liang T., Yin Z., Jiang Sh., Yang K., Zeng J., Lou H., Zeng Zh., Zeng Q. // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. P. 144201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.144201>
16. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. P. 2488.
17. Cahn R.W. Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies / Eds. R. Mehrabian et al. LA: Clat-tor's Baton Rouge, 1978.
18. Chen L.Y., Fu Z.D., Zhang G.Q., Hao X.P., Jiang Q.K., Wang X.D., Cao Q.P., Franz H., Liu Y.G., Xie H.S., Zhang S.L., Wang B.Y., Zeng Y.W., Jiang J.Z. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 075501.
19. Murali P., Ramamurty U. // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 1467.
20. Ketov S.V., Sun Y.H., Nachum S., Lu Z., Checchi A., Beraldin A.R., Bai H.Y., Wang W.H., Louzguine-Luzgin D.V., Carpenter M.A. // Nature. 2015. V. 524. P. 200.
21. Abrosimova G., Volkov N., Pershina E., Tran Van Tuan, Aronin A. // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 528. P. 119751.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119751>

22. Taub A.I., Spaepen F. // *Acta Metall.* 1980. V. 28. P. 1781.
23. Ruitenberg G., Hey P.D., Sommer F., Sietsma J. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 4830.
24. Xu Y., Fang J., Gleiter H., Horst H., Li J. // *Scr. Mater.* 2010. V. 62. P. 674.
25. Slipenyuk A., Eckert J. // *Scr. Mater.* 2004 V. 50. P. 39.
26. Launey M.E., Kruzic J.J., Li C., Busch R. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 051913.
27. Egami T. // *Mat. Res. Bull.* 1978. V. 13. P. 557.
28. Liebermann H.H., Graham C.D., Flanders P.J., Jr. // *IEEE Trans. Mag.* 1977. V. MAG-13. P. 1541.
29. Williams R., Egami T. // *IEEE Trans. Mag.* 1976. V. MAG-12. P. 927.
30. Egami T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1977. V. 60. P. 128.
31. Chen H.S., Leamy H.J., Barmatz M. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1970. V. 5. P. 444.
32. Soshiroda T., Koiwa M., Masumoto T. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1976. V. 21. P. 688.
33. Berry B.S., Pritchett W.C. // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 34. P. 1022.
34. Chou C.-P.P., Turnbull D. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1975. V. 17. P. 169.
35. Gunderov D., Astanin V., Churakova A., Sitdikov V., Ubyivovk E., Islamov A., Jing Tao Wang // *Metals.* 2020. V. 10. P. 1433.
<https://doi.org/10.3390/met10111433>
36. Nishiyama N., Horino M., Inoue A. // *Mater. Trans JIM.* 2000. V. 41. № 11. P. 1432.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1432>
37. Chen H.S. // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 3289.
<https://doi.org/10.1063/1.325279>
38. Meng F., Tsuchiya K., Seiichiro I.I., Yokoyama Y. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 12. P. 121914.
<https://doi.org/10.1063/1.4753998>
39. Boltynjuk E., Gunderov D., Ubyivovk E., Monclús M., Yang L., Molina-Aldareguia J., Tyurin A., Kilmametov A., Churakova A., Churyumov A. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 747. P. 595.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.018>
40. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. // *Mechan. Mater.* 2017. V. 113. № 10. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
41. Mironchuk B., Abrosimova G., Bozhko S., Pershina E., Aronin A. // *J. Non-Crystal. Solids.* 2022. V. 571. P. 121279.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121279>
42. Li Q.-K., Li M. // *Mater. Trans.* 2007. V. 48. № 7. P. 1816. doi: 102320/matertrans.MJ200875
43. Jiang W.H., Atzmon M. // *Acta Mater.* 2003. V. 51. № 14. P. 4095.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00229-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00229-5)
44. Maaß R., Birkigt P., Borchers C., Samwer K., Volkert C.A. // *Acta Mater.* 2015. V. 98. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.062>
45. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // *Mater. Sci. Eng. R.* 2013. V. 74. № 4. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
46. Rösner H., Peterlechner M., Kübel Ch., Schmidt V., Wilde G. // *Ultramicroscopy.* 2014. V. 142. № 7. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006>
47. Schmidt V., Rösner H., Peterlechner M., Wilde G. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 115. № 7. P. 035501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.035501>
48. Абросимова Г.Е., Матвеев Д.В., Аронин А.С. // *УФН.* 2022. Т. 192. № 3. P. 247.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.04.038974>
49. Gunderov D., Astanin V., Churakova A., Sitdikov V., Ubyivovk E., Islamov A., Wang J.T. // *Metals.* 2020. V. 10. № 11. P. 1433.
<https://doi.org/10.3390/met10111433>
50. Chen Y.M., Ohkubo T., Mukai T., Hono K. // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24. P. 1.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0001>
51. He J., Kaban I., Mattern N., Song K., Sun B., Zhao J., Kim D. H., Eckert J., Greer A.L. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 25832.
<https://doi.org/10.1038/srep25832>
52. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R. // *Acta Mater.* 2017. V. 140. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
53. Chen Z.Q., Huang L., Wang F., Huang P., Lu T.J., Xu K.W. // *Mater. Design.* 2016. V. 109. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.069>
54. Abrosimova G., Chirkova V., Pershina E., Volkov N., Sholin I., Aronin A. // *Metals.* 2022. V. 12. P. 332.
<https://doi.org/10.3390/met12020332>
55. Cremaschi V., Arcondo B., Sirkin H., Vazquez M., Asenjo A., Garcia J.M., Abrosimova G., Aronin A. // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15. № 9. P. 1936.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0279>
56. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Kir'janov Yu.V., Matveev D.V., Zver'kova I.I., Molokanov V.V., Pan S., Slipenyuk A. // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. № 16. P. 3933.
57. Abrosimova G., Matveev D., Pershina E., Aronin A. // *Mater. Lett.* 2016. V. 183. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.053>
58. Abrosimova G., Aronin A. // *Mater. Lett.* 2017. V. 206. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.098>
59. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // *ФТТ.* 2017. Т. 59. Вып. 11. С. 2227.
60. Hirata A., Guan P., Fujita T., Hirotsu Y., Inoue A., Yavary A., Sakurai T., Chen M. // *Nature Mater.* 2011. V. 10. P. 28.
<https://doi.org/10.1038/nmat2897>
61. Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A. // *Mater. Lett.* 2015. V. 139. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.076>
62. Abrosimova G.E., Aronin A.S. // *Int. J. Rapid Solidif.* 1991. V. 6. P. 29.
63. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Волков Н.А. // *ФТТ.* 2019. Т. 61. С. 1352.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.07.47850.415>
64. Volkov N., Abrosimova G., Aronin A. // *Mater. Lett.* 2019. V. 265. P. 127431.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127431>
65. Абросимова Г.Е. // *УФН.* 2011. Т. 181. № 12. С. 1265.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112b.1265>
66. Doi K. // *J. Non-Cryst. Solids* 1979. V. 34. P. 405.
67. Gerling R. // *Scripta Met.* 1982. V. 16. P. 963.

Free Volume in Amorphous Alloys and Its Change under External Influences

G. E. Abrosimova^{1, *}, A. S. Aronin^{1, **}

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

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

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

The effect of excess free volume on the structure and crystallization of amorphous metal alloys is considered. Its change is an important characteristic of such alloys. Changes in the free volume during structural relaxation, aging, heat treatment, deformation, and irradiation are given. It is shown that the excess free volume fraction in the material depends on the alloy composition and the conditions for its production and changes under various external influences, which can contribute to both a decrease and an increase in the fraction. An increased fraction of excess free volume affects the physical properties, the evolution of the structure, and also contributes to the acceleration of the crystallization of the amorphous phase. The ability to control the free volume fraction in a sample opens up new ways to control the structure and, as a result, the properties of materials.

Keywords: amorphous alloys, free volume, structure relaxation, deformation, crystallization.

УДК 539.533

ТРЕЩИНОСТОЙКАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ТВЕРДОСТЬЮ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

© 2023 г. А. А. Дмитриевский^а, *, Д. Г. Жигачева^а, Н. Ю. Ефремова^а,
В. М. Васюков^а, Г. В. Григорьев^а

^аТамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: aadmitr@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2022 г.

После доработки 05.01.2023 г.

Принята к публикации 05.01.2023 г.

С использованием сравнительно экономичного метода порошковой металлургии изготовлена двухслойная композиционная керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом кальция, и упрочненного оксидом алюминия (Ca-ATZ). Один из слоев содержал добавку диоксида кремния (Ca-ATZ + SiO₂). Исследованы структура, элементный и фазовый состав, а также комплекс механических свойств образцов в окрестности границы раздела слоев Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂. Показано, что наличие резкой границы раздела слоев с разным элементным составом не вызывало структурных нарушений (появления пор, трещин и других макроскопических дефектов, способствующих ухудшению прочностных свойств) или изменений фазового состава (более 90% диоксида циркония в обоих слоях находилось в тетрагональной фазе, что обеспечивало высокую роль трансформационного механизма упрочнения). Продemonстрированное сохранение структурной целостности и соотношения моноклинной, тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония при формировании резкой границы раздела указанных слоев, обеспечивает возможность изготовления керамики на основе диоксида циркония с тонким (100–200 мкм) модифицированным слоем. С учетом различия механических свойств Ca-ATZ и Ca-ATZ + SiO₂ керамики, это обеспечивает основному материалу (содержащему SiO₂) повышенную вязкость разрушения (с коэффициентом интенсивности напряжений не менее 12 МПа · м^{1/2}), а приповерхностному слою (не содержащему SiO₂) – высокую нанотвердость (не ниже 14 ГПа).

Ключевые слова: двухслойная композиционная керамика, микроструктура, фазовый состав, модификация поверхности, твердость, вязкость разрушения, граница раздела составов.

DOI: 10.31857/S1028096023080071, EDN: OAKWKU

ВВЕДЕНИЕ

Управление составом (элементным и/или фазовым) и структурой конструкционных материалов позволяет в широких пределах варьировать их свойства, в том числе, механические. Как правило, улучшение одних характеристик (например, твердости) сопровождается ухудшением других (например, вязкости разрушения) и наоборот. Поэтому часто прибегают к модификации (состава или структуры) не всего объема материала, а его приповерхностных слоев [1]. Это обеспечивает улучшение свойств, важных для приповерхностных слоев (твердость, коэффициент трения и пр.) при сохранении свойств, важных для основного объема материала (модуль Юнга, вязкость разрушения и пр.).

Известны различные методы модификации структуры приповерхностных слоев материалов. Широкое распространение получили методы механической [2], радиационной [3, 4], лазерной [5], химической [6] обработки и некоторые другие виды воздействий [7, 8]. Введение добавок в состав приповерхностного слоя, то есть изменение его элементного состава, также является эффективным методом модификации свойств. Материалы, в которых плавно или пошагово изменяется состав (и, как следствие, свойства) от поверхности к объему, представляют собой особый класс композиционных материалов. Их называют функционально-градиентными материалами [9–12].

С точки зрения разработки дизайна и изготовления функционально-градиентных материалов, наиболее технологически простыми и надежны-

ми являются порошковые технологии [10, 13]. Этим подходом широко пользуются при изготовлении функционально-градиентных керамик. С учетом уникального комплекса механических свойств, химической, термической и радиационной стойкости, а также биоинертности, большой интерес вызывают функционально-градиентные циркониевые керамики, упрочненные оксидом алюминия (ATZ-керамики) [14, 15]. В работах [16–18] нами было показано, что в результате введения диоксида кремния (~4.5–5 моль %) в ATZ-керамику происходит увеличение вязкости разрушения (на 75%), предела прочности на сжатие (на 14%), а также проявляются признаки пластичности (стадия текучести в процессе одноосного сжатия при комнатной температуре). Однако, к сожалению, такая добавка приводит к уменьшению твердости на 14%. Комбинирование двух материалов (ATZ-керамики, содержащей и не содержащей SiO₂) может обеспечить одному слою (например, основному объему материала) повышенные значения вязкости разрушения и прочности на сжатие, а также запас пластичности при комнатной температуре, а другому (приповерхностному слою) – высокую твердость.

В связи с этим, целью работы являлось изготовление монолитной двухслойной (содержащей и не содержащей диоксид кремния) циркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия и исследование ее структуры и комплекса механических свойств.

МЕТОДИКА

Монолитные двухслойные образцы Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂ керамики изготавливали из двух предварительно подготовленных порошковых смесей. Первая смесь содержала порошки ZrO₂ (Sigma-Aldrich), Al₂O₃ (Hongwu), CaO (Reachem). Во вторую смесь добавляли 5 мол. % порошка SiO₂ (Sigma-Aldrich).

Соотношение молярных концентраций компонентов исходных смесей выдерживали близкими к описанным в [16]. Порошковые смеси поочередно насыпали в пресс-форму так, чтобы поверхность каждой из них была ровной. Формовку и спекание образцов осуществляли по аналогии с [16].

Для визуализации поверхности образцов использовали инвертированный оптический микроскоп Axio Observer A1m (Carl Zeiss) и растровый электронный микроскоп высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss). Элементное картирование выполняли на растровом электронном микроскопе JCM-7000 (JEOL). Фазовый состав исследовали на торцевых поверхностях цилиндрических образцов с использованием рентгеновского ди-

фрактометра D2 Phaser (Bruker AXS). Средний размер кристаллитов (или область когерентного рассеяния) d вычисляли из уширения дифракционных пиков по уравнению Шерера.

Для выявления изменений механических свойств от поверхности к объему образцы разрезали перпендикулярно поверхности. Структуру и механические свойства исследовали на образованной поверхности (рис. 1а). Нанотвердость H определяли методом наноиндентирования (пирамида Берковича) с использованием наноиндентометра NanoIndenter G200 (MTS NanoInstruments).

Для определения вязкости разрушения K_{IC} методом индентирования (пирамида Виккерса, нагрузка 50 Н) использовали автоматизированный микротвердомер Duramin – A300 (EmcoTest). Величину K_{IC} определяли, согласно [19], из выражения:

$$K_{IC} = 0.016(E/H_v)^{0.5} / (P_v/l^{1.5}), \quad (1)$$

где E – модуль Юнга; H_v – микротвердость, измеренная с использованием пирамиды Виккерса; P_v – максимальная нагрузка на индентор при формировании отпечатка Виккерса; l – средняя длина радиальных трещин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1б представлено изображение, полученное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) участка поверхности скола керамики в слое Ca-ATZ + SiO₂. Видно, что размеры кристаллитов оксида алюминия Al₂O₃ (имеют более темный оттенок) превышают размеры кристаллитов ZrO₂. Это обеспечивает проявление дисперсионного механизма упрочнения, который заключается в диссипации энергии распространяющейся трещины при огибании более твердого препятствия [20]. Кроме того, видны следы трансгранулярного разрушения кристаллитов ZrO₂, свидетельствующие о высокой степени межзеренного взаимодействия. Вышеперечисленное позволяет ожидать повышенную (относительно циркониевой керамики без добавок) вязкость разрушения.

Сравнительный анализ карт распределения Zr, Al, O и Si по участку поперечного среза Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂ керамики (рис. 1в–1е), наглядно демонстрирует наличие резкой границы в распределении диоксида кремния по объему образца. Присутствие сигнала от Si в левой части карты распределения (рис. 1е), по-видимому, обусловлено механическим переносом материала из одной части образца в другую при шлифовке и полировке поверхности. Таким образом, можно считать, что изготовленные образцы Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂ керамики имеют резкую границу в

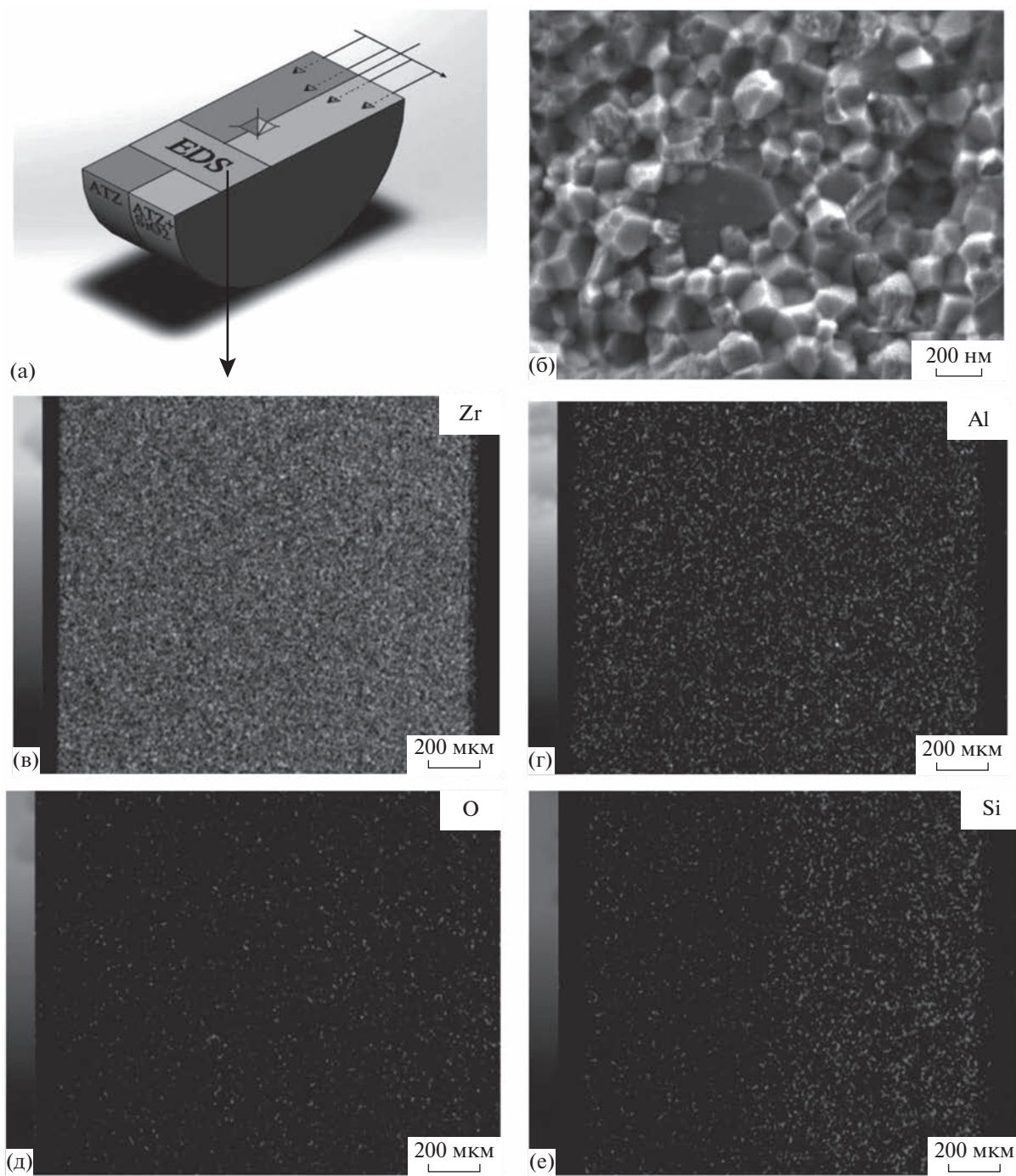


Рис. 1. Схематичное изображение образца с исследуемыми областями (а), РЭМ-изображение поверхности скола (б), карты распределения Zr, Al, O и Si по поперечному срезу образца (в–е соответственно).

распределении диоксида кремния, или кремний-содержащих соединений.

На рис. 2а, 2б представлены дифрактограммы, зарегистрированные на противоположных торцевых сторонах двухслойной Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂ керамики. Видно, что основные рефлексы обеих дифрактограмм относятся к тетрагональной фазе

t-ZrO₂. Количественный анализ полученных спектров позволил заключить, что относительные доли тетрагональной фазы *t*-ZrO₂ в обоих слоях одинаковы и превышают 90% (табл. 1). Высокая доля тетрагональной фазы *t*-ZrO₂ в обоих слоях обеспечивает проявление трансформационного механизма упрочнения, присущего циркониевой ке-

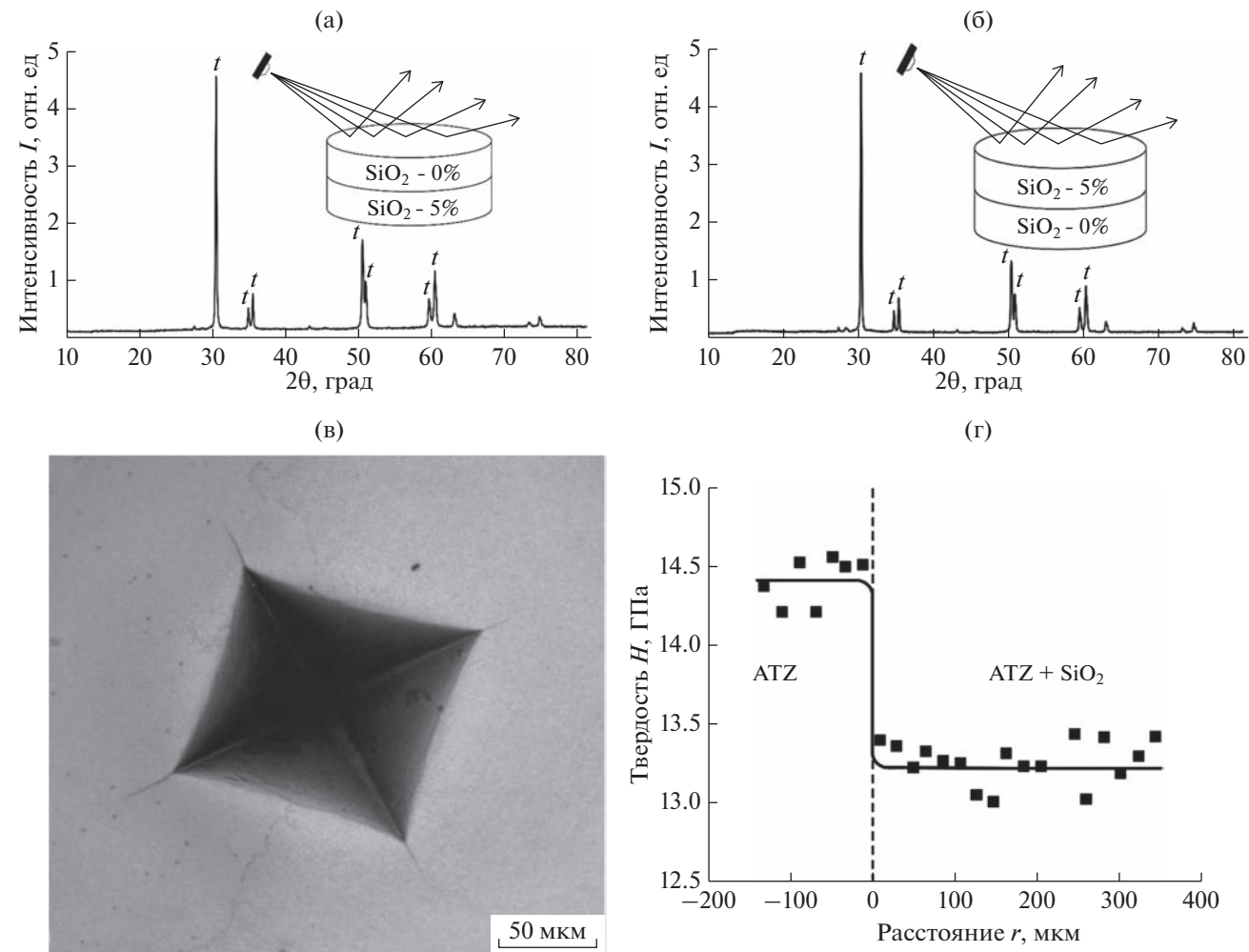


Рис. 2. Дифрактограммы, зарегистрированные в слое с нулевым (а) и пятипроцентным содержанием SiO₂ (б); изображение поперечного среза с отпечатком пирамиды Виккерса, сформированного при нагрузке $P_V = 50$ Н (в) и зависимость нанотвердости H от расстояния r до границы раздела слоев Ca-ATZ и Ca-ATZ + SiO₂ (г).

рамике [21, 22]. Средние размеры кристаллитов t -ZrO₂ и Al₂O₃ также практически не зависят от вводимой добавки SiO₂ (табл. 1).

Несмотря на схожесть структуры и фазового состава слоев, содержащих и не содержащих диоксид кремния, наличие резкой границы между ними обеспечивает столь же резкие изменения микромеханических свойств. В качестве примера, на рис. 2в представлено изображение отпечатка индентора (пирамида Виккерса), полученное с

помощью оптического микроскопа Axio Observer 1m. Одна половина отпечатка (левая) находится в слое Ca-ATZ керамики, другая (правая) – в слое Ca-ATZ + SiO₂ керамики.

Видно, что длины радиальных трещин в правых углах отпечатка гораздо меньше, чем в левых углах. Расчет, выполненный с помощью выражения (1), показывает, что введение SiO₂ в ATZ керамику обеспечивает увеличение вязкости разрушения K_{Ic} на 30% (табл. 1), что обусловлено по-

Таблица 1. Относительные доли моноклинной (m -), тетрагональной (t -) и кубической (c -) фаз ZrO₂, размеры кристаллитов ZrO₂ и Al₂O₃ d , модуль Юнга E , нанотвердость H и вязкость разрушения K_{Ic} слоев Ca-ATZ и Ca-ATZ + SiO₂, а также относительная плотность двухслойной керамики ρ

	m -ZrO ₂ %	t -ZrO ₂ %	c -ZrO ₂ %	d_{Zr} , нм	d_{Al} , нм	E , ГПа	H , ГПа	K_{Ic} , МПа · м ^{1/2}	ρ , %
Ca-ATZ	3	92	5	85	190	235.7	14.4	9.1	99
Ca-ATZ + SiO ₂	5	92	3	90	200	220.2	13.3	12.1	

вышением трансформируемости (способности к фазовому превращению) тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ и, как следствие, усилением роли трансформационного упрочнения при добавлении SiO_2 [16, 17].

К сожалению, при добавлении к Ca-ATZ керамике диоксида кремния (5 мол. %) наблюдается скачкообразное уменьшение нанотвердости H (рис. 2г), что может иметь негативные последствия для ее практических приложений как инженерной керамики. Это согласуется с полученными ранее данными об уменьшении твердости при введении в Ca-ATZ керамику диоксида кремния [16]. Отметим, что ширина переходного слоя (интервал значений Δr , в котором происходит скачкообразное изменение H) не превышает 20 мкм (рис. 2д). Подобные (скачкообразные) изменения микротвердости наблюдались нами ранее при переходе от циркониевой керамики (стабилизированной в тетрагональной фазе оксидом кальция) к Ca-ATZ керамике [18]. Это показывает возможность создания тонких приповерхностных слоев Ca-ATZ керамики, обладающих высокой твердостью, на Ca-ATZ + SiO_2 керамике, обладающей повышенной вязкостью разрушения. Стоит отметить, что достигнутое соотношение нанотвердости (в тонком приповерхностном слое, не содержащем SiO_2) и вязкости разрушения (основного объема материала, содержащего SiO_2) превосходит аналогичные соотношения, регистрируемые на композиционных керамиках на основе диоксида циркония без добавления диоксида кремния, подробно описанные в [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлена двухслойная композиционная керамика Ca-ATZ/CaATZ + SiO_2 , имеющая резкую границу раздела составов ($\Delta r \leq 20$ мкм). Показано, что введение добавки SiO_2 в Ca-ATZ керамику практически не оказывает влияния на структуру и фазовый состав. Однако вызывает увеличение вязкости разрушения на 30% при уменьшении нанотвердости на 10%. Таким образом, показана возможность изготовления CaATZ + SiO_2 керамики, обладающей повышенной трещиностойкостью с тонким приповерхностным слоем, не содержащим диоксид кремния (Ca-ATZ), характеризующимся высокой твердостью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ им. Г.Р. Державина. Работа поддер-

жана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surface Modification of Biomaterials. Methods Analysis and Applications / Ed. Williams R. Woodhead Publishing, 2011.
2. Surface Modification by Solid State Processing / Ed. Miranda R. Woodhead Publishing, 2014.
3. Jain I.P., Agarwal G. // Surf. Sci. Rep. 2011. V. 66. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.11.001>
4. Egerton R.F. // Micron. 2019. V. 119. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.01.005>
5. Ushakov I.V. // Proc. SPIE. Nanodesign Technol. Computer Simulations. 2007. V. 6597. P. 659714. <https://doi.org/10.1117/12.726773>
6. Ushakov I.V., Feodorov V.A., Permyakova I.J. // Proc. SPIE. Int. Soc. Optical Engineer. 2004. V. 5400. P. 265. <https://doi.org/10.1117/12.555529>
7. Tao F., Liu Y., Ren X., Wang J., Zhou Y., Miao Y., Ren F., Wei Sh., Ma J. // J. Energy Chem. 2022. V. 66. P. 397. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.08.022>
8. Alagatu A., Dhapade D., Gajbhiye M., Panjrekar R., Raut A. // Mater. Today: Proc. 2022. V. 60. P. 2245. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.338>
9. Koizumi M. // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1992. V. 13. P. 333. <https://doi.org/10.1002/9780470313954.ch33>
10. Miyamoto Y., Kaisser W., Rabin B.H., Kawasaki A., Ford R.G. Functionally Graded Materials: Design, Processing, and Applications. New York: Springer Science & Business Media, 1999.
11. Pasha A., Rajaprakash B.M. // Mater. Today: Proc. 2022. V. 52. P. 379. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.066>
12. Sun J., Ye D., Zou J., Chen X., Wang Y., Yuan J., Liang H., Qu H., Binner J., Bai J. // J. Mater. Sci. Technol. 2023. V. 138. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.039>
13. Sam M., Jojith R., Radhika N. // J. Manuf. Process. 2021. V. 68. P. 1339. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.06.062>
14. Besisa D.H.A., Ewais E.M.M. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 075516. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab177e>
15. Ewais E.M.M., Besisa D.H.A., Zaki Z.I., Kandil A.E.H.T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 1561. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.016>
16. Dmitrievskii A.A., Zhigachev A.O., Zhigacheva D.G., Rodaev V.V. // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 12. P. 2016. <https://doi.org/10.1134/S1063784220120075>
17. Dmitrievskiy A.A., Zhigacheva D.G., Vasyukov V.M., Ovchinnikov P.N. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2103.

- P. 012075.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012075>
18. *Dmitrievskiy A.A., Zhigacheva D.G., Grigoriev G.V., Ovchinnikov P.N.* // *J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techn.* 2021. V. 15. V. 1. P. S137.
<https://doi.org/10.1134/S1027451022020264>
 19. *Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1981. V. 64. № 9. P. 533.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>
 20. *Zhang F., Lin L.F., Wang E.Z.* // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 2417.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.081>
 21. *Garvie R.C., Hannink R.H.J., Pascoe R.T.* // *Nature.* 1975. V. 258. P. 703.
<https://doi.org/10.1038/258703a0>
 22. *Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. № 3. P. 461.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>

Fracture-Resistant Zirconia-Based Composite Ceramics with Increased Surface Layer Hardness

A. A. Dmitrievskiy^{1, *}, D. G. Zhigacheva¹, N. Yu. Efremova¹, V. M. Vasyukov¹, G. V. Grigoriev¹

¹*Derzhavin Tambov State University, Tambov, 392000 Russia*

**e-mail: aadmitr@yandex.ru*

A two-layer alumina toughened zirconia composite ceramic stabilized with calcium oxide (Ca-ATZ) was produced using a relatively economical powder metallurgy method. One of the layers contains silica additive (Ca-ATZ + SiO₂). The structure, elemental and phase composition as well as the complex of mechanical properties nearby of the Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂ interface has been investigated. It was shown that the presence of a sharp interface of layers with different elemental composition did not cause structural disorders (appearance of pores, cracks and other macroscopic defects that contribute to the deterioration of strength properties) or changes in the phase composition (more than 90% of zirconia in both layers was in the tetragonal phase, which provided a high role of the transformation toughening mechanism). Demonstrated preservation of structural integrity and ratio of monoclinic, tetragonal and cubic zirconia phases at formation of sharp interface of the mentioned layers, provides possibility of manufacturing of zirconia-based ceramics with thin (100–200 μm) modified layer. Taking into account the difference in mechanical properties of Ca-ATZ and Ca-ATZ + SiO₂ ceramics, this provides the basic material (containing SiO₂) increased fracture toughness (not less than 12 MPa m^{1/2}), and near surface layer (not containing SiO₂) high hardness (not less than 14 GPa).

Keywords: two-layer composite ceramics, microstructure, phase composition, surface modification, hardness, fracture toughness, composition interface.