

ISSN 1028-0960

Номер 9

Сентябрь 2023



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 9, 2023

Исследование биораспределения наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu$ в тканях внутренних органов лабораторных мышей с помощью рентгеновской компьютерной томографии и рентгеновского флуоресцентного анализа	
<i>О. Е. Положенцев, Д. В. Ходакова, А. С. Гончарова, И. А. Панкин, А. В. Солдатов</i>	3
Поверхностная кристаллизация и процессы перемагничивания в аморфных микропроводах	
<i>О. И. Аксенов, А. А. Фукс, Г. Е. Абросимова, Д. В. Матвеев, А. С. Аронин</i>	11
Исследование коррозионных свойств объемных аморфных металлических сплавов на основе циркония	
<i>А. В. Яковлев, Д. В. Бальбин, В. А. Федоров, Т. Н. Плужникова, Д. Ю. Федотов, А. А. Шлыкова</i>	18
Многослойное покрытие ZrO_2/Sr для защиты циркониевого сплава Э110 от высокотемпературного окисления	
<i>Д. В. Сиделев, С. Е. Ручкин, М. С. Сыртанов, А. В. Пирожков, П. Н. Максимов</i>	25
Механизм твердорастворного упрочнения: квазилокализация дислокационных кинков	
<i>Б. В. Петухов</i>	30
Композиты с матрицей на основе ниобия и молибдена, армированной сапфировыми волокнами	
<i>В. М. Кийко, В. П. Коржов, В. Н. Курлов</i>	37
Слоистые композиционные материалы Ti/Ta/Hf/керамика для экстремальных условий эксплуатации	
<i>О. К. Камынина, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалев, Д. В. Прохоров</i>	44
О радиационной стойкости порошков ZnO, модифицированных собственными наночастицами	
<i>М. М. Михайлов, С. А. Юрьев, А. Н. Лапин, В. А. Горончко</i>	52
Определение степени коллимации когерентного рентгеновского пучка при помощи планарного многолинзового интерферометра	
<i>Д. А. Зверев, В. А. Юнкин, С. М. Кузнецов, А. А. Баранников, М. Н. Сороковиков, М. А. Воеводина, А. А. Снигирев</i>	58
Кинетика выделения водорода в процессе гидролиза амминборана с катализаторами на основе кобальта	
<i>Н. Я. Дьянкова, Н. В. Лапин, В. В. Гринько, А. Ф. Вяткин</i>	65
Свойства элемента деформационной среды, как фактор сверхпластичности металлических материалов	
<i>Ю. В. Соловьева, Я. Д. Липатникова, И. Г. Вовнова, В. А. Старенченко</i>	74
О влиянии параметров слоистой мишени и электронного пучка на дифрагированное переходное и параметрическое рентгеновское излучение	
<i>С. В. Блажевич, О. Ю. Шевчук, А. В. Носков, А. Э. Федосеев</i>	82
О некоторых методах улучшения качества изображений магнитно-силовой микроскопии	
<i>А. Г. Темирязов, М. П. Темирязева</i>	89
Использование специальных устройств для рентгеноинтерферометрического исследования структурных несовершенств в монокристаллах	
<i>Г. Р. Дрмеян, М. С. Василян</i>	96
Влияние нейтронного облучения на спектральные характеристики $In_xGa_{1-x}N$ -светодиодов	
<i>О. В. Ткачев, С. М. Дубровских, К. Д. Кокшарова, А. В. Федорец</i>	103
О возможности наблюдения эффекта квантования орбитального момента движения при прохождении фотонов по оптоволокну	
<i>Н. П. Калашиников, А. С. Ольчак</i>	110

Contents

No. 9, 2023

Investigation of the Biodistribution of Gd _{0.5} La _{0.5} F ₃ :Eu Nanoparticles in the Internal Tissues of Laboratory Mice Using X-Ray Computed Tomography and X-Ray Fluorescence Analysis <i>O. E. Polozhentsev, D. V. Khodakova, A. S. Goncharova, I. A. Pankin, A. V. Soldatov</i>	3
Surface Crystallization and Magnetization Reversal Processes in Amorphous Microwires <i>O. I. Aksenov, A. A. Fuks, G. E. Abrosimova, D. V. Matveev, A. S. Aronin</i>	11
Investigation of the Corrosion Properties of Bulk Amorphous Metal Alloys Based on Zirconium <i>A. V. Yakovlev, D. V. Balybin, V. A. Fedorov, T. N. Pluzhnikova, D. Yu. Fedotov, A. A. Shlykova</i>	18
Multilayer ZrO ₂ /Cr Coating for Protection of E110 Zirconium Alloy from High-Temperature Oxidation <i>D. V. Sidelev, S. E. Ruchkin, M. S. Syrtanov, A. V. Pirozhkov, P. N. Maximov</i>	25
Mechanism of Solid Solution Hardening: Quasilocalisation of Dislocation Kinks <i>B. V. Petukhov</i>	30
Composites with a Matrix Based on Niobium and Molybdenum Reinforced with Sapphire Fibers <i>V. M. Kiiko, V. P. Korzhov, V. N. Kurlov</i>	37
Layered Composite Materials Based on Ti/Ta/Hf/Ceramic to Solve Tasks under Extreme Conditions <i>O. K. Kamynina, S. G. Vadchenko, I. D. Kovalev, D. V. Prokhorov</i>	44
On the Radiation Stability of ZnO Powders Modified with Own Nanoparticles <i>M. M. Mikhailov, S. A. Yuryev, A. N. Lapin, V. A. Goronchko</i>	52
Determining the Collimation Degree for a Coherent X-Ray Beam Using a Planar Multilens Interferometer <i>D. A. Zverev, V. A. Yunkin, S. M. Kuznetsov, A. A. Barannikov, M. N. Sorokovikov, M. A. Voevodina, A. A. Snigirev</i>	58
Kinetics of Hydrogen Evolution during Amminborane Hydrolysis with Cobalt-Based Catalysts <i>N. Ya. Dyankova, N. V. Lapin, V. V. Grinko, A. F. Vyatkin</i>	65
Properties of Deformable Medium Element as a Factor of Superplasticity of Metallic Materials <i>Yu. V. Solov'eva, Ya. D. Lipatnikova, I. G. Vovnova, V. A. Starenchenko</i>	74
On Influence of the Parameters of a Layered Target and Electron Beam on Diffracted Transition and Parametric X-Ray <i>S. V. Blazhevich, O. Yu. Shevchuk, A. V. Noskov, A. E. Fedoseev</i>	82
Some Methods for Improving the Quality of Magnetic Force Microscopy Images <i>A. G. Temiryazev, P. Temiryazeva</i>	89
Use of Special Devices for X-Ray Interferometric Investigation of Structural Imperfections in Single Crystals <i>H. R. Drmeyan, M. S. Vasilyan</i>	96
Neutron Irradiation Effect on the Spectral Characteristics of In _x Ga _{1-x} N LEDs <i>O. V. Tkachev, S. M. Dubrovskikh, K. D. Koksharova, A. V. Fedorets</i>	103
On the Possibility of Observing the Effect of Quantization of the Orbital Momentum, during the Passage of Laser Radiation through an Optical Fiber <i>N. P. Kalashnikov, A. S. Olchak</i>	110

УДК 577.3

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu$ В ТКАНЯХ ВНУТРЕННИХ ОРГАНОВ ЛАБОРАТОРНЫХ МЫШЕЙ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ И РЕНТГЕНОВСКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

© 2023 г. О. Е. Положенцев^а, *, Д. В. Ходакова^б, А. С. Гончарова^б,
И. А. Панкин^а, А. В. Солдатов^а

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

^бНациональный медицинский исследовательский центр онкологии
Министерства здравоохранения РФ, Ростов-на-Дону, 344037 Россия

*e-mail: oepolozhentsev@sfedu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 19.02.2023 г.

Принята к публикации 19.02.2023 г.

Проведено исследование биораспределения наночастиц рентгеновских люминофоров $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ в организме и тканях внутренних органов лабораторных мышей линии balb/c. Наночастицы $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ были получены методом гидротермального синтеза при температуре 250°C в течение 24 ч. Методами рентгеновской порошковой дифракции, электронной просвечивающей микроскопии и динамического рассеяния света показано, что в полученном образце формируется гексагональная фаза, а усредненный размер наночастиц варьируется в диапазоне 30–40 нм. В рамках экспериментов *in vivo* показано, что при внутривенном введении водного раствора наночастиц образец аккумулируется преимущественно в печени и селезенке, максимум концентрации достигается в течение первых суток. По результатам посмертного анализа тканей методом микро-КТ показано, что наночастицы формируют конгломераты, их распределение по объему органа однородно. Рентгеновский флуоресцентный анализ фрагментов тканей печени и селезенки позволяет провести элементный анализ и картирование. Карты распределения тяжелых элементов в составе наночастиц (Gd, La, Eu) аналогичны картам распределения Fe, что указывает на равномерность распределения наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ в пульпе внутренних тканей печени и селезенки.

Ключевые слова: биораспределение, наночастицы, $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu$, компьютерная томография, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023090091, EDN: ZEUKKE

ВВЕДЕНИЕ

Разработка универсальных тераностических систем, способных одновременно обеспечить терапию и диагностику заболевания на основе наноразмерных материалов, — одно из наиболее актуальных направлений развития современных биомедицинских нанотехнологий [1–4]. Помимо способности визуализировать и производить терапевтический эффект такие системы должны обладать высокой биосовместимостью, биоразлагаемостью, способностью нацеливания в определенные области. Наночастицы на основе легированных фторидов гадолиния и лантана являются перспективными многофункциональными материалами с высокой химической и термической стабильностью, низкой энергией фононов, эффективной люминесценцией и высокими кон-

трастирующими характеристиками [5–8]. Наночастицы фторида гадолиния и лантана, легированные редкоземельными элементами (Tb, Eu и другими), можно использовать в качестве эффективных люминофоров для метода рентгеновской фотодинамической терапии (Р-ФДТ) в онкологии для эффективного преобразования рентгеновского и УФ-излучения в видимый свет с определенной длиной волны [9–11]. Материалы на основе редкоземельных элементов эффективно поглощают рентгеновское излучение, поэтому их можно использовать в качестве контрастного вещества для компьютерной томографии (КТ) [12, 13]. Благодаря парамагнитным свойствам наночастицы легированных фторидов гадолиния и лантана можно использовать для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [14]. Для доведения таких систем до стадии клинических испытаний необхо-

димо проводить исследования биосовместимости, биораспределения, путей распространения и выведения наноматериалов на различных животных моделях [15, 16].

В настоящей работе методами рентгеновской порошковой дифракции, электронной просвечивающей микроскопии (ПЭМ) и динамического рассеяния света исследована морфология синтезированных наночастиц люминофоров $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$. Методами рентгеновской компьютерной томографии и рентгеновского флуоресцентного анализа исследовано биораспределение наночастиц в организме и тканях внутренних органов лабораторных мышей линии balb/c.

МАТЕРИАЛЫ И СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu$

Гексагидрат нитрата гадолиния $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%), гексагидрат хлорида лантана $LaCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%), гексагидрат хлорида европия $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%), фторид аммония NH_4F (98%) были приобретены в Alfa Aesar (Хейверхилл, Массачусетс, США). Все химические реактивы использовали без дополнительной очистки.

Наночастицы $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu$ были получены методом гидротермального синтеза. Для получения 160–200 мг порошка наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu^{3+}(15\%)$ необходимо растворить 0.425 ммоль $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($m = 0.192$ г), 0.425 ммоль $LaCl_3 \cdot 6H_2O$ ($m = 0.177$ г) и 0.15 ммоль $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ ($m = 0.055$ г) в 10 мл дистиллированной воды в химическом стакане при комнатной температуре. Аналогично растворить 3.0 ммоль NH_4F ($m = 0.1111$ г) в 10 мл дистиллированной воды. После полного растворения солей редкоземельных элементов и фторида аммония в раствор добавить по каплям водный раствор фторида аммония с использованием механического перемешивания. В ходе реакции ранее прозрачный водный раствор солей редкоземельных элементов становится мутным и белым из-за осаждения наночастиц легированного фторида гадолиния, лантана и европия. Далее полученный раствор подвергли термообработке в тefлоновом автоклаве при температуре 250°C и интенсивном перемешивании в течение 24 ч. Конечный продукт трижды промывали дистиллированной водой с использованием центрифугирования. После последнего центрифугирования получившийся белый раствор наночастиц высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C. Коллоидный водный раствор наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu$ концентрацией 50 мг/мл готовили путем диспергирования наночастиц в бидистиллированной воде с помощью ультразвукового диспергатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Размер, форму и морфологию наночастиц изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Tecnai G2 Spirit BioTWIN (FEI, США). Тип кристаллической решетки, средний размер кристаллитов наночастиц определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D2 PHASER (Bruker Corp., Германия). Гидродинамический размер наночастиц определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе размера частиц NANO-Flex (MicroTrac GmbH, Германия). Элементный состав и двумерные карты распределения химических элементов в биологических тканях лабораторных мышей были исследованы методом микрорентгеновской флуоресцентной спектроскопии на спектрометре M4 TORNADO (Bruker, USA). Использование поликапиллярной рентгеновской оптики позволяет получать двумерные карты распределения химических элементов (начиная с натрия) в специально подготовленных биологических тканях в парафиновых блоках с разрешением ~30 мкм.

В рамках экспериментов *in vivo* по биораспределению исследуемых наночастиц три лабораторные мыши линии balb/c получали инъекции вводных растворов наночастиц путем введения образца в хвостовую вену в количестве 150 мкл (концентрация наночастиц составляла 50 мг/мл). Рентгеновская микротомография была выполнена на специализированном приборе Quantum GX-2 микро-СТ (Perkin Elmer, США). Лабораторные мыши линии balb/c были анестезированы с помощью изофлурана концентрацией 2–2.5% (Laboratories Kari-zoo, S.A., Испания) с помощью специальной приставки RAS-4 для анестезии животных (Perkin Elmer, США). Рентгеновская трубка работала при напряжении 80 кВ и токе 90 мкА. В рамках экспериментов *in vivo* КТ-область интереса была ограничена прямоугольником 86 × 72 мм, размер вокселя составил 140 мкм, а время сканирования — 4 мин, что соответствовало радиационной нагрузке примерно 136 мГр. При исследованиях распределения наночастиц во фрагментах тканей печени и селезенки область интереса была ограничена квадратом 10 × 10 мм, размер вокселя составил 20 мкм, а время накопления данных было увеличено до 14 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$, полученные при температуре синтеза 250°C в течение 24 ч. Наночастицы имеют форму восьмиугольников с хорошо выраженными гранями и хорошей кристаллическостью. Морфология наночастиц значительно отличается от морфологии наночастиц на основе GdF_3 [5, 6, 13]. В первую очередь отсутствует их агломерированная структура. Однако в

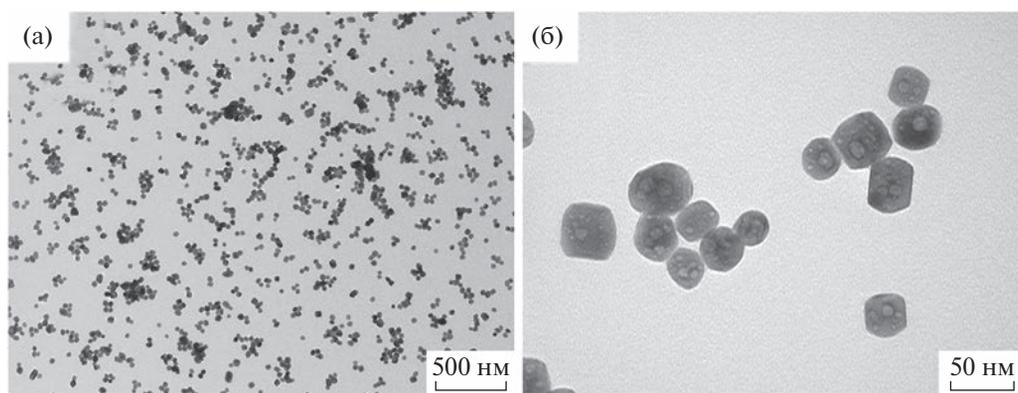


Рис. 1. ПЭМ-изображения с разным увеличением наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$.

структуре наночастиц присутствуют крупные и мелкие полости, связанные с механизмом формирования наночастиц на основе LaF_3 [7, 8]. Диаметр частиц, определенный по ПЭМ-изображениям составил 34.85 ± 5.92 нм. Средний размер наночастиц, измеренный методом динамического светорассеяния, 64.6 ± 45.7 нм.

На рис. 2 представлена порошковая рентгеновская дифрактограмма наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$. Положение пиков и их интенсивность соответствуют дифрактограмме гексагонального SmF_3 (карточка ICSD PDF № 01–072–01439). Никаких дополнительных пиков вторичных фаз обнаружено не было. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) подтвердил химический состав наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$, что свидетельствует о хорошей растворимости солей редкоземельных элементов в процессе гидротермального синтеза.

Исследование *in vivo* биораспределения наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ проводили на трех лабораторных мышах линии balb/c, которым вводили препарат на основе коллоидного водного раствора наночастиц в хвостовую вену в количестве 150 мкл (концентрация наночастиц составляла 50 мг/мл). На рис. 3 представлены результаты количественного анализа *in vivo* микро-КТ-диагностики лабораторных мышей в различные промежутки времени после введения препарата. Наблюдается существенное увеличение контрастирующей способности в тканях печени и селезенки. В случае скана, соответствующего 5 мин после внутривенной инъекции препарата, наблюдается также незначительный скачок в контрастирующей способности в области сердца. Это может быть связано с тем, что значительная часть препарата еще присутствует в кровеносной системе животного. В течение первых нескольких часов после введения препарата наблюдается постепенное увеличение контрастирующей способности печени и селезенки. Для печени максимальная концентрация наночастиц наблюдается уже по истечении 30–60 мин, в то время как для

селезенки контрастирующая способность продолжает существенно увеличиваться в течение первых суток после инъекции и достигает максимума спустя 24 ч. В рамках продолжительных наблюдений как печени, так и селезенки наблюдается постепенное и незначительное уменьшение концентрации наночастиц по истечении двух недель. Спустя две недели одно из животных выводили из эксперимента, биоматериал выделяли стерильным инструментом и фиксировали в 10%-ном растворе нейтрального формалина. Фрагменты тканей внутренних органов помещали в кассеты для проводки, обезвоживали через растворы спиртов повышающей концентрации и формировали блоки для дальнейших исследований посмертно.

На рис. 4 представлены результаты микро-КТ-визуализации фрагментов тканей печени и селезенки лабораторной мыши линии balb/c, выведенной из эксперимента спустя две недели после

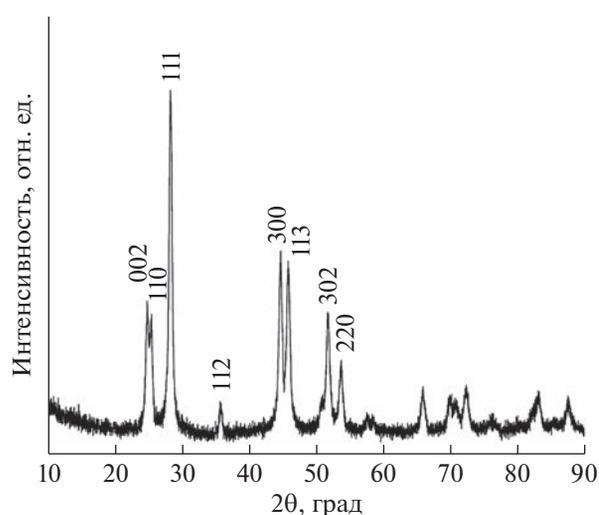


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ гексагональной фазы.

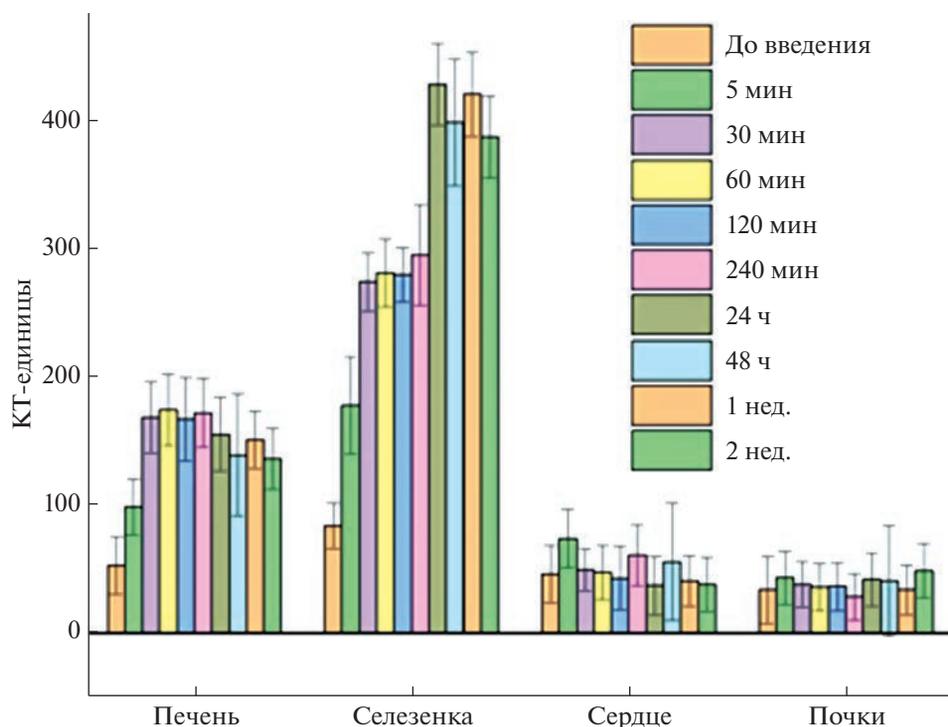


Рис. 3. Результат количественного анализа микро-КТ-диагностики лабораторной мыши balb/c до и после (в различные промежутки времени) инъекции раствора наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$. Степень поглощения рентгеновского излучения в тканях различных органов приведена в КТ-единицах (единицах Хаунсфилда).

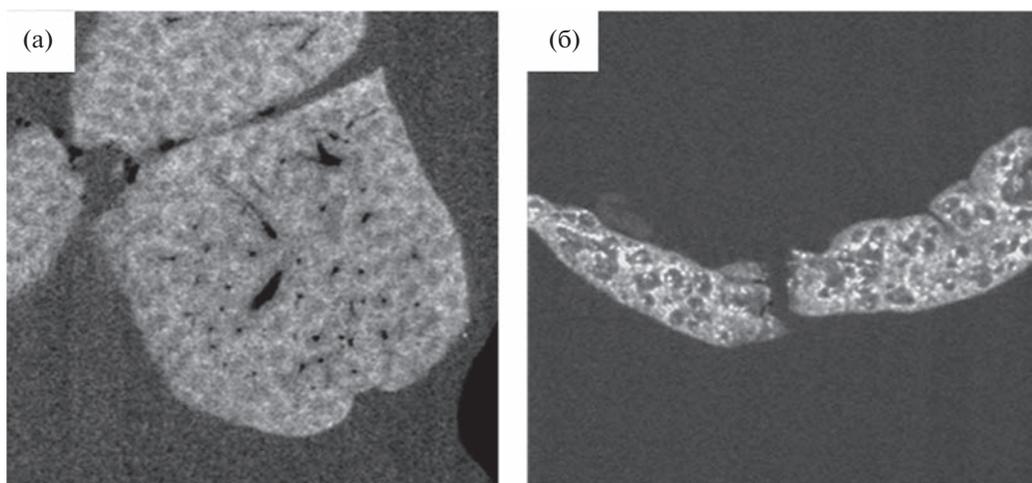


Рис. 4. Визуализация методом рентгеновской микрофотографии фрагментов тканей печени (а) и селезенки (б) лабораторной мыши линии balb/c, выведенной из эксперимента спустя 14 дней после введения препарата на основе наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ в хвостовую вену.

введения раствора наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$. Наблюдается формирование засветленных областей рыхлой структуры фрагмента тканей печени, соответствующих областям повышенного поглощения рентгеновских лучей и, вероятно, областям локализации исследуемых наночастиц. На микро-КТ-сканах селезенки наблюдалась высокая кон-

трастирующая способность, а также ярко выраженные точечные фрагменты с высокой степенью ослабления рентгеновского излучения. Данные области соответствуют областям длительной аккумуляции конгломератов, исследуемых наночастиц. По данным микро-КТ точная оценка размеров формируемых конгломератов невозмож-

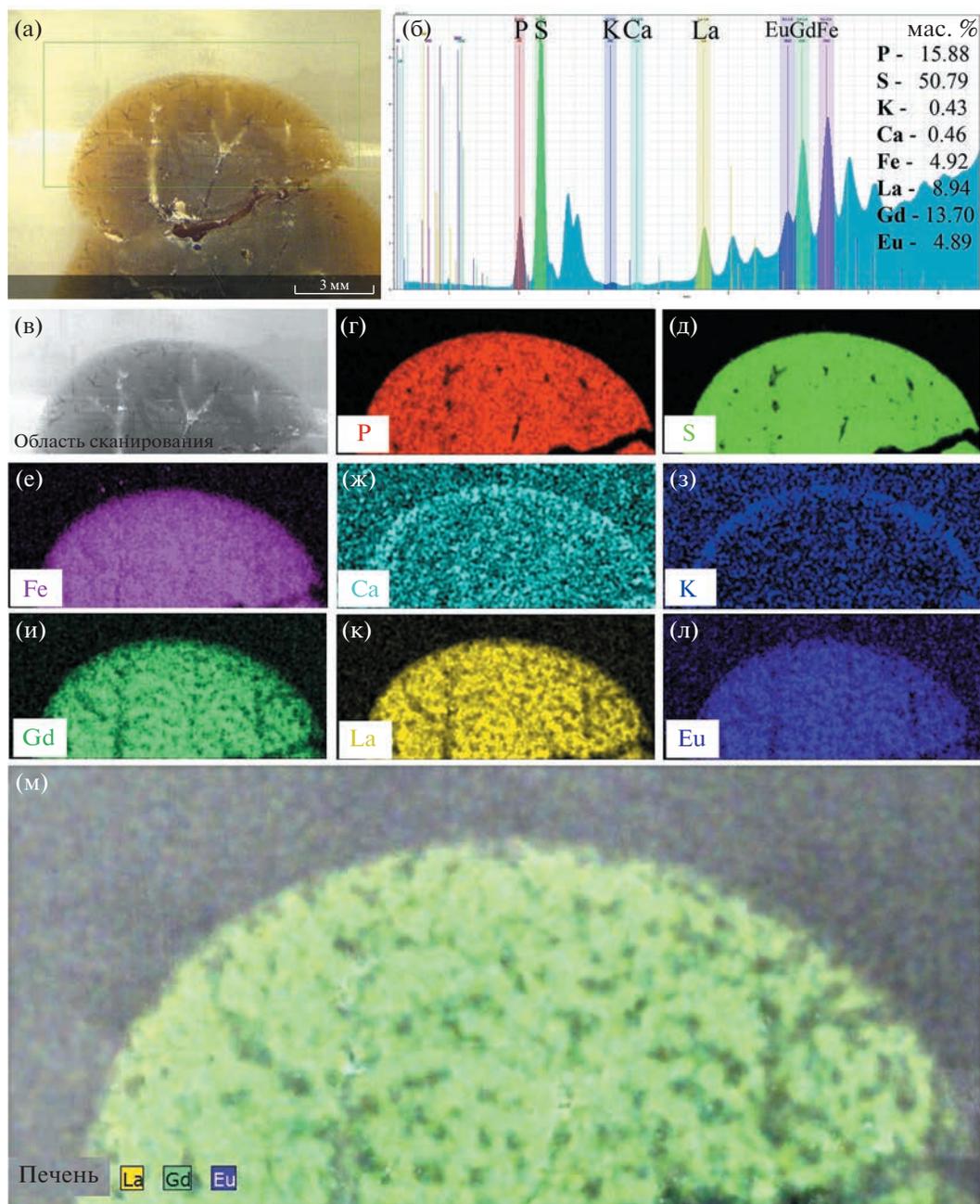


Рис. 5. Изображение фрагмента ткани печени лабораторной мыши линии balb/c, выведенной из эксперимента спустя 14 дней после введения препарата на основе наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ в хвостовую вену (а); спектр флуоресценции и элементный состав области сканирования (б); изображение области сканирования (в); двумерные карты распределения химических элементов (P, S, Fe, Ca, K, Gd, La, Eu) (г–м).

на. Стоит отметить, что в целом в тканях печени наблюдается более равномерный характер распределения областей с высокой поглощающей способностью в сравнении с тканями селезенки. Распределение засвеченных областей и ярко выраженных точечных фрагментов, наблюдаемых в тканях селезенки равномерно по объему органа, и двумерные срезы (рис. 4) оказываются репрезентативными для всего доступного для исследования объема извлеченного биоматериала.

На рис. 5 и 6 визуализировано распределение (двумерные карты) химических элементов с использованием методики микрорентгеновской флуоресцентной спектроскопии (микро-РФА) в слоях печени и селезенки лабораторной мыши линии balb/c, выведенной из эксперимента спустя две недели после введения препарата на основе наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$. Для построения двумерных карт распределения химических элементов использовали фосфор, серу, железо,

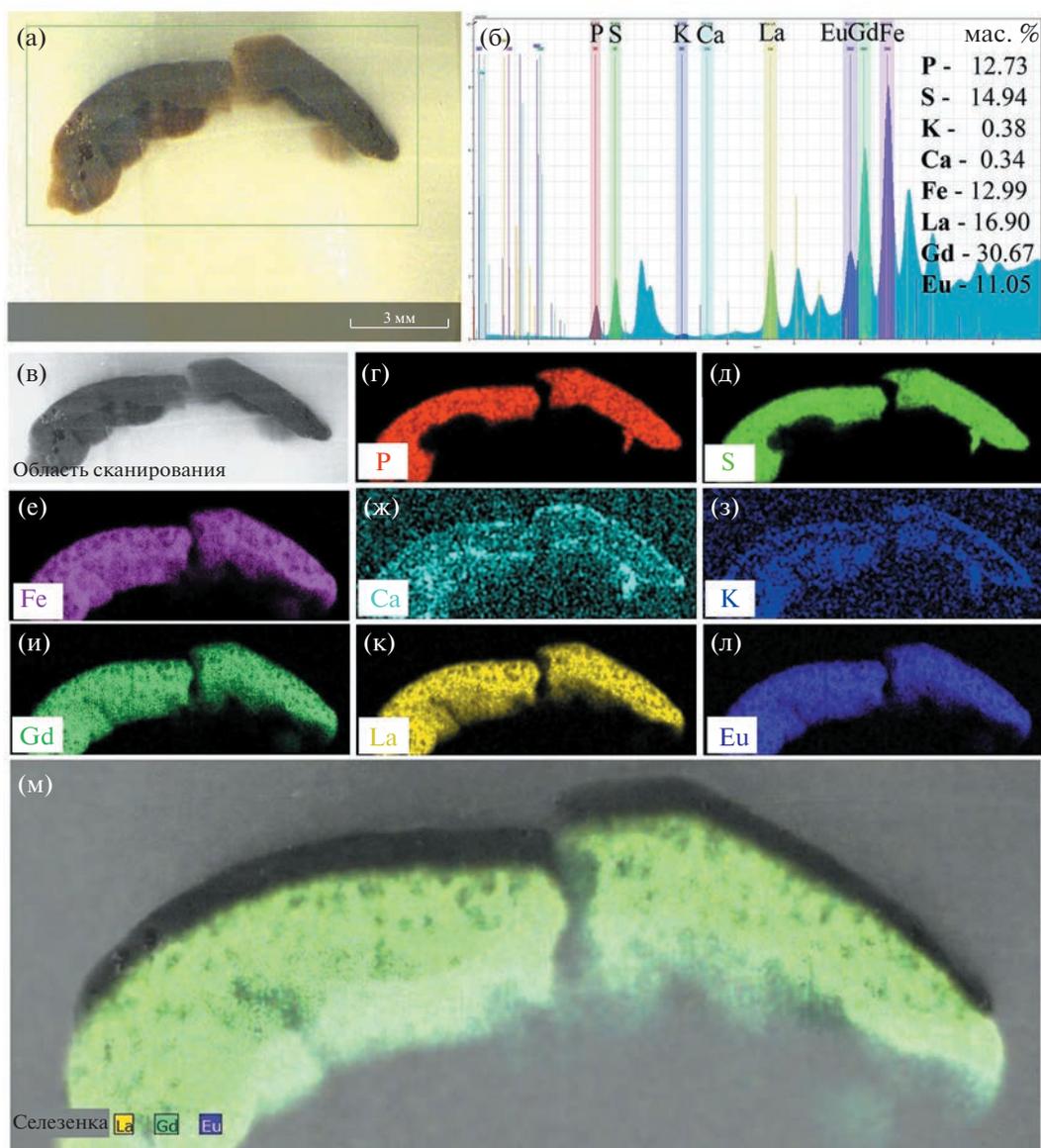


Рис. 6. Изображение селезенки лабораторной мыши линии balb/c, выведенной из эксперимента спустя 14 дней после введения препарата на основе наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ в хвостовую вену (а); спектр флуоресценции и элементный состав области сканирования (б); изображение области сканирования (в); двумерные карты распределения химических элементов (P, S, Fe, Ca, K, Gd, La, Eu) (г–м).

кальций, калий. Химические элементы P и S равномерно распределены по всей области печени и селезенки, а темные области соответствуют пустотам и полостям в срезах кровеносных сосудов, а также трещинам в тканях. Плотная оболочка и внутренний каркас из соединительной ткани печени и селезенки мыши хорошо визуализируются на картах распределения кальция и калия. Однако эти элементы присутствуют в небольшой концентрации, менее 1–2%. Ткань, имеющая широкую сеть кровеносных сосудов и предназначенная для фильтрации крови и выведения инородных частиц, хорошо наблюдается на карте распределения железа. Для визуализации мест накопления и

распределения наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ использовали гадолиний, лантан и европий, которые, как показала компьютерная томография, в основном накапливаются в тканях печени и селезенки.

На рис. 5 представлены элементный состав и двумерные карты распределения наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ (средний размер частиц 30–40 нм) в печени лабораторной мыши. Средняя концентрация выбранных химических элементов в печени мыши составила: P – 15.88, S – 50.79, K – 0.43, Ca – 0.46, Fe – 4.92, La – 8.94, Gd – 13.70, Eu – 4.89 мас. %. Исследуемые наночастицы попадают в печень мыши по воротной вене

и далее через междольковые артерии и вены распределяются в синусоидальных капиллярах, мелких кровеносных сосудах и межклеточном пространстве печени. На основе двумерных карт можно сделать вывод, что наночастицы распределяются по всей области печени, накапливаются во внутридольковых синусоидных капиллярах и межклеточном пространстве, между радиальными рядами гепатоцитов печени.

На рис. 6 представлены результаты исследования распределения химических элементов в селезенке лабораторной мыши. Средняя концентрация элементов в селезенке мыши составила: P – 12.73, S – 14.94, K – 0.38, Ca – 0.34, Fe – 12.99, La – 16.90, Gd – 30.67, Eu – 11.05 мас. %. Исследуемые наночастицы в основном равномерно распределены в ткани красной пульпы, которая предназначена для фильтрации крови и выведения инородных частиц, что хорошо наблюдается на карте распределения железа в ткани селезенки, аналогичного распределению исследуемых элементов (Gd, La, Eu). Темные области на картах распределения Fe, а также Gd, La и Eu соответствуют ткани белой пульпы, представленной в виде округлых образований и распределенных диффузно по всей площади среза селезенки. Белая пульпа состоит из лимфоидной ткани, которая снабжается лимфатическими сосудами, содержит меньшее количество железа, так же как наночастицы не могут проникнуть в ткань белой пульпы. Плотная оболочка и внутренний каркас из соединительной ткани селезенки мыши хорошо визуализируются на картах распределения кальция, практически не содержат Gd, La, Eu.

Таким образом, по результатам анализа двумерных карт распределения химических элементов, полученных методом микро-РФА, препарат на основе наночастиц $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ в основном равномерно распределяется в ткани печени и накапливается во внутридольковых синусоидных капиллярах и межклеточном пространстве, в то время как в селезенке наночастицы равномерно распределены только в ткани красной пульпы, которая предназначена для фильтрации крови и выведения инородных частиц из организма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментов *in vivo* было показано, что при внутривенном введении водного раствора препарата наночастицы $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ аккумулируются преимущественно в печени и селезенке, максимум концентрации препарата достигается в течение первых суток. Исследование методом микро-КТ показало, что наночастицы формируют конгломераты, которые равномерно распределены во внутренней пульпе тканей печени и селезенки. По данным микро-РФА тканей печени и селезенки, наночастицы

равномерно распределяется только в тканях, снабжающихся кровеносными сосудами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-15-00305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kandasamy G., Maity D.* // Mater. Sci. Eng. C. 2021. V. 127. P. 112199. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112199>
2. *Chen W., Zhang J.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. P. 1159. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.327>
3. *Ren X.-D., Hao X.-Y., Li H.-C., Ke M.-R., Zheng B.-Y., Huang J.-D.* // Drug Discov. Today. 2018. V. 23. P. 1791. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2018.05.029>
4. *Fan W., Tang W., Lau J., Shen Z., Xie J., Shi J., Chen X.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. P. 1806381. <https://doi.org/10.1002/adma.201806381>
5. *Shapoval O., Kaman O., Hromádková J., Vavřík D., Jiráček D., Machová D., Parnica J., Horak D.* // ChemPlusChem. 2019. V. 84. Iss. 8. P. 1135. <https://doi.org/10.1002/cplu.201900352>
6. *Grzyb T., Runowski M., Lis S.* // J. Lumin. 2014. V. 154. P. 479. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.05.020>
7. *Elmenoufy A.H., Tang Y., Hu J., Xu H., Yang X.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 61. P. 12247. <https://doi.org/10.1039/c5cc04135j>
8. *Maksimchuk P.O., Hubenko K.O., Bepalova I.I., Sorokin A.V., Borovoy I.A., Yefimova S.L.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 330. P. 115653. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115653>
9. *Agostinis P., Berg K., Cengel K.A., Foster T.H., Girotti A.W., Gollnick S.O., Hahn S.M., Hamblin M.R., Juzeniene A., Kessel D.* // CA Cancer J. Clin. 2011. V. 61. P. 250. <https://doi.org/10.3322/caac.20114>
10. *Kamkaew A., Chen F., Zhan Y., Majewski R.L., Cai W.* // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 3918. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01401>
11. *Tang Y., Hu J., Elmenoufy A.H., Yang X.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 22. P. 12261. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01401>
12. *Liang C., Wang Z., Zhang Y., Duan W., Yue W., Ding Y., Wei W.* // CrystEngComm. 2014. V. 16. № 23. P. 4963. <https://doi.org/10.1039/c3ce42629g>
13. *Polozhentsev O.E., Pankin I.A., Khodakova D.V., Medvedev P.V., Goncharova A.S., Maksimov A.Y., Kit O.I., Soldatov A.V.* // Materials. 2022. V. 15. P. 569. <https://doi.org/10.3390/ma15020569>
14. *Horak D., Shapoval O., Kaman O., Hromádková J., Vavřík D., Jiráček D., Machová D., Parnica J.* // ChemPlusChem. 2019. <https://doi.org/10.1002/cplu.201900352>

15. Wang Y., Wang J., Zhu D., Wang Y., Qing G., Zhang Y., Liang X.-J. // *Acta Pharm. Sin. B*. 2021. V. 11. № 4. P. 886.
<https://doi.org/10.1016/j.apsb.2021.03.007>
16. Mahaling B., Verma M., Mishra G., Chaudhuri S., Dutta D., Sivakumar S. // *Nanotoxicology*. 2020. V. 14. № 5. P. 577.
<https://doi.org/10.1080/17435390.2019.1708494>

Investigation of the Biodistribution of $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu$ Nanoparticles in the Internal Tissues of Laboratory Mice Using X-Ray Computed Tomography and X-Ray Fluorescence Analysis

O. E. Polozhentsev^{1, *}, D. V. Khodakova², A. S. Goncharova², I. A. Pankin¹, A. V. Soldatov¹

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

²*National Medical Research Centre for Oncology of the Ministry of Health of Russia, Rostov-on-Don, 344037 Russia*

**e-mail: oepolozhentsev@sfned.ru*

The biodistribution of $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ X-ray phosphor nanoparticles in the body and tissues of internal organs of balb/c laboratory mice was studied. $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ nanoparticles were obtained by the hydrothermal synthesis at 250°C for 24 h. Using X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy, and dynamic light scattering, it was shown that a hexagonal phase was formed in the resulting sample, and the average size of nanoparticles varied in the range 30–40 nm. *In vivo* experiments have shown that intravenous administration of an aqueous solution of nanoparticles accumulates the sample mainly in the liver and spleen, with the maximum concentration being reached during the first day. According to the results of post-mortem analysis of tissues by micro-CT, it was shown that these nanoparticles formed conglomerates, their distribution over the volume of the organ was homogeneous. X-ray fluorescent analysis of liver and spleen tissue fragments allowed for elemental analysis and mapping. Distribution maps of heavy elements in the composition of nanoparticles (Gd, La, Eu) were similar to Fe distribution maps, which indicated the uniform distribution of $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu(15\%)$ nanoparticles in the pulp of the internal tissues of the liver and spleen.

Keywords: biodistribution, nanoparticles, $Gd_{0.5}La_{0.5}F_3:Eu$, computed tomography, X-ray fluorescence spectroscopy.

УДК 539.23

ПОВЕРХНОСТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В АМОРФНЫХ МИКРОПРОВОДАХ

© 2023 г. О. И. Аксенов^{а, *}, А. А. Фукс^{а, b}, Г. Е. Абросимова^а,
Д. В. Матвеев^а, А. С. Аронин^а

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

^бНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, 105066 Россия

*e-mail: oleg_aksenov@inbox.ru

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 14.02.2023 г.

Принята к публикации 14.02.2023 г.

Исследована неоднородная по объему кристаллизация аморфных микропроводов состава $\text{Fe}_{73.8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}\text{B}_{9.1}\text{Si}_{13}$. Выдвинуто предположение о влиянии неоднородного распределения растягивающих и сжимающих напряжений в объеме микропроводов на их кристаллизацию. Установлено, что на начальных этапах кристаллизации происходит преимущественное выделение нанокристаллов в приповерхностной области микропровода толщиной около 2.5 мкм. Установлено, что размеры кристаллов в поверхностном слое микропровода составляют около 10 нм. Обнаружено, что образование аморфно-нанокристаллического слоя на поверхности микропровода приводит к увеличению отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения M_r/M_s , что связано с уменьшением величины магнитной анизотропии за счет уменьшения уровня напряжений в процессе термообработки и нанокристаллизации. Химическое травление отожженных микропроводов приводит к существенному увеличению отношения M_r/M_s , что обусловлено ростом относительного объема центрального доменного слоя. Полученные результаты свидетельствуют о потенциале создания композитных аморфно-нанокристаллических структур на базе микропроводов. В случае микропроводов состава $\text{Fe}_{73.8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}\text{B}_{9.1}\text{Si}_{13}$ преимущественная кристаллизация поверхностного слоя может обеспечить увеличение эффекта гигантского магнитного импеданса. Такие объекты могут иметь потенциальное применение в сенсорике, в частности в датчиках магнитного поля и деформации.

Ключевые слова: аморфные микропровода, структура, нанокристаллизация, напряжения, термообработка, поверхностная кристаллизация, перемагничивание, химическое травление, остаточная намагниченность, рентгенография, просвечивающая электронная микроскопия, вибрационная магнитометрия.

DOI: 10.31857/S1028096023090029, EDN: ZLHMIO

ВВЕДЕНИЕ

Управление структурой и свойствами аморфных сплавов путем контролируемой кристаллизации и деформации активно исследуют в последние годы [1–6]. Известно, что наведенное в аморфных материалах напряженное состояние может оказывать существенное влияние на процессы кристаллизации. Так, в работе [7] было показано, что в аморфных лентах на основе сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в областях, подвергнутых сжимающим изгибным напряжениям около 1.5 ГПа, можно наблюдать ускорение нанокристаллизации. Это было обусловлено комбинацией сжимающих напряжений и отрицательного объемного эффекта, наблюдаемого при образовании нанокристаллической фазы, из-за разных плотностей кристаллической и аморфной фазы. Используя этот эффект, можно

вызывать преимущественное выделение кристаллов в определенных областях образцов, создавая таким образом композиционный аморфно-нанокристаллический материал с варьированием структуры и, следовательно, свойств, по сечению образца.

В рамках настоящей работы были исследованы аморфные микропровода состава $\text{Fe}_{73.8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1} \cdot \text{B}_{9.1}\text{Si}_{13}$, полученные методом Улитовского–Тейлора. Микропровода характеризуются тем, что в процессе изготовления в них возникает неоднородное распределение напряжений по объему. Так, в центральной части микропроводов присутствуют растягивающие напряжения порядка нескольких сотен МПа. В то же время в поверхностном слое микропровода наблюдаются сильные сжимающие напряжения порядка нескольких

ГПа [8]. Учет влияния напряжений на кинетику кристаллизации материала позволяет предположить, что кристаллизация микропровода может протекать неоднородно по объему.

В аморфном состоянии сплав $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ обладает положительной магнитострикцией насыщения (около 3×10^{-5}). При кристаллизации происходит выделение нанокристаллов твердого раствора кремния в железе. Постепенное обеднение аморфной матрицы железом приводит к понижению величины магнитострикции материала. Образованные нанокристаллы твердого раствора кремния в железе изначально обладают положительной магнитострикцией. Однако по мере увеличения в нанокристаллах содержания кремния происходит сначала уменьшение положительной магнитострикции нанокристаллов, а затем (после достижения атомного содержания кремния 15,5%) и смена знака магнитострикции нанокристаллов [9]. Это может приводить к формированию в материале магнитострикции, близкой к нулю, что обеспечивает слабую чувствительность материала к деформации и может быть полезно с прикладной точки зрения. Образование аморфно-нанокристаллической структуры в сплаве $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ приводит к существенному росту магнитной проницаемости (до нескольких сотен тысяч). Кроме того, известно, что нанокристаллизация сплава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ может вызывать уменьшение его удельного электрического сопротивления более чем на 20% [10].

Известно, что плотность нанокристаллов, образующихся при кристаллизации сплава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1 \cdot \text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$, выше, чем плотность исходной аморфной матрицы [9]. Это означает, что при кристаллизации наблюдается отрицательный объемный эффект. При отрицательном объемном эффекте зарождение и рост кристаллов облегчаются с ростом сжимающих напряжений и, наоборот, затрудняются в поле растягивающих напряжений. Тогда для микропроводов состава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1} \cdot \text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ именно в поверхностной части провода (область сжимающих напряжений) скорость кристаллизации выше, чем в его центральной части [11]. Использование объемного эффекта может открыть возможность создания композитов, состоящих из поверхностного аморфно-нанокристаллического и центрального аморфного слоя. Такая структура может быть интересна для применения микропроводов в качестве чувствительных элементов датчиков.

Одним из характерных свойств микропроводов является наблюдаемый в них эффект гигантского магнитного импеданса. Он состоит в изменении импеданса магнитного проводника при протекании по нему переменного тока и приложении внешнего постоянного магнитного поля. Наилучшие на данный момент результаты по оп-

тимизации эффекта гигантского магнитного импеданса достигнуты в микропроводах (увеличение импеданса на 600–700% относительно исходных значений) [12–14]. Ранее уже осуществляли попытки исследования эффекта гигантского магнитного импеданса в микропроводах состава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ [15, 16]. В данных работах эффект гигантского магнитного импеданса был исследован в аморфных микропроводах, отожженных при различных температурах, и он не превышал 180%.

Как известно, для достижения наилучших показателей эффекта гигантского магнитного импеданса необходимо выполнение двух ключевых условий: снижения электрического активного сопротивления и повышения магнитной проницаемости. Достичь этого удалось в сплаве $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$, полученного в виде лент, при соотношении нанокристаллической и аморфной фаз 70 : 30 [9]. В сплавах в виде лент уровень механических напряжений существенно ниже, чем в микропроводах. Стандартным режимом обработки для достижения такого соотношения нанокристаллической и аморфной фаз в сплаве $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ является отжиг при температуре 550°C в течение 1 ч. Ранее [11] было показано, что кристаллизация аморфных микропроводов состава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ происходит существенно быстрее, чем в аморфных лентах того же состава. Также в работе [11] проведены расчеты зависимости скорости зарождения нанокристаллов от расстояния до поверхности микропроводов и обнаружена на ранних этапах термообработки преимущественная приповерхностная кристаллизация микропровода.

Настоящая работа посвящена продолжению исследований влияния внутренних закалочных напряжений на образование нанокристаллов при кристаллизации микропровода состава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ и изучению влияния поверхностной кристаллизации на перемагничивание микропровода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аморфные микропровода состава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1} \cdot \text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ были получены методом Улитовского–Тейлора. Диаметр металлической части микропровода составлял 16,5 мкм, толщина стеклянной оболочки – 3,5 мкм. Исходные образцы были произведены с использованием компонентов высокой чистоты (99,9%). Как показано в [9] термообработка сплава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ для достижения аморфно-нанокристаллической структуры проводится в диапазоне температур 500–560°C. Однако данные из работы [17] показывают, что образование нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1 \cdot \text{Nb}_{3,1}\text{V}_{9,1}\text{Si}_{13}$ наблюдается уже в интервале тем-

ператур 450–500°C. Руководствуясь данными работы [17], вакуумная термообработка аморфных микропроводов проводилась при температуре 480°C. Перед проведением отжига стеклянная оболочка удалялась с поверхности микропроводов методом химического травления.

Состояние поверхности микропроводов оценивали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Supra 50VP.

Исследование структуры и фазового состава образцов до и после термообработки осуществлено на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием CoK_α -излучения. В случае, когда образцы состояли из аморфной и нанокристаллической фаз, из экспериментальных кривых выделяли диффузную и дифракционную составляющие, учитывали полуширину и положение диффузного максимума. Более подробно подход описан в работе [18].

Структура поверхностной области микропровода была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. Подготовка образца с приповерхностных областей микропровода осуществлялась с помощью установки Dual Beam VERSA 3D HighVac.

Исследование зависимостей намагниченности от внешнего магнитного поля (петель магнитного гистерезиса) микропроводов проводилось на вибрационном магнитометре PAR VSM Model 155. Погрешность измерения напряженности поля составляла около 1 Э, относительная погрешность измерения магнитного момента $\pm 2\%$.

Для проверки положения о преимущественной кристаллизации в приповерхностной области микропровода и изучения влияния кристаллизации на процессы перемангничивания сначала проводили исследование структуры и магнитных свойств образцов после отжига. Затем осуществляли химическое травление поверхностного кристаллического слоя в специально подготовленном растворе глицерина, азотной и плавиковой кислот с дальнейшим повторением экспериментов по исследованию структуры и измерению петель магнитного гистерезиса. Далее проводили сопоставление результатов для отожженных микропроводов и отожженных микропроводов после химического травления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена рентгенограмма исходных аморфных микропроводов состава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{B}_{9,1}\text{Si}_{13}$. Как видно из рис. 1, исходные образцы были аморфными: на рентгенограмме наблюдается только диффузное рассеяние от аморфной матрицы.

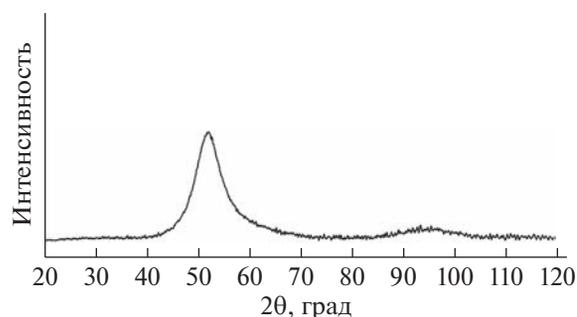


Рис. 1. Рентгенограмма от микропроводов состава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{B}_{9,1}\text{Si}_{13}$ до обработки.

Термообработка при температуре 480°C осуществлена в течение различного времени (от 10 до 60 мин). Установлено, что поверхностная кристаллизация происходит только при времени отжига 20 мин. На рис. 2 представлены рентгенограммы микропроводов, отожженных при температуре 480°C в течение 20 мин до и после химического травления металлической части микропровода. Из рис. 2а видно, что после термообработки при температуре 480°C в течение 20 мин наблюдаются как дифракционные отражения от нанокристаллов (кривая 4), так и диффузное рассеяние от оставшейся аморфной матрицы (кривая 3). Дифракционные отражения соответствуют фазе ОЦК-Fe(Si). Анализ интенсивностей отражений в соответствии с методикой [18] показал, что объемная доля нанокристаллов после термообработки составляет несколько процентов. Методом просвечивающей электронной микроскопии было проведено исследование структуры поверхности отожженного микропровода (рис. 3). Размер выделившихся нанокристаллов составил около 10 нм.

После съемки рентгенограмм отожженных микропроводов (рис. 2а) было проведено их химическое травление в растворе глицерина, плавиковой и азотной кислот для удаления поверхностной части, в которой и происходило образование аморфно-нанокристаллического слоя. На рис. 4 представлены РЭМ-изображения микропроводов до и после химического травления. Химическое травление привело к удалению поверхностного слоя толщиной около 2.5 мкм и уменьшению общей толщины микропровода. В соответствии с работой [8], именно в слое такой толщины в микропроводе диаметром 16.5 мкм сосредоточены сильные сжимающие напряжения. Таким образом, химическое травление должно было полностью удалить поверхностный аморфно-нанокристаллический слой. После сравнения поверхности микропровода были проведены повторные рентгеноструктурные исследования. Как видно из рис. 2б, после химического травления на

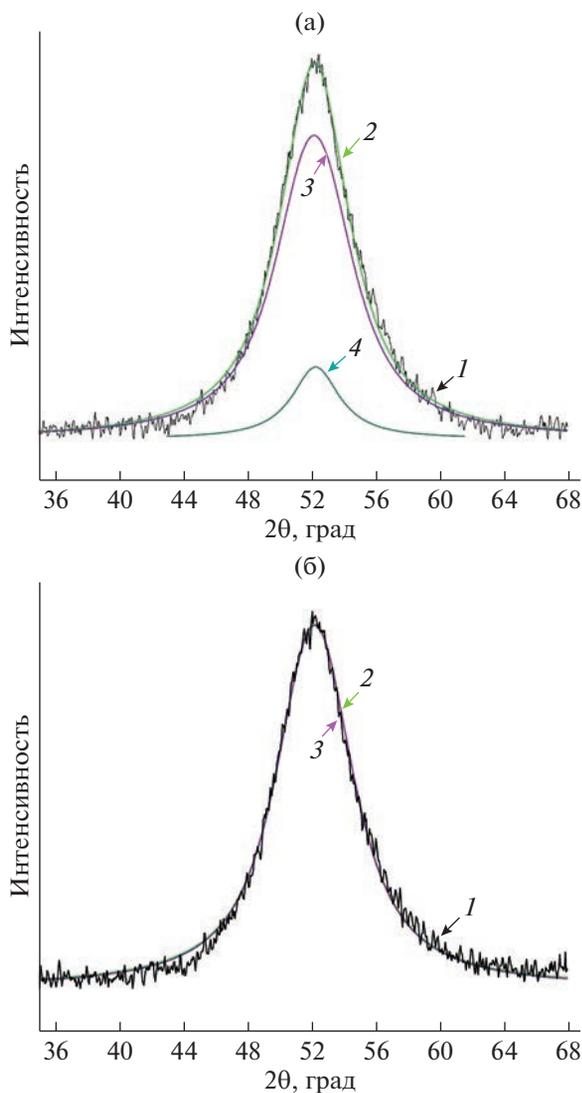


Рис. 2. Рентгенограммы от микропроводов состава $\text{Fe}_{73.8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}\text{B}_{9.1}\text{Si}_{13}$, отожженных при температуре 480°C в течение 20 мин до (а) и после (б) удаления поверхностного кристаллического слоя толщиной 2.5 мкм: 1 – экспериментальная кривая; 2 – суммарная кривая; 3 – рассеяние от аморфной фазы; 4 – дифракционное отражение 110 от нанокристаллов ОЦК-Fe(Si).

рентгенограмме отсутствуют дифракционные отражения от нанокристаллической фазы. Данный результат подтверждает исходное предположение об ускоренной кристаллизации поверхностного слоя микропровода.

Показательным также является анализ кривых перемагничивания отожженных микропроводов, поскольку их форма позволяет оценить эволюцию доменной структуры микропровода. Из работ [19–21] известно, что доменная структура микропроводов, полученных методом Улитовского–Тейлора, определяются комбинацией магнито-

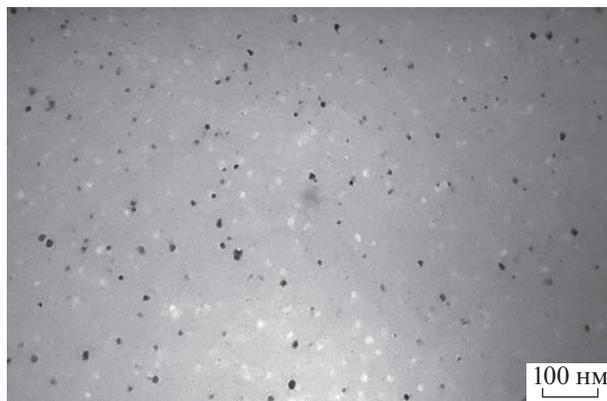


Рис. 3. Структура поверхностной части микропровода состава $\text{Fe}_{73.8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}\text{B}_{9.1}\text{Si}_{13}$, отожженного при температуре 480°C в течение 20 мин.

статического и магнитоупругого вкладов в свободную энергию. Таким образом, неоднородное распределение напряжений по объему приводит к формированию прослоек с различной магнитной анизотропией и, как следствие, различной доменной структурой. Центральная часть микропровода состоит из доменов с магнитными моментами, ориентированными вдоль оси провода. Поверхностная часть микропровода состоит из кольцевых доменов с радиальной (в случае положительной магнитострикции) и циркулярной (в случае отрицательной магнитострикции) ориентацией магнитных моментов. В работе [22] было показано, что для проводов с радиальной ориентацией намагниченности в поверхностном доменном слое отношение остаточной намагниченности M_r к намагниченности насыщения микропровода M_s позволяет оценить размеры центрального R_C и поверхностного доменного слоя микропровода. Это обусловлено тем, что центральный доменный слой микропровода перемагничивается смещением. В то же время поверхностный доменный слой наилучшим образом описывается процессами вращения вектора намагниченности. Тогда для размера центрального доменного слоя можно записать следующее выражение:

$$R_C/R_m = (M_r/M_s)^{1/2}, \quad (1)$$

где R_m – радиус металлической части микропровода.

Как упомянуто выше, микропровода состава $\text{Fe}_{73.8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}\text{B}_{9.1}\text{Si}_{13}$ обладают положительной магнитострикцией. При кристаллизации происходит постепенное уменьшение уровня магнитострикции насыщения по мере обеднения аморфной матрицы и выделения в ней нанокристаллической фазы. При достижении соотношения между нанокристаллической и аморфной фазами 70 : 30

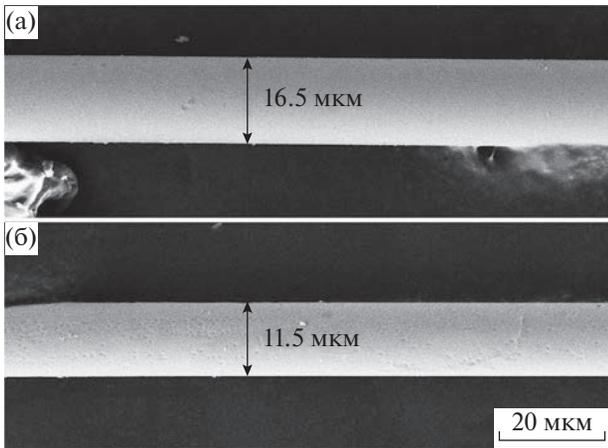


Рис. 4. РЭМ-изображение микропровода состава $Fe_{73.8}Cu_1Nb_{3.1}B_{9.1}Si_{13}$ после отжига $480^{\circ}C$ в течение 20 мин до (а) и после (б) химического травления металлической части.

в сплаве состава $Fe_{73.8}Cu_1Nb_{3.1}B_{9.1}Si_{13}$ наблюдается околонулевая магнитоупругая анизотропия. Толщина поверхностного доменного слоя в исходных микропроводах соответствует толщине приповерхностной области, в которой сосредоточены сжимающие напряжения [8]. После термообработки магнитная доменная структура поверхностного слоя микропровода определяется приповерхностным аморфно-нанокристаллическим слоем. Для оценки влияния кристаллизации на перемагничивание микропроводов были измерены гистерезис намагниченности микропроводов в зависимости от внешнего магнитного поля (рис. 5): исходного, отожженного при температуре $480^{\circ}C$ в течение 20 мин, а также отожженного и подвергнутого химическому травлению в течение 40 с (удаление поверхностного слоя толщиной 2.5 мкм).

Как видно из рис. 5, отжиг и химическое травление приводят к увеличению остаточной намагниченности. Отношение M_r/M_s составляет 0.35 – для исходного микропровода, 0.43 – для микропровода, отожженного при температуре $480^{\circ}C$ в течение 20 мин, 0.7 – для отожженного микропровода после химического травления. Это соответствует отношению радиуса центрального доменного слоя к радиусу металлической части микропровода R_c/R_m для исходного, отожженного и отожженного после травления микропроводов 0.59, 0.66 и 0.84 соответственно.

Наблюдаемое изменение в отношении M_r/M_s может быть объяснено, исходя из следующих положений.

Отжиг при температуре $480^{\circ}C$ в течение 20 мин приводит к уменьшению уровня внутренних механических напряжений. В случае аморфных ферромагнетиков ключевым вкладом в энергию магнитной анизотропии является вклад, опреде-

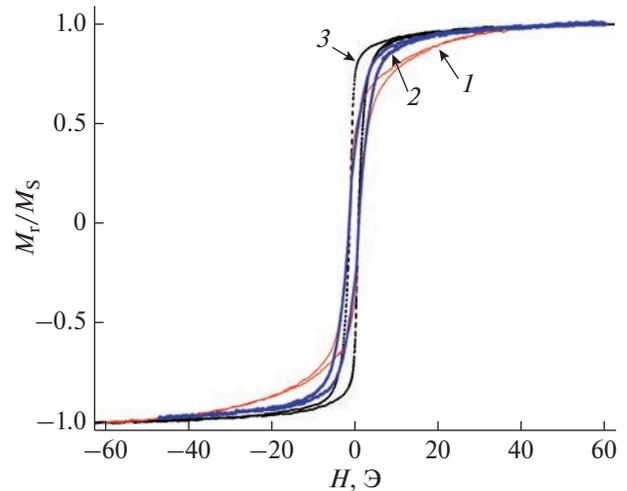


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса исследованных микропроводов: 1 – исходного; 2 – отожженного при температуре $480^{\circ}C$ в течение 20 мин; 3 – отожженного при температуре $480^{\circ}C$ в течение 20 мин и после подверженного химическому травлению в течение 40 с.

ляемый энергией магнитоупругой анизотропии. Известно, что величина энергии магнитоупругой анизотропии аморфного ферромагнетика может быть записана следующим образом [9]:

$$E_{\sigma} \sim \lambda_s \sigma \sin^2 \theta, \quad (2)$$

где θ – угол между осью провода и вектором намагниченности, σ – величина напряжений в материале, λ_s – магнитоупругая анизотропия насыщения. Исходя из (2), уменьшение величины напряжений при термообработке микропроводов приводит к уменьшению величины энергии магнитоупругой анизотропии.

Происходит нанокристаллизация поверхностного слоя, что приводит к возникновению дополнительного вклада в энергию магнитной анизотропии (вклад магнитокристаллической анизотропии). Размер формируемых нанокристаллов значительно меньше длины обменного взаимодействия $L_{ex} \approx 35$ нм [9]. Это приводит к существенному уменьшению эффективной магнитокристаллической анизотропии даже по сравнению с исходной магнитоупругой анизотропией аморфного микропровода. Однако уровень напряжений в поверхностном доменном слое на порядок выше, чем в центральном. Если уменьшение энергии магнитной анизотропии в поверхностном слое за счет нанокристаллизации ниже, чем уменьшение энергии магнитоупругой анизотропии в центральном доменном слое за счет уменьшения уровня напряжений, то более выгодным оказывается увеличение объема центрального доменного слоя. Из рис. 5 видно, что после термообработки наблюдается увеличение отноше-

ния M_r/M_s . Это соответствует увеличению объема центрального доменного слоя.

Химическое травление отожженного микропровода приводит к удалению из провода области, в которой сосредоточены сжимающие напряжения и аморфно-нанокристаллический слой. Тогда значительно увеличивается относительный размер центрального доменного слоя, что отражается в существенном росте отношения M_r/M_s (повышается прямоугльность петли гистерезиса). Поскольку $M_r/M_s < 1$, поверхностный доменный слой по-прежнему присутствует в микропроводе. Это свидетельствует о том, что химическое травление не привело к его полному удалению.

Таким образом, состояние поверхности аморфных микропроводов оказывает принципиальное влияние как на формирование кристаллической структуры таких материалов, так и на эволюцию их магнитной доменной структуры и процессы перемангничивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована неоднородная по объему кристаллизация аморфного микропровода состава $Fe_{73.8}Cu_1Nb_{3.1}B_{9.1}Si_{13}$. На ранних этапах кристаллизации выделение нанокристаллов происходит в приповерхностной области микропровода (около нескольких мкм толщиной), в которой сосредоточены закалочные сжимающие механические напряжения. Средний размер образующихся нанокристаллов составляет 10 нм. Отжиг при температуре 480°C в течение 20 мин приводит к увеличению отношения M_r/M_s благодаря уменьшению величины энергии магнитной анизотропии в поверхностном магнитном доменном слое за счет релаксации напряжений и образовании нанокристаллов. Удаление поверхностного слоя с аморфно-нанокристаллической структурой вызывает увеличение прямоугльности петли гистерезиса в связи с увеличением относительного объема центрального доменного слоя, имеющего осевую анизотропию.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН. Для приготовления фольг для электронно-микроскопических исследований использовалось оборудование центра коллективного пользования (ЦКП) ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // Mater. Sci. Eng. 2013. V. R74. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>

2. Постнова Е.Ю., Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 11. С. 5.
3. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 5. С. 91.
4. Glezer A.M., Khriplivets I.A., Sundeev R.V., Louzguine-Luzgin D.V., Pogozhev Yu.S., Rogachev S.O., Bazlov A.I., Tomchuk A.A. // Mater. Let. 2020. V. 281. P. 128659. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128659>
5. Inoue A., Ochiai T., Horio Y., Masumoto T. // Mater. Sci. Eng. 1994. V. A179/A180. P. 649. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90286-0](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90286-0)
6. Louzguine D.V., Inoue A. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 311. P. 281. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01375-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01375-3)
7. Yavari A. R., Georgarakis K., Antonowicz J., Stoica M., Nishiyama N., Vaughan G., Chen M., Pons M. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 085501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.085501>
8. Chiriac H., Ovari T.A., Pop G. // Phys. Rev. B 1995. V. 52. P. 10104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.10104>
9. Herzer G. // Phys. Scr. 1993. V. 49. P. 307. <https://doi.org/10.1088/0031-8949%2F1993%2FT49A%2F054>
10. Chiriac H., Ovari T.A. // ProgMater Sci. 1996. V. 40. P. 333. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(97\)00001-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(97)00001-7)
11. Fuks A., Abrosimova G., Aksenov O., Churyukanova M., Aronin A. // Crystals. 2022. V. 12. P. 1494. <https://doi.org/10.3390/cryst12101494>
12. Talaat A., Zhukova V., Ipatov M., Blanco J.M., Gonzalez-Legarreta L., Hernando B., del Val J.J., González J., Zhukov A. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 17A313. <https://doi.org/10.1063/1.4863484>
13. Corte-León P., Zhukova V., Ipatov M., Blanco J.M., Gonzalez J., Zhukov A. // Intermetallics. 2019. V. 105. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.11.013>
14. Gonzalez A., Zhukova V., Corte-Leon P., Chizhik A., Ipatov M., Blanco J. M., Zhukov A. // Sensors. 2022. V. 22. № 3. P. 1053. <https://doi.org/10.3390/s22031053>
15. Churyukanova M., Kaloshkin S., Shuvaeva E., Mitra A., Panda A.K., Roy R.K., Murugaiyan P., Corte-Leon P., Zhukova V., Zhukov A. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 492. P. 165598. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165598>
16. Zhukov A., Ipatov M., Corte-León P., Gonzalez-Legarreta L., Churyukanova M., Blanco J.M., Gonzalez J., Taskaev S., Hernando B., Zhukova V. // J. Alloys Compd. 2020. V. 814. P. 152225. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152225>
17. Clavaguera N., Pradell T., Jie Z., Clavaguera-Mora M.T. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 453. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00094-1](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00094-1)
18. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Kholstinina N.N. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. P. 445.
19. Chizhik A., Stupakiewicz A., Zhukov A., Maziewski A., Gonzalez J. // IEEE Trans. Magn. 2015. V. 51.

- P. 200234.
<https://doi.org/10.1109/INTMAG.2015.7157157>
20. *Chen D.M., Xing D.W., Qin F.X., Liu J.S., Wang H., Wang X.D., Sun J.F.* // *Phys. Status Solidi. A.* 2013. V. 210. P. 2515.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201329246>
21. *Usov N., Antonov A., Dykhne A., Lagarkov A.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. V. 174. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00130-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00130-3)
22. *Chiriac H., Ovari T.A., Pop G.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. V. 157. P. 227.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(97\)00001-7S0079642597000017](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(97)00001-7S0079642597000017)

Surface Crystallization and Magnetization Reversal Processes in Amorphous Microwires

O. I. Aksenov^{1, *}, A. A. Fuks^{1, 2}, G. E. Abrosimova¹, D. V. Matveev¹, A. S. Aronin¹

¹*Institute of Solid State Physics, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

²*National Research University Higher School of Economics, Moscow, 105066 Russia*

*e-mail: oleg_aksenov@inbox.ru

The bulk-inhomogeneous crystallization of amorphous microwires of composition $\text{Fe}_{73.8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}\text{B}_{9.1}\text{Si}_{13}$ has been studied. An assumption was put forward about the influence of the non-uniform distribution of tensile and compressive stresses in the bulk of microwires on their crystallization. It has been established that at the initial stages of crystallization the crystallization occurs in the near-surface region of a microwire with a thickness of about 2.5 μm . It has been established that the sizes of nanocrystals in the surface region of microwire are about 10 nm. It was found that the formation of an amorphous nanocrystalline layer on the microwire surface leads to an increase in the M_r/M_s ratio (ratio of remanent magnetization to saturation magnetization), which is associated with a decrease in the magnetic anisotropy due to a decrease in the stress level during heat treatment and nanocrystallization. Chemical etching of annealed microwires leads to a significant increase in the M_r/M_s ratio, which is due to an increase in the relative volume of the central domain layer. The results obtained indicate the potential for creating composite amorphous-nanocrystalline structures based on microwires. In the case of microwires of $\text{Fe}_{73.8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3.1}\text{B}_{9.1}\text{Si}_{13}$ composition, the predominant crystallization of the surface layer can increase the effect of the giant magnetic impedance. Such objects may have potential applications in sensorics, in particular, in magnetic field and strain sensors.

Keywords: amorphous microwires, structure, nanocrystallization, stresses, heat treatment, surface crystallization, magnetization reversal process, chemical etching, residual magnetization, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, vibrational magnetometry.

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОБЪЕМНЫХ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

© 2023 г. А. В. Яковлев^а, Д. В. Балыбин^а, В. А. Федоров^а*, Т. Н. Плужникова^а, Д. Ю. Федотов^а, А. А. Шлыкова^а

^аТамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 10.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

В работе исследована коррозионная стойкость аморфных сплавов на основе циркония в жидкости, имитирующей биологическую, а также в водных растворах соляной кислоты (с содержанием HCl 0.1; 0.2; 0.4 моль/л). При изучении действия моделируемой биологической жидкости, образцы подвергали воздействию среды двумя способами. В первом – образец полностью погружали в коррозионную жидкость. Во втором – образец подвергали локальному воздействию капли биологической жидкости, нанесенной на поверхность. Установлено, что длительное воздействие среды, приводит к растворению поверхностного слоя образца, локальное воздействие капель практически не влияет на поверхность. Предварительная имплантация ионов аргона и азота, приводит к снижению действия моделируемой биологической жидкости на образцы. Получены поляризационные кривые для всех исследованных сплавов. На кривых, полученных при измерениях на сплавах в моделируемой биологической жидкости, катодная и анодная ветви имеют стандартный вид. Установлено, что поляризационные кривые для сплавов на основе циркония в водной среде с содержанием HCl 0.1; 0.2; 0.4) зависят от элементного состава сплавов. В образце без меди потенциал коррозии при различных концентрациях HCl меняется незначительно. У образца с содержанием меди 15% потенциал коррозии с ростом концентрации соляной кислоты смещается в катодную область. Поляризационные кривые образца с большим содержанием меди (45%) качественно отличны от кривых остальных образцов. Отмечено, что, как и в образце с 15% меди, с ростом концентрации соляной кислоты потенциал коррозии смещается в отрицательную область. Установлено, что коррозионная стойкость аморфных сплавов на основе циркония в изученных растворах увеличивается в сравнении с кристаллическим, что обусловлено аморфным строением материала электрода, из-за которого осложняется переход металла в ионное состояние.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, аморфный сплав на основе циркония, моделируемая биологическая жидкость, поляризационные кривые, потенциал коррозии, катодная область, концентрация, поверхность, охрупчивание.

DOI: 10.31857/S1028096023090133, EDN: ZMMQTX

ВВЕДЕНИЕ

Объемные металлические стекла (МС) на основе циркония из-за набора превосходных свойств являются предметом многочисленных исследований [1], имеют широкую перспективу для различных отраслей промышленности, а также находят широкое применение в медицине [2]. Одним из этих свойств является низкий модуль упругости равный 70–80 ГПа, что обеспечивает наименьшую разность между модулем упругости имплантата и кости. Кроме того, аморфные сплавы на основе Zr демонстрируют аналогичную или лучшую адгезию и пролиферацию клеток по сравнению с коммерческими биомедицинскими сплавами [3].

Однако объемные МС на основе Zr подвержены точечной коррозии в галогенсодержащих растворах, а также коррозионному растрескиванию под напряжением [4, 5]. В [6] предложен механизм коррозионной усталости циркониевого сплава.

Варьирование элементного состава влияет на свойства объемных аморфных металлических сплавов. В частности, чтобы биоматериал был практичным для использования в организме человека, необходимо избегать токсичных элементов, таких как Ni и Be, которые могут ограничивать использование сплавов с этими составляющими в качестве биоматериалов [7], несмотря на преимущество этих элементов в качестве добавок для повышения коррозионной стойкости [11]. Никель

Таблица 1. Состав образцов

Номер образца	Состав, мас. %
1	Zr 46.0%, Cu 36.8%, Ag 9.2%, Al 8.0%
2	Zr 55%, Co 25%, Al 20%
3	Zr 65%, Al 10%, Ni 10%, Cu 15%
4	Zr 46%, Cu 45%, Al 7%, Ti 2%

вызывает аллергические реакции [8], оказывает антипролиферативное действие на клетки [9], является канцерогеном для организма человека [10].

Для устранения возможной аллергической реакции был разработан ряд безникелевых МС на основе Zr, с хорошей стеклообразующей способностью, биосовместимостью и сохраняющих жизнеспособность клеток [12]. Среди таких сплавов: Zr–Al–Cu [13], Zr–Al–Co–(Cu) [14], Zr–Al–Co–Nb [15], Zr–Al–Co–Ag [16], Zr–Al–Cu–Fe [17], Zr–Al–Cu–Ag [18], Zr–Cu–Pd–Al–Nb [19] и Zr–Al–Cu–Fe–(Ti/Nb) [20]. Высокая коррозионная стойкость сплавов, находящихся под влиянием биологических жидкостей, позволяет предотвратить попадание ионов металлов сплава в организм человека, что делает их использование более безопасным [21].

Для улучшения коррозионных свойств МС на основе Zr исследователями предложен ряд методов, включающих изменение морфологии поверхности посредством микродугового окисления, ионной имплантации или других видов обработки поверхности [22]; уменьшение свободного объема в сплаве [23]; введение второй фазы в аморфную матрицу путем отжига или синтеза *in situ* [24]; добавление элементов с сильными пассивирующими характеристиками [25, 26]. Некоторые из разработанных МС на основе Zr, а именно Zr–Ti–Cu–Fe–Al, Zr–Nb–Cu–Fe–Al и Zr–Co–Al–Ag

[12], демонстрируют превосходную стеклообразующую способность, широкую область переохлажденной жидкости и превосходную стойкость к биокоррозии в смоделированных биологических жидкостях. В рамках указанных проблем, комплексное исследование коррозионных свойств поверхности, массивных МС является актуальным направлением прикладных исследований.

МЕТОДИКА

В настоящей работе исследована коррозионная стойкость аморфных сплавов на основе циркония (табл. 1), полученных методом вакуумной индукционной плавки в условиях левитации. Аморфное состояние сплавов проверяли рентгенографическими методами (рис. 1). Вначале были проведены эксперименты по установлению коррозионной стойкости аморфных сплавов, подверженных влиянию раствора, моделирующего биологическую жидкость. В исследованиях применяли две методики воздействия жидкости, моделирующей биологическую (МБЖ) [27].

По первой методике образцы с размерами $5 \times 5 \times 2$ мм выдерживали в МБЖ в течение нескольких недель. Периодически, с интервалом 1 нед. проводили фрактографические исследования.

По второй методике на поверхность образцов наносили каплю раствора и наблюдали за поверхностью. После высыхания капли наносили в это же место следующую. После каждого высыхания капли и фрактографирования поверхность промывали этиловым спиртом. В экспериментах использовали образцы в исходном состоянии и образцы подверженные ионной (Ag, N₂) обработке. Имплантацию ионов Ag и N₂ осуществляли универсальным источником широкого ионного пучка “Пион”/“Пульсар”, обеспечивающего ионную обработку, как в непрерывном, так и в импульсно-периодическом режимах генерации. Площадь сечения ионного пучка составляла около 100 см². Модификацию поверхности проводили ионно-лучевой обработкой ионами газа с энергией 15 кэВ при флуенсе 3×10^{15} и 8×10^{16} см⁻².

Для сравнения коррозионных свойств массивных металлических стекол на основе циркония с кристаллическим цирконием были проведены потенциометрические исследования в МБЖ, а

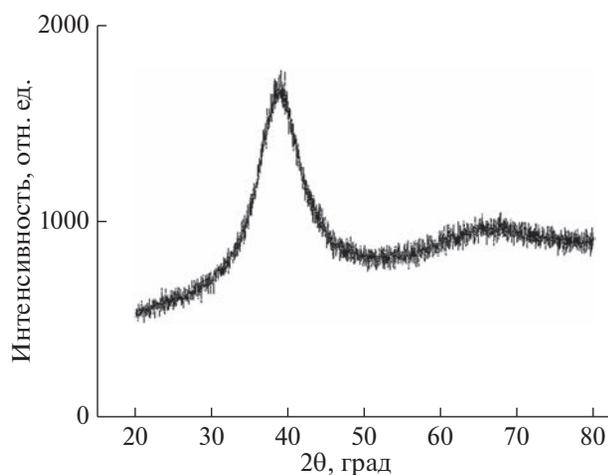


Рис. 1. Рентгенограмма образца 4.

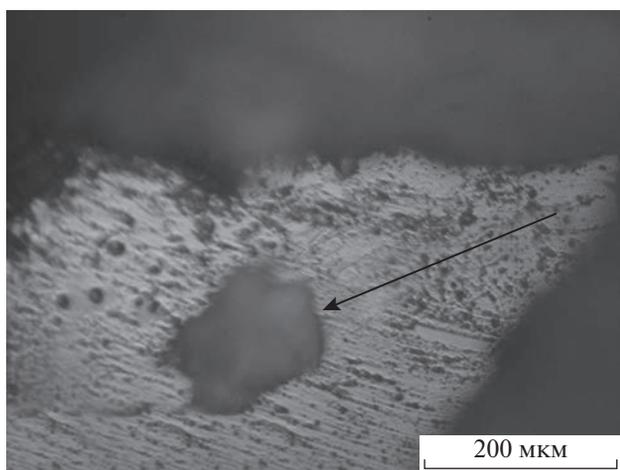


Рис. 2. Питтинговое разрушение поверхности образца после выдержки в течение 1680 ч (отмечено стрелкой).

также для выяснения особенностей действия других агрессивных сред на аморфные циркониевые сплавы в водных растворах соляной кислоты с содержанием HCl 0.1; 0.2; 0.4 моль/л, полученных разбавлением растворов соляной кислоты из фиксаналов до заданной кислотности. Кинетику электрохимических реакций исследовали на электродах из аморфного и кристаллического циркония на образцах 1–4 (табл. 1) в условиях потенциодинамической поляризации (скорость развертки 0.66 мВ/с) на потенциостате Solartron 1255 в отсутствие принудительной деаэрации (воздушная атмосфера) при комнатной температуре; потенциалы пересчитаны по стандартной водородной шкале. Рабочий электрод с видимой площадью 0.15 и 0.49 см² армировали в оправу из эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, зачищали наждачной бумагой с разной зернистостью, обезжиривали пастой оксида магния или ацетоном, промывали бидистиллятом и сушили с помощью фильтровальной бумаги. Использована трехэлектродная электрохимическая ячейка с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами, вспомогательный электрод – гладкая платина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В образцах, обработанных по первой методике в течение 168 ч, наблюдали сглаживание рельефа поверхности. После выдержки в течение 336 ч наблюдали охрупчивание по краям образца. Дальнейшая выдержка в течение 1512 ч привела к охрупчиванию не только по краям образца, но и по поверхности всего образца. Произошло растворение поверхностного слоя, выявлена массовая крупноочаговая питтинговая коррозия (рис. 2), приводящая в дальнейшем к масштабным изме-

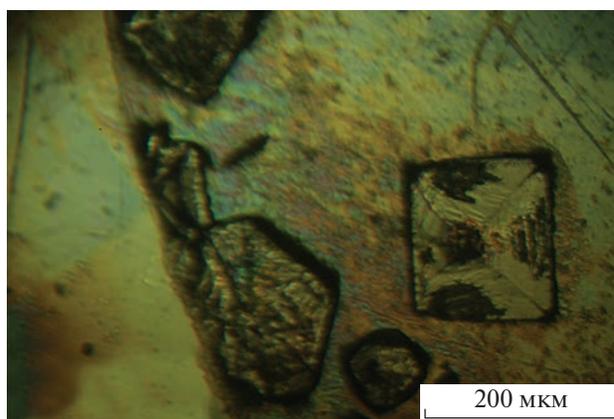


Рис. 3. Новообразования на поверхности образцов после локального воздействия моделируемой биологической жидкости.

нениям. На поверхности сформировался солевой налет, практически не смываемый спиртом. Это приводит к необратимому изменению свойств объемных аморфных металлических сплавов, например, трибологических.

По второй методике исследовали локальное действие биологической жидкости на объемные металлические стекла в исходном состоянии. После воздействия на поверхности появляются кристаллические новообразования (рис. 3), соответствующие по составу солям, содержащимся в жидкости. Промывка образцов в этиловом спирте после высыхания капли приводит практически к полному возвращению поверхности к исходному состоянию.

Далее исследовали образцы, подверженные ионной имплантации. Фрактографические исследования поверхности образцов после имплантации показали наличие отслоений (рис. 4), при котором происходит разрушение поверхности. Такой эффект определяется целой совокупностью процессов, проходящих в поверхностном слое под облучением: внедрение ионов, образование простых дефектов, объединение простых дефектов и внедренных атомов в комплексы, ростом таких комплексов, изменением макроскопических параметров поверхностного слоя и т.д. После ионной имплантации в независимости от режимов на поверхности образцов обнаружено образование некой упорядоченной субзеренной структуры, что, вероятно, может привести к получению материалов с новыми свойствами. Проникновение ионов азота в приповерхностный слой облучаемого материала приводит к увеличению предела текучести, и, как следствие, увеличению микротвердости. Также за счет структурно-фазовой перестройки, происходящей при имплантировании, возможно повышение прочности. Проведенные исследования показали, что после имплан-

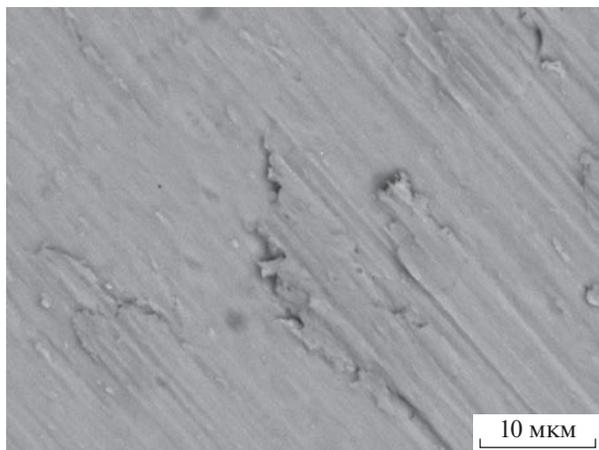


Рис. 4. Отслоение поверхности исследуемого материала после имплантации ионов аргона и азота (отмечено стрелкой).

тации ионов Ag и N₂ морфология поверхности практически не меняется, несмотря на локальные участки с отслоением поверхностного слоя. Анализ элементного состава показал, что имплантация не влияет на среднестатистическое его изменение. На поверхности также образуются кристаллические структуры, соответствующие солям, входящим в состав МБЖ, однако они имеют не явно выраженную геометрическую конфигурацию. Причем у образцов, обработанных пучком ионов с большим флуенсом, это наиболее выражено, т.е. при флуенсе $8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ затруднена кристаллизация. Солевые новообразования наблюдали преимущественно на границе локального воздействия раствора, в центральных областях плотность появления новообразований намного меньше (рис. 5).

Проведены поляризационные измерения на аморфных циркониевых сплавах в МБЖ, которые показали, что катодная и анодная ветви поляризационной кривой имеют стандартный вид для всех сплавов (рис. 6).

Потенциал коррозии составлял -0.17 В , ток коррозии принимал значение $3.78 \times 10^{-4} \text{ А/м}^2$, что представляет собой заниженные величины по сравнению со стандартным потенциалом для процесса ионизации циркония $E_0 = -1.53 \text{ В}$. Тафелевские константы, позволяющие оценить электродный потенциал материала, составляют $b_k = -0.080 \text{ В}$ и $b_a = 0.100 \text{ В}$. В соответствии с уменьшением потенциала коррозии аморфного циркония его коррозионная стойкость существенно возрастает для всех сплавов.

Объяснением данного явления может быть аморфное строение материала электрода, из-за которого осложняется переход металла в ионное состояние (ионизация металла). Таким образом,

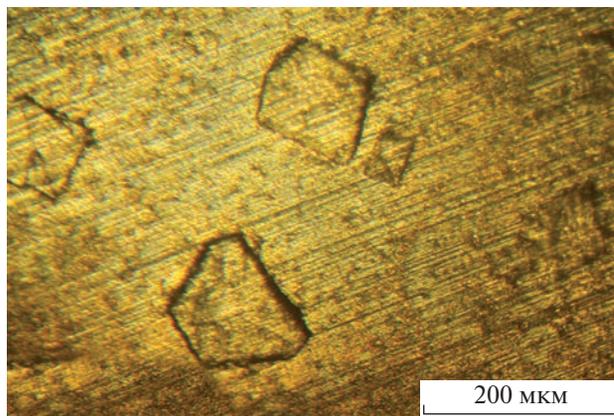


Рис. 5. Новообразования, в центре зоны локального воздействия раствора моделируемой биологической жидкости в образцах, подверженных имплантации ионов аргона и азота.

энергия ионизации существенно возрастает и, как следствие, резко снижается потенциал коррозии электрода аморфного строения по сравнению с кристаллическим цирконием. В этом случае аморфный цирконий имеет потенциал коррозии близкий к значению стандартных электродных потенциалов благородных металлов [28].

Кристаллический цирконий в большинстве водных растворов имеет стационарный потенциал от -0.1 до -0.5 В . Это связано с наличием на поверхности циркония защитной оксидной пленки. В большинстве нейтральных неокисляющих сред при стационарном потенциале цирконий находится в пассивном состоянии, кривая поляризации циркония в растворах сульфатов имеет пассивную область и область перепассивации [29].

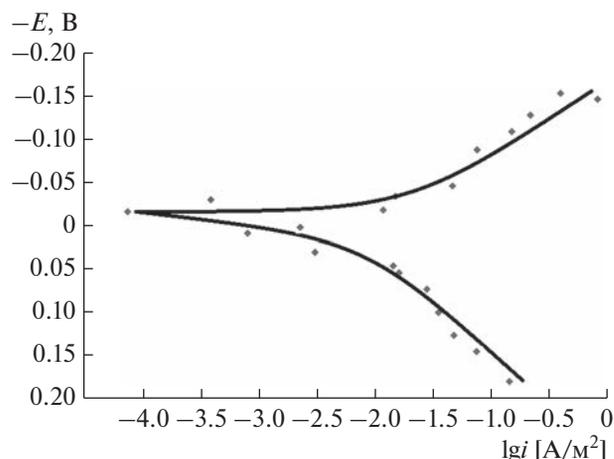


Рис. 6. Поляризационные кривые для образца 1 в моделируемой биологической жидкости в координатах потенциал E — логарифм плотности тока lgi .

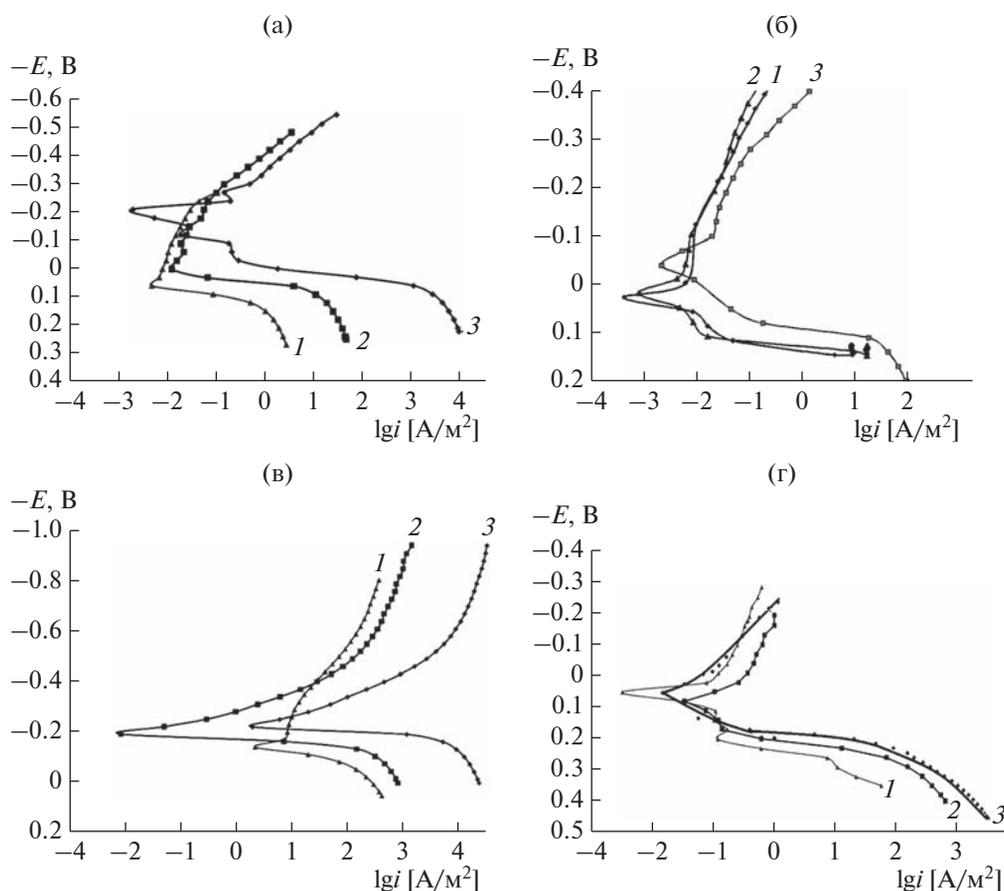


Рис. 7. Поляризационные кривые для образцов 1–4 (а–г соответственно) в среде с концентрацией HCl 0.1 (1), 0.2 (2), 0.4 (3) моль/л в координатах потенциал E – логарифм плотности тока lgi .

Примечательно, что кинетика анодного процесса на цирконии зависит от состояния поверхности. Если непрерывно зачищать в растворе циркониевый электрод, удаляя защитную оксидную пленку, то пассивное состояние сохраняется, а скорость анодного процесса в анодной области возрастает. Таким образом, оксидная пленка – не единственная причина пассивации кристаллического циркония в нейтральных неокисляющих средах. Вместе с тем, на пребывание циркония в пассивном состоянии могут влиять и адсорбционные процессы. Кроме того, исследования осложняются тем, что состав и свойства оксидной пленки на цирконии зависят от состава электролита и различных других факторов, например, облучения.

Далее были получены поляризационные кривые для всех сплавов при воздействии водных растворов соляной кислоты с содержанием HCl 0.1, 0.2, 0.4 моль/л.

На образце 1 в присутствии HCl в водном растворе поляризационные кривые при различной кислотности имеют сходный вид (рис. 7а). Значение b_k составляет около -0.12 В. Тафельская

константа для анодного процесса составляет от 0.05 до 0.07 В и для различных значений кислотности также остается практически неизменным. При содержании HCl 0.1 и 0.2 моль/л различия оказываются несущественными, при 0.4 моль/л – скорости как катодного, так и анодного процессов существенно возрастают за счет увеличения частиц окислителя депольаризатора (H_3O^+), а потенциал коррозии смещается в катодную область, что можно объяснить увеличением концентрации поверхностно-активных хлорид-ионов.

Поляризационные кривые для остальных сплавов на основе циркония представлены на рис. 7б–7г. Для образца 2 (рис. 7б) установлено, что потенциал коррозии при различных концентрациях электролита меняется незначительно. Для образца 3 ход поляризационных кривых имеет следующий вид, представленный на рис. 7в.

Значение тафельской константы катодного процесса составляет от -0.100 до -0.110 В. Для растворов с различной кислотностью величина b_k практически не меняется, что говорит об одном и том же механизме катодного процесса. Тафельская константа для анодного процесса составляет

от 0.05 до 0.07 В и для различных значений кислотности раствора, в который помещен материал, также остается практически неизменной. Анодный процесс существенным образом зависит от концентрации окислителя-деполяризатора, порядок анодной реакции по НС1 составляет 5. Потенциал коррозии с ростом концентрации электролита смещается в катодную область, что в нулевом приближении можно объяснить адсорбцией на границе раздела фаз металл/раствор поверхностно-активных хлорид-ионов, которые встраиваясь в плотную часть двойного электрического слоя приводят к уменьшению адсорбционного потенциала.

Поляризационные кривые для образца 4 несколько отличаются (рис. 7г) от кривых для других образцов. Прежде всего, в катодной области наблюдается переход к предельному току при потенциалах на 0.250 В отрицательнее потенциала коррозии. Тафелевская константа, однако, не меняется и составляет от -0.100 до -0.120 В, следовательно механизм катодного процесса с изменением кислотности среды не меняется. Тафелевская константа анодного процесса составляет 0.03–0.05 В, что ниже, чем в предыдущих случаях. Таким образом, зависимость анодного процесса от кислотности среды с одной стороны повышается, однако, порядок анодной реакции по НС1 составляет 3. Как и в предыдущем случае, с ростом концентрации электролита потенциал коррозии смещается в отрицательную область, что можно объяснить теми же причинами, что и для образца 3. Поскольку окислителем в данных растворах является катион гидроксония H_3O^+ , то значительную роль будет играть не только структура материала электрода, но и качественный состав. В образце 4 повышенное содержание циркония и меди (табл. 1) должно смещать потенциал электрода в положительную область, однако, рост концентрации ионов гидроксония приводит к обратному эффекту (рис. 7), что можно объяснить адсорбцией поверхностно-активных ионов хлора на поверхности электрода, точнее встраивание анионов в плотную часть двойного электрического слоя, что вызывает смещение потенциала электрода в отрицательную область при повышении концентрации НС1. Аналогичная зависимость наблюдается и для образца 3 в тех же растворах, в котором также значительную часть материала составляют электроположительные металлы (табл. 1). С ростом концентрации НС1 наблюдается смещение потенциала коррозии в катодную область.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, локальное воздействие коррозионной среды, моделирующей биологическую, практически не влияет на свойства поверхности образцов, аморфных сплавов на основе цирко-

ния. Длительная выдержка в моделируемой биологической жидкости приводит к коррозионному растрескиванию, растворению поверхностного слоя, питтинговой коррозии. Это связано с воздействием жидкости на дефекты, присутствующие в образцах. Предварительная ионная имплантация ионов аргона и азота незначительно снижает действие биологической жидкости на образцы в случае локального воздействия.

Для аморфных сплавов на основе циркония сохраняется пассивное состояние в изученных кислотных и нейтральных растворах. Можно также утверждать, что увеличивается их коррозионная стойкость. Это позволяет применять такие сплавы в реальных условиях без каких-либо дополнительных мер по их защите, например, легирования, ингибирования, предварительной подготовки материала и т.д. Объяснением возрастания коррозионной стойкости аморфного циркония является аморфное строение материала, из-за которого осложняется переход металла в ионное состояние (ионизация металла). Необходимо отметить, что аморфные материалы являются более склонными к взаимодействию с поверхностно-активными веществами, что объясняется наличием большего количества активных центров, приходящегося на единицу условной поверхности, что способствует созданию пассивирующей пленки на поверхности исследуемых сплавов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-42-680001 p_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suryanarayana C., Inoue A.* Bulk Metallic Glasses. Boca Raton. CRC Pres. 2017. 542 p.
<https://www.doi.org/10.1201/9781315153483>
2. *Li H.F., Zheng Y.F.* // Acta Biomaterialia. 2016. V. 36. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2016.03.047>
3. *Hua N., Huang L., Chen W., He W., Zhang T.* // Mater. Sci. Eng. 2014. V. 44. P. 400.
<https://www.doi.org/10.1016/j.msec.2014.08.049>
4. *Geissler D., Uhlemann M., and Gebert A.* // Corrosion Sci. 2019. V. 159. P. 108057.
<https://www.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.06.012>
5. *Gostin P.F., Eigel D., Grell D., Uhlemann M., Kerscher E., Eckert J., Gebert A.* // Metals. 2015. V. 5. P. 1262.
<https://www.doi.org/10.3390/met5031262>
6. *Grell D., Wilkin Y., Gostin P., Gebert A., Kerscher E.* // Frontiers in Materials. 2017. V. 3. P. 1.
<https://www.doi.org/10.3389/fmats.2016.00060>
7. *Wataha J., Lockwood P., Schedle A.* // J. Biomed. Mater. Res. 2000. V. 52. P. 360.
[https://www.doi.org/10.1002/1097-4636\(200011\)52:2<360::aid-jbm16>3.0.co;2-b](https://www.doi.org/10.1002/1097-4636(200011)52:2<360::aid-jbm16>3.0.co;2-b)
8. *Sunderman F.* // Fed. Proc. 1978. V. 37. P. 40.
9. *Liu L., Qiu C., Chen Q., Zhang S.* // J. Alloy. Comp. 2006. V. 425. P. 268.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2006.01.048>

10. *Hiromoto S., Tsai A., Sumita M., Hanawa T.* // *Corros. Sci.* 2000. V. 42. P. 2193.
[https://www.doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00056-1](https://www.doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00056-1)
11. *Li Y., Zhang W., Dong C., Qiang J., Fukuhara M., Makino A., Inoue A.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. V. 528. P. 8551.
<https://www.doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.077>
12. *Zberg B., Uggowitz P., Lofer J.* // *Nat. Mater.* 2009. V. 8. P. 887.
<https://www.doi.org/10.1038/nmat2542>
13. *Raju V., Kühn U., Wol U., Schneider F., Eckert J., Reiche R., Gebert A.* // *Mater. Lett.* 2002. V. 57. P. 173.
14. *Qin C., Asami K., Zhang T., Zhang W., Inoue A.* // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. P. 749.
15. *Pang S., Zhang T., Asami K., Inoue A.* // *J. Mater. Res.* 2003. V. 18. P. 1652.
<https://www.doi.org/10.1557/JMR.2003.0227>
16. *Inoue T., Zhang J., Saida M., Matsushita M., Sakurai T.* // *Mater. Trans. JIM.* 1999. V. 40. P. 1181.
<https://www.doi.org/10.2320/matertrans1989.40.1181>
17. *Liu L., Chan K., Pang G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 2788.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1801677>
18. *Liu Y., Wang Y.-M., Pang H.-F., Zhao Q., Liu L.* // *Acta Biomaterialia.* 2013. V. 9. P. 7043.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.02.019>
19. *Huang H.-H., Huang H.-M., Lin M.-C., Zhang W., Sun Y.-S., Kai W.* // *J. Alloy. Comp.* 2014. V. 615. P. S660.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.01.098>
20. *Huang H.H., Sun Y.S., Wu C.P., Liu C.F., Liaw P.K., Kai W.* // *J. Int.* 2012. V. 30. P. 139.
<https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.015>
21. *Liu L., Liu Z., Chan K., Luo H., Cai Q., Zhang S.* // *Scr. Mater.* 2008. V. 58. P. 231.
<https://www.doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2007.09.040>
22. *Jiang Q., Qin C., Amiya K., Nagata S., Inoue A., Zheng R., Cheng G., Nie X., Jiang J.* // *Intermetallics.* 2008. V. 16. P. 225.
<https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2007.09.009>
23. *Schroeder V., Ritchie R.* // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 1785.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.006>
24. *Kawashima A., Kurishita H., Kimura H., Inoue A.* // *Mater. Trans.* 2007. V. 48. P. 1969.
<https://www.doi.org/10.2320/matertrans.mrp2007085>
25. *Kawashima A., Yokoyama Y., Inoue A.* // *Corros. Sci.* 2010. V. 52. P. 2950.
<https://www.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.007>
26. *Yokoyama Y., Fujita K., Yavari A., Inoue A.* // *Philos. Mag. Lett.* 2009. V. 89. P. 322.
<https://www.doi.org/10.1080/09500830902873575>
27. *Иванов М.Б., Ерубавев Е.А., Кузьменко И.Н., Колобов Ю.П.* // *Научные ведомости. Серия: Математика. Физика.* 2013. № 26(169). Вып. 33. С. 152.
28. *Улиг Г.Г., Реву Р.У.* *Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику.* Л.: Химия, 1989. 456 с.
29. *Флорианович Г.М., Ларченко Е.А.* // *Электрохимия.* 1995. Т. 31. № 11. С. 1227.

Investigation of the Corrosion Properties of Bulk Amorphous Metal Alloys Based on Zirconium

A. V. Yakovlev¹, D. V. Balybin¹, V. A. Fedorov^{1,*}, T. N. Pluzhnikova¹, D. Yu. Fedotov¹, A. A. Shlykova¹

¹Tambov State University named G.R. Derzhavin, Tambov, 392000 Russia

*e-mail: fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

Corrosion resistance of zirconium-based amorphous alloys in simulating a biological fluid, as well as in aqueous solutions of hydrochloric acid (with HCl concentration 0.1, 0.2, 0.4 mol/L) was studied in this work. When studying the effect of simulating a biological fluid, the samples were exposed to the environment in two ways. In the first case, the sample was completely immersed in a corrosive liquid. In the second case, the sample was subjected to local action of a drop of biological fluid deposited on the surface. It has been established that prolonged exposure to the medium leads to the dissolution of the surface layer of the sample, while the local impact of drops practically does not affect the surface. Preliminary ion implantation of argon and nitrogen ions leads to a decrease in the effect of the biological fluid on the samples. Polarization curves are obtained for all investigated alloys. On the curves obtained during measurements on alloys in simulating a biological fluid, the cathode and anode branches have a standard form. It has been established that the polarization curves for zirconium-based alloys in an aqueous solutions (with HCl concentration 0.1, 0.2, 0.4 mol/l) depend on the elemental composition of the alloys. It has been established that in a sample without copper, the corrosion potential at different concentrations of HCl changes insignificantly. For a sample with a copper content of 15%, the corrosion potential shifts to the cathodic region with an increase in the concentration of hydrochloric acid. The polarization curves of the sample with a higher copper content of 45% are qualitatively different from the curves of the other samples. It is noted that, as in the previous sample, with an increase in the concentration of hydrochloric acid, the corrosion potential shifts to the negative region. It has been established that the corrosion resistance of amorphous alloys based on zirconium, which is the basis of the alloys under study, in the studied solutions increases in comparison with the crystalline one, which is due to the amorphous structure of the electrode material, which complicates the transition of the metal to the ionic state.

Keywords: corrosion resistance, zirconium-based amorphous alloy, simulating a biological fluid, polarization curves, corrosion potential, cathode region, concentration, surface, embrittlement.

УДК 538.975

МНОГОСЛОЙНОЕ ПОКРЫТИЕ ZrO_2/Cr ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ

© 2023 г. Д. В. Сиделев^а, *, С. Е. Ручкин^а, М. С. Сыртанов^а,
А. В. Пирожков^а, П. Н. Максимов^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: sidelevdv@tpu.ru

Поступила в редакцию 18.12.2022 г.

После доработки 12.02.2023 г.

Принята к публикации 12.02.2023 г.

Методом магнетронного распыления выполнено осаждение покрытий из хрома с многослойным барьерным слоем из чередующихся ZrO_2 и Cr с толщиной индивидуальных слоев 50 и 250 нм на подложки из циркониевого сплава Э110. Проведено изучение защитных свойств многослойного покрытия ZrO_2/Cr для циркониевого сплава Э110 в условиях высокотемпературного окисления на воздухе при температуре 1100°C в течение 10, 20, 30 и 40 мин. При длительных испытаниях на окисление обнаружена меньшая скорость изменения привеса образцов с ZrO_2/Cr покрытиями по отношению к образцам с Cr покрытием. Методом дифракции синхротронного излучения выполнено *in situ* исследование образцов при их линейном нагреве (50°C/мин) в диапазоне температур 25–1250°C и с последующей изотермической выдержкой в течении 20 мин в вакууме при давлении 10^{-3} Па. Установлено замедление взаимной диффузии Cr–Zr на границе раздела защитного покрытия с многослойным барьерным слоем из чередующихся слоями ZrO_2 и Cr и циркониевого сплава. Это приводит к сохранению большего объемного содержания фазы α -Cr в покрытиях и, как результат, увеличению длительности защитного состояния циркониевого сплава Э110 в условиях атмосферного окисления.

Ключевые слова: высокотемпературное окисление, циркониевые сплавы, магнетронное распыление, многослойные покрытия, рентгенофазовый анализ, *in situ* дифракция, синхротронное излучение.

DOI: 10.31857/S1028096023090108, EDN: ZMECNV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучают большое количество материалов в качестве защитных покрытий на циркониевых оболочках тепловыделяющих элементов ядерных энергетических реакторов для повышения их стойкости к окислению в нормальных условиях эксплуатации (~360°C, 18.6 МПа) и при проектных авариях (до 1200°C) [1]. Недавно опубликованные данные [2–6] продемонстрировали, что циркониевые сплавы могут быть эффективно защищены от высокотемпературного окисления в течение продолжительного времени при магнетронном нанесении хромового покрытия на их внешнюю поверхность. Однако при окислении, когда температура поверхности оболочки достигает 900°C и выше, значительно возрастает коэффициент диффузии Cr в β -Zr, что приводит к заметному уменьшению толщины хромового покрытия и, соответственно, сокращает длительность защитного поведения циркониевой

оболочки. Наиболее важно то, что в этом случае формируется эвтектический слой Zr–Cr с температурой плавления ~1332°C [7–9] и при повышении температуры окисления возможно оплавление поверхности оболочки тепловыделяющего элемента, вызывающее в дальнейшем ускоренное окисление. Для решения описанной выше проблемы необходимо использовать барьерный слой для покрытия из Cr, предотвращающий взаимную диффузию Cr–Zr. Перспективным для этого может быть диоксид циркония (ZrO_2) [10–12], т.к. этот материал имеет схожий коэффициент температурного расширения с Cr и Zr, высокую температуру плавления и достаточную адгезионную прочность к циркониевому сплаву. Однако керамические материалы не стойки к термоудару (высоким скоростям нагрева). Поэтому следует использовать иной подход для формирования барьерного слоя, когда он будет состоять из чередующихся твердых и мягких слоев, например, из

Таблица 1. Параметры осаждения покрытий: N – количество слоев; h – толщина слоя ZrO_2 и Cr; t – время напыления; h_{Cr} – толщина внешнего слоя Cr; Q – плотность мощности разряда

	Слой ZrO_2 и Cr		Внешний слой Cr	t , мин	Q , Вт/см ²	
	N	h , нм	h_{Cr} , мкм		Cr	Zr
$ZrO_2/Cr-50$	40	50	1	370	39	25
$ZrO_2/Cr-250$	8	250				

слоев ZrO_2 и Cr. Пример использования такой системы для повышения трещиностойкости многослойного покрытия был продемонстрирован ранее в работах [13–15], увеличение стойкости к окислению и образованию трещин в случае использования многослойных барьерных покрытий также показано для системы CrN/Cr [16, 17]. Таким образом, цель настоящей работы – изучение стойкости циркониевого сплава Э110 с защитным многослойным покрытием ZrO_2/Cr к высокотемпературному окислению на воздухе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Покрытия были получены в вакуумной ионно-плазменной установке, оснащенной мультикакатодной магнетронной распылительной системой и ионным источником. Детальное описание установки представлено в нашей предыдущей работе [18]. В качестве подложек использовали пластины из циркониевого сплава Э110 (0.9–1.1 мас. % Nb, 0.06–0.10 мас. % O, Zr – остальное) размерами $15 \times 15 \times 2$ и $10 \times 10 \times 0.5$ мм, также использовали подложки из полированного Si(110). Подложки из сплава Э110 шлифовали и полировали с применением SiC бумаги различной зернистости (P600 → P2500), далее промывали в дистиллированной воде и кипятили в спирте, сушка образцов происходила осушенным сжатым воздухом. Перед нанесением покрытий производили травление поверхности подложек пучком ионов Ar^+ при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 2.5 кВ, ток ионов 45 мА, давление Ar 0.15 Па.

Для получения покрытий была использована мультикакатодная магнетронная распылительная система с тремя катодами из Cr (чистотой 99.95%, диаметром 90 мм) и двумя катодами из Zr (чистотой 99.95%, диаметром 90 мм). В настоящей работе было получено два типа покрытий: многослойные покрытия с барьерным слоем ZrO_2/Cr с толщиной индивидуальных слоев 50 (далее $ZrO_2/Cr-50$) и 250 нм (далее $ZrO_2/Cr-250$), параметры их осаждения представлены в табл. 1. Для сравнения использовано однослойное покрытие из Cr, полученное в работе [18].

Атмосферная печь ATS 3210 (Applied Test Systems Inc.) использована для высокотемператур-

ного окисления. В качестве держателей образцов применяли трубки из оксида алюминия. Начальная температура испытаний составляла 500°C, далее образцы нагревали до температуры 1100°C со скоростью ~20–25°C/мин, затем изотермически выдерживали в течение 10, 20, 30 и 40 мин. После этого камеру печи открывали и образцы охлаждали естественным образом до комнатной температуры (~20–25°C/мин). Температурные профили испытаний показаны в работе [18]. Привес образцов определяли с помощью аналитических весов Sartorius CP124S с точностью не менее 10^{-4} г.

Толщина и морфология полученных покрытий на подложках из Si(110) определена с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Tescan Vega 3. Распределение элементов в образцах по глубине исследовали методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES) с использованием HORIBA Scientific GD-Profilier 2. Фазовый состав образцов до и после окисления изучали методом рентгеновской дифракции с помощью Shimadzu XRD-7000S в конфигурации Брэгга–Брентано с использованием излучения $CuK_{\alpha 1}$ при 40 кВ и 30 мА. Интерпретацию проводили с использованием ICDD PDF-4+ (версия базы 2022 г.).

Для изучения диффузионного поведения материалов циркониевого сплава Э110 с защитными покрытиями были проведены дифракционные измерения *in situ* при линейном нагреве (50°C/мин) в диапазоне температур 25–1250°C и с последующей изотермической выдержкой в течение 20 мин в вакууме при давлении 10^{-3} Па. Регистрацию дифракционных спектров проводили каждые 50°C. *In situ* дифракционные измерения были проведены с использованием синхротронного излучения на станции “Прецизионная дифрактометрия II” Сибирского центра синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поперечного сечения покрытий на подложке из Si(110) и профили распределения Cr, Zr и O по глубине распыления в покрытиях, полученных на циркониевом сплаве Э110. Покрытия имеют плотную и столбчатую морфологию. Толщина

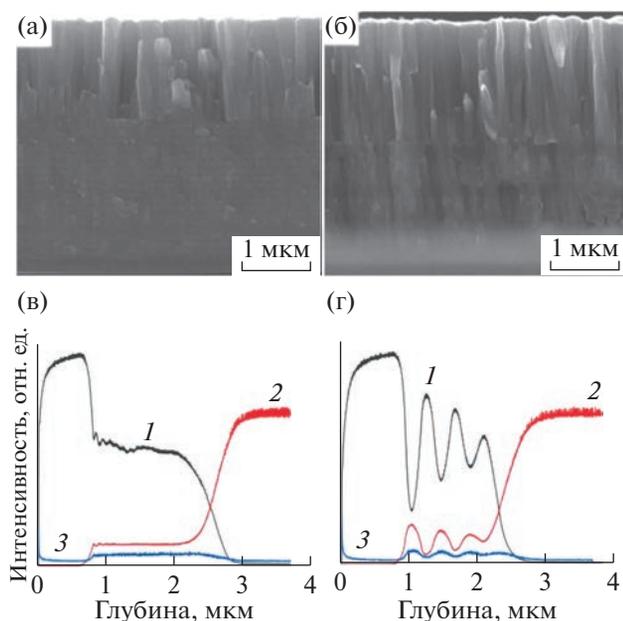


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечного сечения покрытий на подложках из Si(110) и профили распределения Cr (1), Zr (2) и O (3) по глубине распыления покрытий $ZrO_2/Cr-50$ (а, в) и $ZrO_2/Cr-250$ (б, г) на подложке из сплава Э110.

обоих покрытий однородна по сечению и составляет 2.9 ± 0.1 мкм. По полученным спектрам наглядно видна структура покрытий, представляющая собой внешний слой Cr толщиной не менее 1 мкм и многослойный барьер из чередующихся слоев ZrO_2 и Cr. Для покрытия $ZrO_2/Cr-250$ зафиксировано 8 слоев ZrO_2 и Cr, для $ZrO_2/Cr-50$ – слой ZrO_2 и Cr с толщиной ~ 50 нм.

Для первоначальной оценки защитных свойств осаждаемых покрытий выполнен расчет привеса образцов после их окисления (рис. 2). Для расчетов использована методика, представленная ранее в работе [18]. Согласно рис. 2, любое из покрытий значительно повышает стойкость сплава Э110 к окислению. Разница в привесе образцов без покрытий и с покрытиями значительна. Важно отметить, что в начале испытаний привес образцов с покрытиями из Cr и из ZrO_2/Cr увеличивается идентично, а после окисления в течение 25 мин образец с Cr покрытием демонстрирует более высокую скорость изменения привеса по отношению к образцам с ZrO_2/Cr покрытиями.

Для анализа различного поведения образцов с Cr и ZrO_2/Cr покрытиями были рассчитаны данные фазового состава образца с покрытием $ZrO_2/Cr-250$ в зависимости от времени изотермической выдержки на воздухе (рис. 3). Установлено, что содержание фазы α -Cr значительно уменьшается с 37 до 3 мас. % для образца с покрытием $ZrO_2/Cr-250$ при испытаниях на окисление с изо-

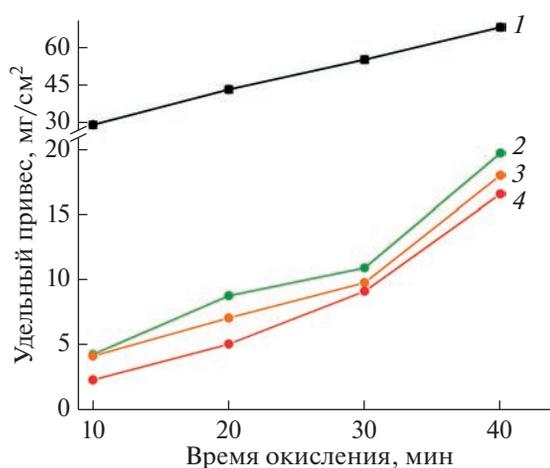


Рис. 2. Привес образцов из сплава Э110 без покрытия (1) [18], с однослойным Cr (2) [18] и многослойными покрытиями $ZrO_2/Cr-50$ (3) и $ZrO_2/Cr-250$ (4) после окисления на воздухе.

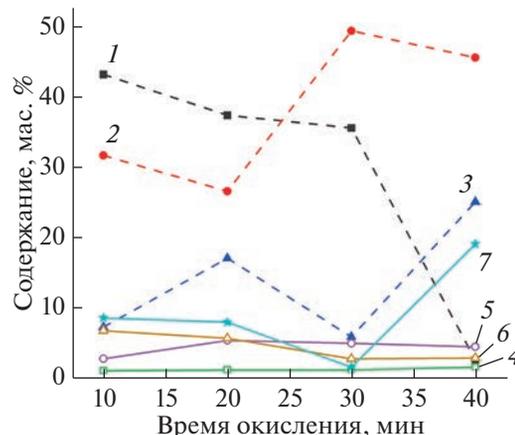


Рис. 3. Фазовый состав образца с покрытием $ZrO_2/Cr-250$ в зависимости от времени окисления: 1 – Cr; 2 – Cr_2O_3 ; 3 – моноклинная фаза ZrO_2 ; 4 – тетрагональная фаза ZrO_2 ; 5 – ZrN; 6 – Zr; 7 – Cr_2N .

термической выдержкой 30 и 40 мин. Для образца из сплава с Cr покрытием уменьшение объемного содержания фазы α -Cr с 72 до 30 мас. % было обнаружено в промежуток времени испытания от 20 до 30 мин [18].

На рис. 4 представлены данные *in situ* дифракции образцов с покрытиями $ZrO_2/Cr-50$ и $ZrO_2/Cr-250$ при выдержке в течение 20 мин при температуре 1250°C. Оба образца циркониевого сплава содержат фазы: α -Zr(O), стабилизированную кислородом; β -Zr и оксида хрома Cr_2O_3 . Известно [19], что кислород является стабилизатором α -фазы циркония, предел растворимости которого составляет до ~ 30 ат. %. Образование фазы α -Zr(O) обусловлено диффузией кислорода из покрытий

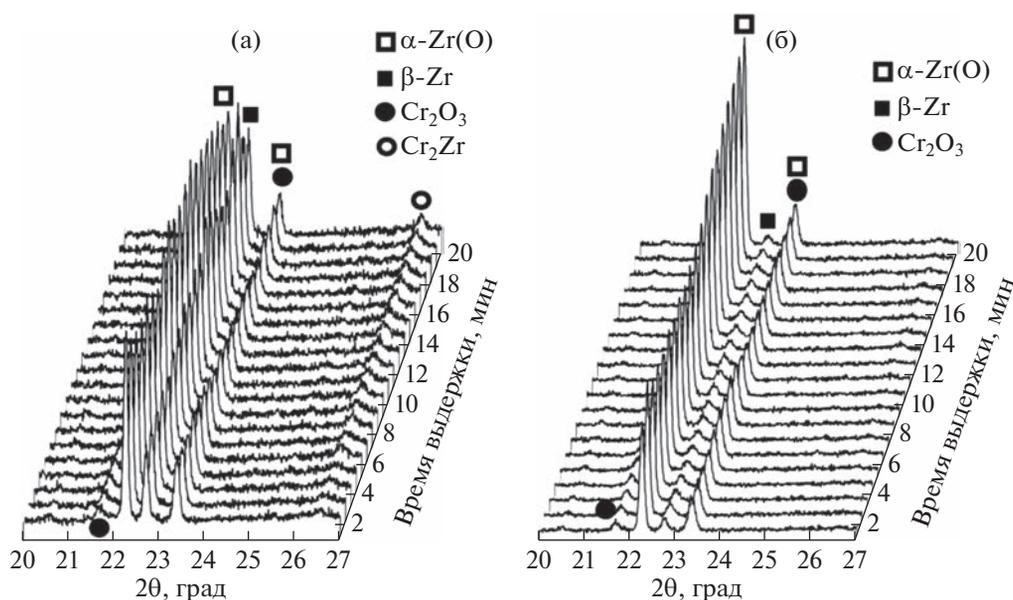


Рис. 4. *In situ* дифракционные спектры образцов с многослойными покрытиями $ZrO_2/Cr-50$ (а) и $ZrO_2/Cr-250$ (б) в процессе изотермической выдержки при $1250^\circ C$ в течение 20 мин.

ZrO_2 внутрь циркониевого сплава. Присутствие фазы $\beta-Zr$ в образцах объясняется $\alpha \rightarrow \beta$ фазовым переходом, типичным для циркония и его сплавов в области температуры $862^\circ C$. Формирование фазы Cr_2O_3 вызвано окислением поверхности образцов в экспериментальной камере ввиду присутствия остаточного кислорода. Для образца с многослойным покрытием $ZrO_2/Cr-50$ при выдержке в течение первых минут изотермической стадии при $1250^\circ C$ зарегистрировано образование интерметаллической фазы Cr_2Zr (рис. 4а). Формирование данной интерметаллической фазы связано с процессом взаимной диффузии хрома и циркония при высокой температуре. Аналогичный результат был ранее описан в работах [3, 8, 20] для образца циркониевого сплава с однослойным Cr покрытием. Таким образом, уменьшение толщины остаточного слоя хрома на поверхности циркониевого сплава при испытаниях на окисление ввиду взаимной диффузии Cr и Zr приводит к снижению длительности защитного поведения образцов с одиночным хромовым и многослойным $ZrO_2/Cr-50$ покрытиями в условиях высокотемпературного окисления.

В случае испытания образца с многослойным покрытием $ZrO_2/Cr-250$ образование фазы Cr_2Zr не наблюдали на всем временном промежутке при линейном нагреве до $1250^\circ C$ и при последующей изотермической выдержке в течение 20 мин (рис. 4б). Это указывает на то, что толщина ZrO_2 слоя (250 нм) достаточна для замедления взаимной диффузии хрома и циркония при данных условиях испытаний. В свою очередь, замедление

$Cr-Zr$ диффузии приводит к сохранению большей толщины остаточного слоя Cr в процессе окисления образцов с $ZrO_2/Cr-250$ покрытием и, таким образом, обеспечивает большую длительность защитного поведения циркониевого сплава с таким покрытием при рассмотренных в работе условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показана возможность применения многослойного барьера из чередующихся слоев ZrO_2 и Cr для подавления взаимной диффузии Cr и Zr применительно к защите циркониевого сплава Э110 от высокотемпературного окисления. Методом *in situ* дифракции установлено замедление диффузии Cr и Zr при линейном нагреве до $1250^\circ C$ и с последующей изотермической выдержкой в течение 20 мин для образца из циркониевого сплава Э110 с многослойным покрытием $ZrO_2/Cr-250$. Замедление $Cr-Zr$ диффузии приводит к сохранению большей толщины защитного слоя Cr на поверхности образца, что подтверждено расчетами содержания фазы $\alpha-Cr$ методом рентгеновской дифракции образцов после их атмосферного окисления в течение 10, 20, 30 и 40 мин при температуре $1100^\circ C$. За счет этого применение многослойного барьера ZrO_2/Cr позволяет увеличить длительность защитного поведения циркониевого сплава Э110 в условиях высокотемпературного окисления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации “Росатом” в рамках научного проекта 20-21-00037. В работе использовались оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе “Комплекс ВЭПП-3” в ИЯФ СО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brachet J.C., Rouesne E., Guilbert T. et al. // Corrosion Sci.* 2020. V. 167. P. 108537. <https://www.doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108537>
2. *Krejci J., Kabatova J., Manoch F. et al. // Nucl. Engineer. Technol.* 2020. V. 52. Iss. 3. P. 597. <https://www.doi.org/10.1016/j.net.2019.08.015>
3. *Park J.H., Kim H.-G., Park J. et al. // Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 280. P. 256. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.022>
4. *Chen H., Wang X., Zhang R. // Coatings.* 2020. V. 10. № 9. P. 808. <https://www.doi.org/10.3390/coatings100908085>
5. *Tang C., Stueber M., Seifert H.J., Steinbrueck M. // Corrosion Rev.* 2017. V. 35. P. 141. <https://www.doi.org/10.1515/corrrev-2017-0010>
6. *Isaev R.Sh., Safonov D.A., Dzhumaev P.S., Korenevskiy E.L. // Tsvetnye Metally.* 2022. V. 10. P. 27. <https://www.doi.org/10.17580/tsm.2022.10.04>
7. *Yang J., Stegmaier U., Tang C. et al. // J. Nucl. Mater.* 2021. V. 547. P. 152806. <https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152806>
8. *Wang Y., Zhou W., Wen Q. et al. // Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 344. P. 141. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.016>
9. *Brachet J.C., Idarraga-Trujillo I., Le Flem M. et al. // J. Nucl. Mater.* 2019. V. 517. P. 268. <https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.02.018>
10. *Xu C., Wang X., Zhou Q. et al. // Mater. Character.* 2023. V. 197. № 112701, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112701>
11. *Wang X., Liao Y., Xu Ch. et al. // J. Al. Comp.* 2021. V. 883. P. 160798. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160798>
12. *Wang X., Guan H., Liao Y. et al. // Corros. Sci.* 2021. V. 187. P. 109494. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109494>
13. *Musil J. // RSC Advances.* 2015. Iss. 74. P. 60482. <https://www.doi.org/10.1039/C5RA09586G>
14. *Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin V.N. et al. // J. Nucl. Mater.* 2015. V. 465. P. 400. <https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.016>
15. *Meng C., Yang L., Wu Y. et al. // J. Nucl. Mater.* 2019. V. 515. P. 354. <https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.006>
16. *Sidelev D.V., Ruchkin S.E., Syrtanov M.S. et al. // Surf. Coat. Technol.* 2022. V. 433. P. 128131. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128131>
17. *Xiang Y., Liu Ch., Li Zh. et al. // Surf. Coat. Technol.* 2022. V. 429. P. 127947. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127947>
18. *Sidelev D.V., Syrtanov M.S., Ruchkin S.E. et al. // Coatings.* 2021. V. 11. № 2. P. 227. <https://www.doi.org/10.3390/coatings11020227>
19. *Pechin W.H., Williams D.E., Larsen W.L. // ASM Trans.* 1964. V. 57. P. 464.
20. *Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Pushilina N.S. et al. // Corrosion Sci.* 2022. V. 203. P. 110359. <https://www.doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110359>

Multilayer ZrO₂/Cr Coating for Protection of E110 Zirconium Alloy from High-Temperature Oxidation

D. V. Sidelev^{1, *}, S. E. Ruchkin¹, M. S. Syrtanov¹, A. V. Pirozhkov¹, P. N. Maximov¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: sidelevdv@tpu.ru

Cr coatings with multilayer barrier composed of alternating ZrO₂ and Cr layers with an individual thickness of each layer of 50 and 250 nm were prepared onto substrates made from zirconium E110 alloy using magnetron sputtering. The protective multilayer ZrO₂/Cr coating on zirconium E110 alloy were studied under high-temperature oxidation in air at a temperature of 1100°C for 10, 20, 30 and 40 min. The lower rate of change in weight gain of samples having ZrO₂/Cr barriers was found in comparison with samples coated by chromium during long-term oxidation tests. Diffraction measurements of samples were done under linear heating (50°C/min) in a range of temperature of 25–1250°C and next isothermal treatment for 20 min under high vacuum (10⁻³ Pa) using the *in situ* diffraction. It was found that the mutual diffusion of Cr-Zr at the interface between the protective coating having the multilayer barrier composed of alternating ZrO₂ and Cr layers and zirconium alloy can be slowed down. This results in the retention of high content of α-Cr phase in the coating and, as a result, in the increase of the duration of the protective state of E110 alloy under the high-temperature oxidation in air.

Keywords: high-temperature oxidation, zirconium alloys, magnetron sputtering, multilayer coatings, ZrO₂ and Cr coatings, X-ray diffraction, in situ diffraction, synchrotron radiation.

УДК 548.4:539.214

МЕХАНИЗМ ТВЕРДОРАСТВОРНОГО УПРОЧНЕНИЯ: КВАЗИЛОКАЛИЗАЦИЯ ДИСЛОКАЦИОННЫХ КИНКОВ

© 2023 г. Б. В. Петухов*

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, 119333 Россия*

**e-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Чувствительность механических свойств материалов к нарушениям трансляционной инвариантности кристаллической решетки создает возможность манипулировать этими свойствами в желаемом направлении посредством легирования или создания твердых растворов. В работе теоретически изучены механизмы такого манипулирования применительно к материалам, в которых подвижность дислокаций контролируется в основном потенциальным рельефом кристаллической решетки – так называемым рельефом Пайерлса. Вследствие концентрации легирующих атомов в дислокационных ядрах, играющих роль ловушек для этих атомов, динамические свойства дислокаций изменяются, что приводит и к модификации макроскопических механических свойств материала. Теория влияния легирования на кинковый механизм преодоления барьеров Пайерлса построена с учетом неупорядоченности содержания атомов раствора в дислокационных ядрах. При этом непосредственное описание кинетики характерных для кинков элементарных процессов заменено статистическим описанием. Рассмотрено разнонаправленное воздействие флуктуаций распределения атомов раствора, повышающих частоту образования пар кинков, но тормозящих распространение кинков вдоль дислокационных линий. Торможение кинков может приводить к аномальному характеру их подвижности, называемому квазилокализацией. Найдены условия преобладания ускоряющего или тормозящего фактора, соответствующих в макроскопическом плане упрочнению или разупрочнению материала.

Ключевые слова: динамика дислокаций, кинковый механизм пластичности, неупорядоченная подсистема растворенных атомов, спектр энергий активации пар кинков, квазилокализация.

DOI: 10.31857/S102809602309008X, **EDN:** ZMOUQ

ВВЕДЕНИЕ

Пластичность металлов с объемно-центрированной кубической структурой чрезвычайно чувствительна к легированию даже в малых концентрациях от нескольких единиц до сотен легирующих атомов на миллион собственных атомов [1–15]. Это связано с тем, что движение дислокаций сопровождается увлечением растворенных в кристалле легирующих атомов, поскольку те находят себе в дислокационном ядре энергетически выгодные позиции. В результате в дислокационном ядре собирается избыточная концентрация атомов твердого раствора, на несколько порядков превосходящая среднюю объемную их концентрацию. Это приводит к существенной модификации динамических характеристик дислокаций и пластического течения материала в целом. Как правило, собранные в ядрах легирующие атомы тормозят движение дислокаций, что приводит к упрочнению материала – так называемому ди-

намическому деформационному старению. Понятное качественно, количественно это явление мало изучено. Развитие теории влияния избыточного содержания атомов раствора в дислокационных ядрах на динамические свойства дислокаций являлось целью настоящей работы.

Как известно [16–26], в материалах с высоким потенциальным рельефом кристаллической решетки, превосходящим другие барьеры для движения дислокаций, имеет место пайерлсовский механизм пластичности, при котором дислокации движутся посредством термофлуктуационного образования и распространения пар кинков. При не слишком больших концентрациях твердого раствора кинковый механизм движения дислокаций, хотя и в модифицированном виде, сохраняется. В большинстве работ, посвященных пайерлсовскому механизму пластической деформации, рассмотрено образование пар кинков, характеризующихся некоторой единой энергией ак-

тивации. Это позволяет сравнительно просто рассчитывать скорость движения дислокаций и характеристики пластичности материалов. В то же время при наличии неупорядоченной подсистемы растворенных в кристалле чужеродных атомов естественно ожидать существования значительного разброса условий образования пар кинков и, как следствие, спектра энергий активации. Это существенно меняет расчет кинетики дислокаций, так как требует привлечения статистических методов.

Имеются различные подходы к расчету кинетики дислокаций в неупорядоченных твердых растворах. Например, применяют метод моделирования Монте-Карло [27], позволяющий, в принципе, проследить за движением каждого отдельного атома в выбранной ячейке. Распространены также феноменологические модели, отсекающие часть избыточной информации посредством использования метода “среднего поля”. В отличие от таких работ, где рассмотрено влияние собранных дислокациями атомов твердого раствора “в среднем”, в настоящей работе изучен кинковый механизм преодоления дислокацией потенциальных барьеров, созданных кристаллической решеткой (барьеров Пайерлса) с явным учетом неупорядоченности распределения растворенных атомов. Рассмотрено влияние статистических вариаций распределения атомов раствора на обе существенные стадии пайерлсовского механизма преодоления барьеров: зарождение пар кинков и их распространение вдоль дислокационной линии.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНОГО СОДЕРЖАНИЯ ДИСЛОКАЦИОННОГО ЯДРА НА ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОЕ ЗАРОЖДЕНИЕ ПАР КИНКОВ

Положение дислокации в долине периодического потенциального поля кристаллической решетки устойчиво по отношению к относительно небольшим тепловым флуктуациям вследствие наличия барьеров, отделяющих одну долину от другой – так называемых барьеров Пайерлса [26]. Высота этих барьеров характеризуется напряжением Пайерлса σ_p , при превышении которого приложенным внешним напряжением σ барьеры подавляются. Внешнее напряжение $\sigma < \sigma_p$ делает долины кристаллического рельефа неэквивалентными по энергиям, и положение дислокации в одной долине кристаллического рельефа оказывается устойчивым только по отношению к сравнительно небольшим тепловым флуктуациям. Такое состояние метастабильно и имеет конечное время жизни, так как существует механизм, переводящий дислокацию в энергетически более выгодное положение в соседней долине кристаллического потенциального поля в направлении дей-

ствия напряжения. Этот механизм реализуется посредством термофлуктуационного смещения участка дислокации и его последующего разрастания. Зародыш смещения дислокации из одной долины кристаллического потенциального поля в соседнюю в случае напряжений много меньшей напряженности Пайерлса, изучаемом в настоящей работе, представляет собой разделенную пару кинк–антикинк. Энергия пары кинков в свободном от чужеродных атомов материале на прямолинейном участке дислокационной линии [26]:

$$E_{kp}(l) = 2E_k - Fl - E_i(l). \quad (1)$$

Здесь E_k – энергия одного кинка или антикинка; l – расстояние между составляющими пару; $F = \sigma bh$ – действующая на кинки движущая сила, создаваемая внешним напряжением σ ; b – величина вектора Бюргера дислокации; h – расстояние между долинами кристаллического рельефа. $E_i(l)$ – энергия взаимодействия кинков в приближении теории упругости, обратно пропорциональная расстоянию между кинками в паре $E_i(l) = \alpha/l$ [26]. Минимальная энергия, требуемая для активации пары кинков в чистом материале, дается максимумом функции $E_{kp}(l)$ при оптимальном размере пары $l_0 = (\alpha/F)^{1/2}$ и равна $E_0(F) = 2E_k - 2(\alpha F)^{1/2}$. Частота термоактивационного зарождения пар кинков на единицу длины дислокации в этом случае есть $J = J_0 \exp[-E_0(F)/kT]$, где T – температура, k – постоянная Больцмана, J_0 малосущественный для дальнейшего размерный предэкспоненциальный фактор. В отсутствие заметного рельефа Пайерлса второго рода кинки свободно распространяются от места рождения до столкновения с соседними кинками или до поверхности образца.

Роль статичных атомов раствора в низколегированных материалах может быть описана влиянием отдельных атомов на элементарные акты кинкового механизма – зарождение и перемещение кинков. В приближении линейного натяжения это было сделано в [28], в более современных атомистических подходах с аналогичными качественными результатами в [29, 30]. В области сравнительно более высоких температур примесные атомы приобретают достаточную подвижность, чтобы вовлекаться в движение силовыми полями дислокаций. При перемещении дислокаций происходит набор примесей дислокационными ядрами – так называемое динамическое старение [31, 32]. Концентрация примесей в дислокационных ядрах, намного превосходящая среднюю концентрацию в объеме, объясняет сильное влияние, казалось бы, ничтожного количества примесей в низколегированных материалах. В простейшей и наиболее часто используемой модели “среднего поля” это влияние описывают однородной модификацией барьера Пайерлса [33]. В описанном выше подходе Лоте и Хирта [26],

справедливом при напряжениях, малых по сравнению с напряжением Пайерлса, однородная перенормировка может быть описана уменьшением движущей кинки силы $F \rightarrow F - \rho u$, где ρ – линейная плотность растворенных атомов, u – изменение из-за наличия растворенного атома энергии дислокации при переходе между долинами кристаллического поля. Простое обобщение формул для беспримесного материала (1) и последующих формул дает размер зародыша $2l_r$, $l_r = 1/2[\alpha/(F - \rho u)]^{1/2}$, энергию в максимуме потенциала пары кинков, представляющую энергию активации, $E_r = 2E_k - 2[\alpha(F - \rho u)]^{1/2}$. Частота термоактивного зарождения пар кинков на единицу длины дислокации в этом приближении есть

$$J = J_0 \exp\left(-\left\{2E_k - 2[\alpha(F - \rho u)]^{1/2}\right\}/kT\right). \quad (2)$$

Однако считать линейную плотность примесей ρ однородной в неупорядоченных твердых растворах нет достаточных оснований. Поэтому представляет интерес произвести расчет с учетом статистических флуктуаций распределения растворенных атомов и сравнить результаты с расчетом “в среднем”.

В процессах термоактивации важную роль играют неоднородности энергетического рельефа. В неупорядоченных твердых растворах распределение примесей в ядре также наследует эту неупорядоченность. Будем предполагать, что барьер для миграции кинки пренебрежимо мал по сравнению с барьерами для трубочной диффузии примесей вдоль дислокации. Это позволит считать примесные конфигурации статичными и не успевающими измениться в процессе образования пар кинков.

В случайно неоднородном распределении атомов раствора вдоль дислокации встречаются флуктуационные сгущения и разрежения. Локальное понижение барьера Пайерлса, уменьшающее энергию активации пары кинков, может быть достигнуто понижением плотности растворенных атомов $\rho(x) < \rho$ в некотором интервале, что создаст в этом интервале повышение эффективной движущей дислокацию силы.

Рассчитаем функцию распределения $P_a(E)$ различных значений энергии E образования пар кинков. Общее выражение для $P_a(E)$ может быть записано континуальным интегралом по пространству, “точками” которого являются всевозможные конфигурации атомов раствора $\rho(x)$. Интеграл вычисляется со статистическим весом $\exp\{S[\rho(x)]\}$ с соответствующей конфигурации энтропией $S[\rho(x)]$:

$$P_a(E) = N_p \int \delta\{E - E[\rho(x)]\} \exp\{S[\rho(x)]\} D\rho(x), \quad (3)$$

где нормировочный множитель есть $N_p = 1/\int \exp\{S[\rho(x)]\} D\rho(x)$. Здесь использовано обозначение $D\rho(x)$ для дифференциала в пространстве конфигураций растворенных атомов.

Будем считать распределение примесей вдоль линии дислокации полностью хаотичным и используем выражение для энтропии $S[\rho(x)]$ [33]:

$$S[\rho(x)] = -\int \{\rho(x) \ln[\rho(x)/e\rho] + \rho\} dx. \quad (4)$$

Оценку интеграла в (3) проводят методом “оптимальной флуктуации” [34]. Для этого необходимо в хаотическом расположении атомов раствора в материале найти конфигурацию, обеспечивающую требуемое понижение барьера для зарождения пары кинков и имеющую наибольшую вероятность реализации. Опишем такую оптимальную конфигурацию. Распределение растворенных атомов между местом возникновения еще неустойчивого зародыша пары кинков минимального размера и точкой максимума потенциала пары кинков, то есть размера устойчивого зародыша, не имеет значения и может быть принято однородным. Обозначим его плотность ρ_0 . Максимум энергии пары кинков будет понижен с уменьшением расстояния между кинком и антикинком до величины $2x_1$, $x_1 = 1/2[\alpha/(F - \rho_0 u)]^{1/2} < l_r$ (в безразмерных переменных $x_1/l_0 = [f_r/(f_r - r_0)]^{1/2}$, $f_r = F/\rho u$, $r_0 = \rho_0/\rho$) и равен $E_{r0} = 2E_k - 2[\alpha/(F - \rho_0 u)]^{1/2} < E_r$. Закончиться разрежение при $x < l_r$ не может, так как в этом случае потенциал продолжил бы рост до точки l_r . Наиболее вероятным продолжением потенциала является наличие плато, оканчивающегося при $x_2 = l_r = 1/2[\alpha/(F - \rho u)]^{1/2} = l_0[f_r/(f_r - 1)]^{1/2}$ на склоне однородного потенциала, где $E_{r0} = 2E_k + 2u[\rho_0 x_1 + N_2(x_2)] - \alpha/2x_2 - F2x_2$. В промежутке $x_1 < x < x_2$ на плато $E_{r0} = 2E_k + 2u[\rho_0 x_1 + N_2(x)] - \alpha/2x - F2x$, откуда следует:

$$\rho(x) = -[\alpha/2x^2 - 2F]/2u = -F(l_0^2/x^2 - 1)/u. \quad (5)$$

Здесь $N_2(x) = \int_{x_1}^x (\alpha/2x^2 - 2F) dx / 2u$ – число атомов раствора на интервале (x_1, x) .

Эта флуктуационная конфигурация проиллюстрирована на рис. 1б. На рис. 1а изображен барьер для образования пары кинков при таком распределении примесей, как на рис. 1б, в сравнении с однородным распределением со средним значением плотности растворенных атомов. Наличие плато легко понять из простых соображений. Опускание потенциала пары кинков ниже нужного уровня в интервале $(-l_r, l_r)$ требует более сильной флуктуации в распределении атомов раствора, что уменьшает вероятность ее реализации.

Вероятность осуществления описанной выше оптимальной флуктуации в распределении атомов раствора равно $P\{\rho_{opt}(x)\} = \exp\{S[\rho_{opt}(x)]\}$.

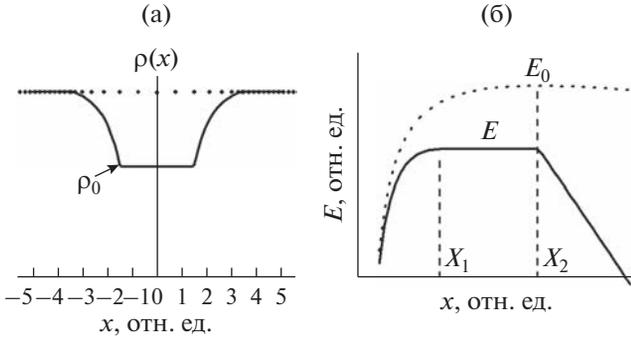


Рис. 1. Иллюстрация флуктуационного разрежения (а) в распределении атомов раствора $r(x) = \rho(x)/\rho$, приводящего к понижению потенциального барьера для образования пары кинков (б). Пунктирной линией показан потенциал пары кинков при однородном распределении атомов раствора в ядре дислокации.

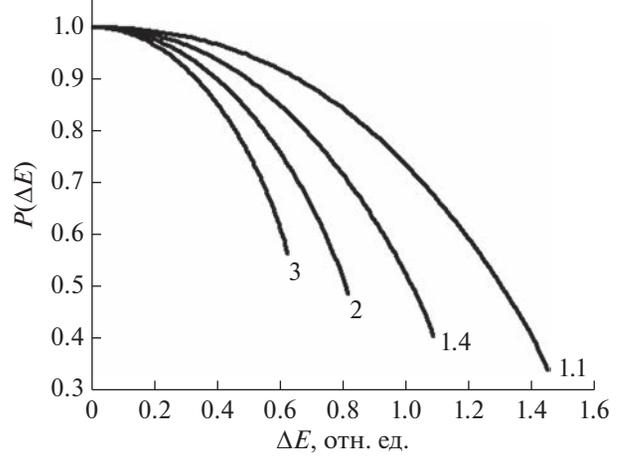


Рис. 2. Вероятность встретить флуктуационное разрежение плотности атомов раствора P_r , приводящее к понижению энергии активации пары кинков на ΔE . Значения параметра $f_r = F/\rho u$ указаны цифрами у кривых, $(\alpha\rho/u)^{1/2} = 1$.

Подстановка выражений для $\rho_{opt}(x)$ и вычисление интеграла дают

$$S_r / ((\alpha\rho/u)^{1/2}) = 2\ln(r_0)[(f_r - r_0)^{1/2} - f_r^{1/2}] - 4f_r^{1/2} \ln\{[(f_r - 1)^{1/2} + f_r^{1/2}] / [(f_r - r_0)^{1/2} + f_r^{1/2}]\} - 4[(f_r - r_0)^{1/2} - (f_r - 1)^{1/2}]. \quad (6)$$

Величина высоты барьера, она же энергия активации пары кинков, однозначно связана с величиной $r_0 = \rho_0/\rho$, характеризующей флуктуационное относительное уменьшение плотности атомов раствора. Используя безразмерные переменные, имеем

$$E_u = \{2E_k - 2[\alpha(F - \rho_0 u)]^{1/2}\} / u = 2(\alpha\rho/u)^{1/2} [E_{kr} - (f_r - r_0)^{1/2}]. \quad (7a)$$

В обращенном виде

$$r_0 = f_r - \{(2E_{ku} - E_u) / [2(\alpha\rho/u)^{1/2}]\}^2 = f_r - 1/4 [2E_{kr} - E_r]^2.$$

Здесь $E_{kr} = E_k/(\alpha\rho u)^{1/2}$, $E_r = E/(\alpha\rho u)^{1/2}$.

Рис. 2 наглядно демонстрирует наличие разброса энергий образования пар кинков в неупорядоченных твердых растворах. Этот разброс может непосредственно проявляться в спектрах внутреннего трения и более завуалировано – в экспериментах с длиннопробежным движением дислокаций.

СРЕДНЯЯ ЧАСТОТА ОБРАЗОВАНИЯ ПАР КИНКОВ

Найденная функция распределения энергий образования пар кинков дает возможность вычислять различные средние характеристики кинетики процесса преодоления барьера Пайерлса. Наибольший интерес для динамики дислокаций

представляет средняя частота термоактивируемого зарождения пар кинков, даваемая выражением

$$\langle J \rangle = J_0 \int \exp\left\{-\frac{E}{kT} + S(E)\right\} dE. \quad (7б)$$

Если параметр $(\alpha\rho/u)^{1/2} \gg 1$, входящая в (7а) экспонента имеет резкий максимум, в основном и определяющий величину интеграла. Из условия экстремальности нетрудно получить соответствующее максимуму значение плотности атомов раствора во флуктуации $r_0 = \rho_0/\rho = \exp(-u/kT)$. Подставляя это значение в (7б), получаем оценку средней частоты:

$$\ln\left[\frac{\langle J \rangle / J_0}{(\alpha\rho/u)^{1/2}}\right] = 2u/kT (f_r^{1/2} - E_r) - 4f_r^{1/2} \ln\{[(f_r - 1)^{1/2} + f_r^{1/2}] / [(f_r - \exp(-u/kT))^{1/2} + f_r^{1/2}]\} - 4\{[f_r - \exp(-u/kT)]^{1/2} - (f_r - 1)^{1/2}\}. \quad (8)$$

На рис. 3 средняя частота образования пар кинков, характеризуемая величиной $G = \ln[\langle J \rangle / J_0] / (\alpha\rho/u)^{1/2}$, показана в сравнении с соответствующей величиной при однородном распределении атомов раствора. Можно видеть, что наличие статистических вариаций распределения атомов раствора повышает частоту образования пар кинков тем сильнее, чем температура ниже.

Средняя частота генерации кинков на единице длины дислокации определяет рост со временем средней плотности кинков $n_k(t) = \langle J \rangle t$. При отсутствии сильного влияния примесей на разбегание кинков (противоположная ситуация будет рассмотрена в следующем разделе) за то же время t типичные пары кинков расширятся до размеров

порядка vt , где v — скорость движения кинков. Когда этот размер дорастет до величин порядка среднего расстояния между образовавшимися парами кинков $1/n_k(t)$, начнутся их столкновения и слияния, и дислокация завершит процесс перехода в следующую долину потенциального поля кристаллической решетки. Таким образом, время перехода дислокации t_a определяется соотношением

$$1/n_k(t) = 1/(\langle J \rangle t) \approx vt, \quad (9)$$

так что $t_a \approx 1/(v\langle J \rangle)^{1/2}$, что отличается от беспримесного случая простой заменой $J \rightarrow \langle J \rangle$.

ТОРМОЖЕНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ КИНКОВ ФЛУКТУАЦИЯМИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ АТОМОВ

Статистические неоднородности распределения атомов раствора вдоль дислокации оказывают разнонаправленное действие на две существенные стадии преодоления дислокацией барьера Пайерлса. Преобладающее влияние разрежений плотности растворенных атомов в конечном итоге благоприятствует зарождению кинков. Однако на разбегание кинков от места их рождения преобладающее влияние оказывают сгущения плотности атомов раствора, создающие пики потенциального поля, являющиеся барьерами для миграции кинков. Для преодоления этих барьеров требуется термоактивация, и такие барьеры могут замедлять разбегание кинков и тем самым вносить свой вклад в торможение дислокаций.

Статистические закономерности преодоления барьеров дислокационными кинками в случайном созданном растворенными атомами потенциальном кристаллическом поле были изучены в работах [35–39]. Было показано, что влияние атомов раствора на динамику кинков может приводить к кинетическому фазовому превращению с изменением характера движения и переходом к нелинейному дрейфу или, иначе, к так называемой аномальной кинетике. Такой переход был связан с повышением роли экстремально сильных флуктуаций потенциального поля из-за хаотического распределения растворенных атомов, приводящих к возникновению медленно убывающих асимптотик времен задержек кинков на них — так называемых “тяжелых хвостов” [40]. Это предсказание было экспериментально подтверждено в [41]. Обзор многочисленных работ по аномальной кинетике представлен в [42, 43]. В этом случае длина пробега кинков x зависит от времени нелинейно как $x \approx x_0(t/t_0)^\delta$, где $\delta < 1$, а t_0 — некоторое характерное время элементарного акта перемещения кинка, Показатель степени есть $\delta = (kT/u)\phi$, где ϕ находится из соотношения

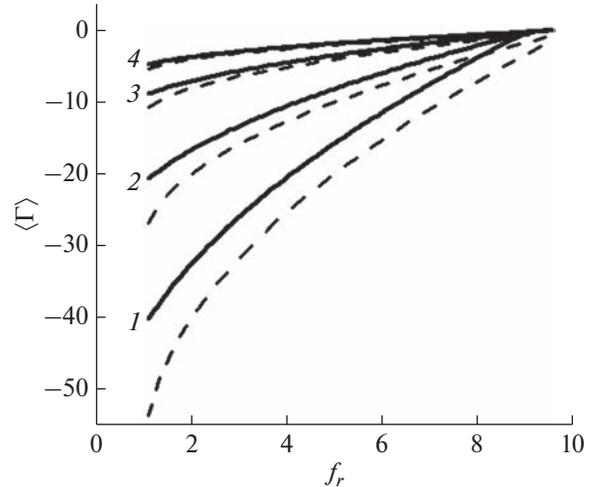


Рис. 3. Иллюстрация зависимости средней частоты образования пар кинков от движущей силы при различной температуре, характеризуемая величиной $G = \ln[\langle J \rangle / J_0 / (\alpha\rho/u)^{1/2}]$. Кривые отвечают $kT/u = 0.1$ (1); 0.2 (2); 0.5 (3); 1 (4). Сопутствующие штриховые линии изображают частоты образования пар кинков при однородном распределении атомов раствора. Параметр $E_r = 3$.

$$[\exp(\phi) - 1]/\phi = F/\rho u - 1. \quad (10)$$

Соотношение (10) выписано применительно к асимметричному случаю, когда учтены атомы раствора только из одной долины кристаллического поля вдоль ядра дислокации. Симметричный случай и более общая ситуация изучены в работах [44, 45]. Аналогия с процессом Венера с дрейфом рассмотрена в работе [46].

Если определяемое из уравнения (10) значение $\phi < u/kT$, т.е. $\delta < 1$, движение кинков имеет аномально медленный характер, называемый квазилокализацией. При δ обращаемся в 1 закон движения кинков переходит в обычный линейный дрейф. Таким образом, условие $\delta = 1$ определяет границу кардинальной смены режимов движения кинков и дислокации в целом. Квазилокализация кинков с повышением концентрации атомов раствора является причиной дополнительного замедления движения дислокаций к замедлению “в среднем” и в макроскопическом плане к дополнительному упрочнению материала.

Заменяя в уравнении (9) длину свободного пробега кинка на длину смещения при нелинейном дрейфе, получаем видоизмененное уравнение для времени перехода:

$$1/(\langle J \rangle t) \approx x_0(t/t_0)^\delta. \quad (11)$$

Уравнение (9) соответствует ситуации, в которой влияние флуктуаций в распределении атомов раствора благоприятствует зарождению кинков, приводя к ускорению движения дислокаций по

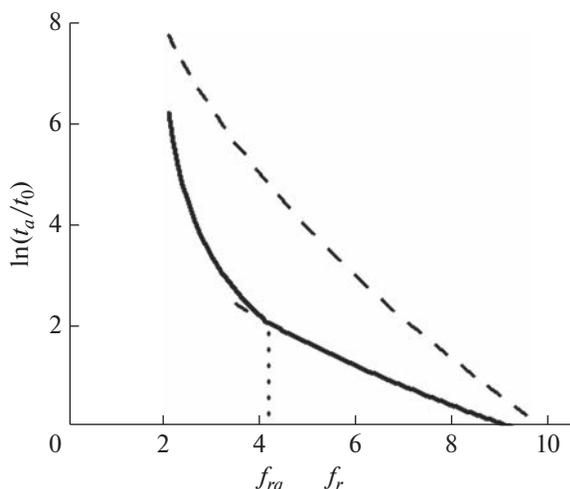


Рис. 4. Иллюстрация смены режимов движения дислокаций от характеризуемого линейным дрейфом кинков при $f_r > f_{rq}$ к характеризуемому нелинейным квазилокализационным дрейфом при $f_r < f_{rq}$. Значения параметров: $E_r = 3$, $kT/u = 0.5$.

сравнению с влиянием “в среднем”. Уравнение (11) соответствует ситуации, когда торможение кинков частично компенсирует повышение частоты их зарождения. Рис. 4 наглядно демонстрирует переход к изменению характера движения дислокаций вследствие включения квазилокализационного механизма торможения кинков.

Найдя из уравнений (9)–(11) время перехода дислокации в соседнюю долину кристаллического потенциального поля t_a , получаем среднюю скорость движения дислокаций $V_a = h/t_a$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита модель учета влияния статической неупорядоченности распределения атомов раствора в дислокационных ядрах на кинетику преодоления дислокациями барьеров Пайерлса. Рассчитан спектр энергий и средняя частота образования кинков в зависимости от движущей силы, температуры, концентрации атомов раствора. Рис. 4 демонстрирует как вносимые неупорядоченностью количественные изменения по сравнению с наиболее употребительной моделью среднего поля, так и качественные изменения. Главное качественное изменение заключается в выявлении квазилокализационного перехода в подвижности кинков. В модели среднего поля подобные явления принципиально не обнаружимы. Другим важным следствием является то обстоятельство, что при наличии спектра значений энергии активации зарождения пар кинков в различных условиях проявляется та или иная эффективная энергия активации движения дислокаций. Это находится в качественном согласии с экспе-

риментальными данными *in situ* наблюдений движения винтовых дислокаций в α -Fe по пайерлсовскому механизму [47, 48].

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pink E., Arsenault R.J. // Prog. Mater. Sci. 1979. V. 24. P. 1.
2. Astie P., Peyrade J.P., Groh P. // Scr. Metall. 1982. V. 16. P. 977.
3. Caillard D. // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 2793.
4. Chomel P., Cottu J.P. // Acta Mater. 1982. V. 30. P. 1481.
5. Gupta C., Chakravarty // Phys. Stat. Sol. A. 2009. V. 206. P. 685. <https://www.doi.org/10.1002/pssa.200824289>
6. Hu Y.-J., Fellingner M.R., Butler B.G., Paramore J.D., Ligda J.P., Chai Ren., Fang Z.Z., Middlemas S.C., Hemker K.J. // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2018. V. 75. P. 248. <https://www.doi.org/10.1016/j.jirmhm.2018.04.021>
7. Okazaki K. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 1087.
8. Raffo P.I. // J. Less-Com. Met. 1968. V. 17. P. 133.
9. Romaner L., Ambrosch-Draxl C. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 195503. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.195503>
10. Zhao Y., Marian J. // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 26. P. 045002. <https://www.doi.org/10.1088/1361-65Xaaacdf>
11. Vaid A., Wei D., Bitzek E., Nasiri S., Zaiser M. // Acta Materialia. 2022 V. 236. P. 118095. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118095>
12. Samolyuk G.D., Osetsky Y.N., Stoller R.E. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 25. № 2. P. 025403. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/2/025403>
13. Hachet G., Caillard D., Ventelon L., Clouet E. // Acta Mater. 2022 V. 222. № 1. P. 117440. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117440>
14. Barrera O., Bombac D., Chen Y., Daff T.D., Galindo-Nava E., Gong P., Haley D., Horton R., Katzarov I., Kermode J.R., Liverani C., Stopher M., Sweeney F. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 6251. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1978-5>
15. Петухов Б.В. // Известия РАН. Серия физическая. 2022. Т. 86. № 10. С. 1513. <https://doi.org/10.31857/S0367676522100155>
16. Guyot P., Dorn J.E. // Can. J. Phys. 1967. V. 45. P. 983.
17. Nadgorny E. // Prog. Mater. Sci. 1988. V. 31. P. 1.
18. Seeger A. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 370. P. 50.
19. Gong P., Katzarov I.H., Nutter J., Paxton A.T., Rainforth W.M. // Sci. Reps. 2020. V. 10. P. 10209. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66965-z>
20. Messerschmidt U. Dislocation Dynamics During Plastic Deformation / Ed. Hull R. et al. Berlin, Heidelberg:

- Springer Series in Material Science, 2010. 503 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-03177-9>
21. *Caillard D., Martin J.L.* Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity. Amsterdam etc: Pergamon, 2003. 433 p.
 22. *Петухов Б.В.* Динамика дислокаций в кристаллическом рельефе. Дислокационные кинки и пластичность кристаллических материалов. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2016. 385 p.
 23. *Koizumi H., Kirchner H.O.K., Suzuki T.* // *Philos. Mag. A.* 1994. V. 69. P. 895.
 24. *Ngan A.H.W.* // *Philos. Mag. A.* 1999. V. 79:7. P. 1687. <https://www.doi.org/10.1080/01418619908210387>
 25. *Mori H.* // *Mater. Trans.* 2014. V. 55. № 10. P. 1531.
 26. *Хурт Дж., Ломе И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 598 с.
 27. *Katzarov I.H., Drenchev L.B.* // *Crystals.* 2022. № 12. P. 518. <https://doi.org/10.3390/cryst12040518>
 28. *Петухов Б.В.* // *Физ. мет. и металловед.* 1983. Т. 56. № 6. С. 1177.
 29. *Wen M., Fukuyama S., Yokogawa K.* // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 1767.
 30. *Wang Y., Wang X., Li Q., Xu B., & Liu W.* // *Journal of Materials Science.* 2019. V. 54. № 15. P. 10728. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03564-y>
 31. *Петухов Б.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2022. Т. 16. № 1. С. 107. <https://doi.org/10.31857/S1028096022010149>
 32. *Katzarov I.H., Drenchev L.B., Pashov D.L., Zarrouk T.N.A.T., Al-lahham O., Paxton A.T.* // *Phys. Rev. Mat.* 2022. V. 6. P. 063603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.063603>
 33. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Москва: Физматлит, 2004. 496 с.
 34. *Лифшиц И.М., Педескул С.А., Пастур Л.А.* Введение в теорию неупорядоченных систем. М.: Наука, 1982. 360 с
 35. *Петухов Б.В.* // *ЖЭТФ.* 2010. Т. 137. № 1. С. 48.
 36. *Maresca F., Curtin W.A.* // *Acta Mater.* 2020. V. 162. P. 144 <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.007>
 37. *Suzuki H.* / *Dislocations in solids*, V. 4. Ed. Nabarro F.R.N. North Holland, Amsterdam, 1980. P. 191.
 38. *Antillon E., Woodward C., Rao S.I., Akdim B.* // *Acta Mater.* 2021. V. 215. P. 117012.
 39. *Петухов Б.В.* // *ФТТ.* 1988. Т. 30. № 10. С. 2893.
 40. *Foss S., Korshunov D., Zachary S.* An introduction to Heavy-Tailed and Subexponential Distributions / N.Y.: Springer New York, 2011. 123 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9473-8>
 41. *Iunin Yu.L., Nikitenko V.I., Orlov V.I., Petukhov B.V.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. № 16. P. 3137. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.3137>
 42. *Bouchaud J.-P., Georges A.* // *Phys. Rep.* 1990. V. 195. P. 127. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(90\)90099-N](https://doi.org/10.1016/0370-1573(90)90099-N)
 43. *Учайкин В.В.* // *УФН.* 2003. Т. 173. № 8. С. 847. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0173.200308c.0847>
 44. *Петухов Б.В.* // *ФТТ.* 1993. Т. 35. № 5. С. 1121. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0173.200308c.0847>
 45. *Петухов Б.В.* // *ФТТ.* 2022. Т. 64. № 12. С. 1972. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022/53651.450>
 46. *Ghafarirollahi A., Curtin W.* // *Acta Mater.* 2021. V. 215. № 6. P. 117078. <https://doi.org/j.actamat.2921.117078>
 47. *Caillard D.* // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 4974. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.048>
 48. *Caillard D.* // *Acta Mater.* 2016. V. 112. P. 273. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.018>

Mechanism of Solid Solution Hardening: Quasilocalisation of Dislocation Kinks

B. V. Petukhov*

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

*e-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru

The sensitivity of the mechanical properties of materials to violations of the translational invariance of the crystal lattice makes it possible to manipulate these properties in the desired direction by doping or creating solid solutions. The paper theoretically studies the mechanisms of such manipulation in relation to materials in which the mobility of dislocations is controlled mainly by the potential relief of the crystal lattice – the so-called Peierls relief. Due to the concentration of alloying atoms in dislocation nuclei, which play the role of traps for these atoms, the dynamic properties of dislocations change, which also leads to modification of the macroscopic mechanical properties of the material. The theory of the effect of doping on the kink mechanism of overcoming the Peierls barriers is constructed taking into account the disordered content of solution atoms in dislocation nuclei. Correspondingly, the direct description of the kinetics of elementary processes characteristic of kinks has been replaced by a statistical description. The multidirectional effect of fluctuations in the solutes distribution, which increase the rate of formation of pairs of kinks, but inhibit the propagation of kinks along dislocation lines, is considered. Inhibition of kinks can lead to an anomalous nature of their mobility, so-called quasilocalisation. The conditions for the predominance of the accelerating or inhibiting factor corresponding in macroscopic terms to the hardening or softening of the material are found.

Keywords: dislocation dynamics, kink mechanism of plasticity, disordered subsystem of solutes, spectrum of kink pair creation, quasilocalisation.

УДК 669:539

КОМПОЗИТЫ С МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ И МОЛИБДЕНА, АРМИРОВАННОЙ САПФИРОВЫМИ ВОЛОКНАМИ

© 2023 г. В. М. Кийко^а, *, В. П. Коржов^а, В. Н. Курлов^а

^аИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка,
Московская область, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 14.01.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Методом Степанова/методом выращивания с пленочной подпиткой при краевом зацеплении роста получены монокристаллические волокна сапфира. Описана процедура их получения. Проведены механические испытания волокон по представленной схеме и определены зависимости предельной деформации и прочности волокон от длины. Зависимости степенные и убывают с длиной волокон. Прочность полученных волокон соответствует мировому уровню и отвечает условиям их использования в качестве армирующих для высокотемпературных композитных материалов. Из заготовок, послойно содержащих однонаправленно расположенные волокна сапфира, порошок ниобия, металлические фольги молибдена и алюминия, твердофазным методом диффузионной сварки под нагрузкой получены слоисто-волоконистые композиты. Посредством растровой электронной микроскопии с рентгеновским анализом исследована структура композитов, установлено, что помимо исходных компонентов она включает интерметаллиды ниобия, молибдена и алюминия, а также твердые растворы указанных металлов, образовавшиеся в технологическом процессе. В результате механических испытаний композитных образцов получены деформационные кривые зависимостей нагрузка—прогиб, которые совместно с развитыми поверхностями разрушения указывают на нехрупкий характер разрушения композитов, содержащих хрупкие компоненты. Получены зависимости прочности композитов от температуры в интервале 20–1400°C, которые отвечают требованиям к жаропрочным конструкционным материалам такого рода.

Ключевые слова: композиты с металлической матрицей, слоисто-волоконистые композиты, сапфировые волокна, метод Степанова/метод выращивания с пленочной подпиткой при краевом зацеплении роста, интерметаллиды, нехрупкое разрушение.

DOI: 10.31857/S1028096023090066, EDN: ZKQTNС

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение рабочих температур конструкционных материалов позволит не только расширить область их применения, но и обеспечит рост эффективности разнообразных тепловых установок за счет увеличения их коэффициента полезного действия, экономии топлива и уменьшения экологических нагрузок. Получение таких материалов является одной из основных проблем в материаловедении. Примерно на рубеже 60–70-х годов прошлого века разработка композитных материалов, способных работать при 1200–1400°C была осознана как важная практическая задача [1], значимость которой сохраняется в настоящее время и, очевидно, сохранится в обозримом будущем. Разработки высокотемпературных материалов идут широким фронтом, и поток публикаций по этой теме практически необозрим. Возможности традиционных сплавов сегодня практически исчер-

паны, что определяется или ограниченностью потолка рабочих температур, связанной с близостью температуры плавления сплавов, например, на основе никеля, приводящей к низкому сопротивлению ползучести [2, 3], или низкой трещиностойкостью сильно легированных сплавов, например, на основе ниобия [4], или сложностями получения и использования тугоплавких конструкционных материалов, например, на основе молибдена из-за высокой плотности или других факторов [5]. Рассматриваемые материалы применяются в широком диапазоне температур, и это предъявляет к ним разнообразные требования в зависимости от условий эксплуатации. Достижение необходимого баланса прочности, трещиностойкости и сопротивления ползучести в настоящее время представляется реальным на основе разработки композитных материалов. Получение таких материалов полностью на основе высокотемпературных керамик — дело будущего в связи с

необходимостью решения принципиально сложной задачи существенного повышения их трещиностойкости. А разработка композитных материалов с оксидными высокопрочными волокнами в составе матриц на основе металлов — ближайшая перспектива. Волокна в состоянии обеспечить необходимую прочность, жесткость и сопротивление ползучести. Кроме того, оксидные волокна обладают достаточной жаростойкостью. Однако, обладая такими высокими характеристиками, оксидные соединения являются как правило хрупкими. Решить задачу разработки нехрупких структур, содержащих хрупкие компоненты, возможно путем получения композитных материалов с матрицами на основе металлов. Такие материалы в значительной мере будут наследовать положительные, например, пластические свойства металлических сплавов, а за счет армирования волокнами приобретут улучшенные характеристики и реализуют возможности синергетического эффекта неоднородных структур [6].

В настоящей работе представлены результаты разработки нового композитного материала со слоисто-волокнистой структурой. Матрица материала была изготовлена на основе тугоплавких металлов ниобия и молибдена и интерметаллидов систем ниобий–алюминий, молибден–алюминий и твердых растворов указанных металлов и армирована протяженными монокристаллическими волокнами сапфира, полученными методом Степанова/методом выращивания с пленочной подпиткой при краевом зацеплении роста, как он обычно в переводе именуется в зарубежной литературе [7–10]. В качестве исходных материалов использованы металлические фольги и порошки промышленного изготовления, а волокна, характеристики которых соответствуют мировому уровню [11, 12], получены в рамках предлагаемой работы и превосходят по прочности волокна, получаемые, например, методом внутренней кристаллизации [13]. Кроме того, подобные волокна не импортируют в Россию. Возможности методик группового выращивания оксидных волокон [10, 14] позволяют снизить их стоимость и способствуют разработке новых композитных материалов с повышенными механическими характеристиками в широком диапазоне температур.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПЫТАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН САПФИРА

Схема метода выращивания сапфировых волокон из расплава оксида алюминия показана на рис. 1а. Тепловой технологический узел для выращивания профилированного сапфира при использовании индукционного нагрева состоял из графитового концентратора с пироуглеродным покрытием, тигля с расплавом, формообразователя и системы экранов, изготовленных из мо-

либдена. Молибден смачивается расплавом оксида алюминия, что принципиально для формообразования, и обладает по отношению к расплаву высокой химической стойкостью. Выбор молибдена также был связан с существенно более низкой стоимостью по сравнению с иридием и простотой механической обработки по сравнению с вольфрамом или тем же иридием. Форма поперечного сечения выращиваемого кристалла задавалась формой тонкого слоя расплава (мениска), заключенного между верхней торцевой поверхностью формообразователя и фронтом кристаллизации. Зацепление мениска за кромки торцевой поверхности формообразователя за счет сил поверхностного натяжения позволяло при условии стабилизации температуры расплава и скорости вытягивания реализовать стационарный процесс выращивания. Скорость вытягивания сапфировых волокон с ориентацией вдоль кристаллографической оси c в атмосфере аргона при давлении 0.13–0.15 МПа составляла 200–500 мм/ч. Выращивание волокон проводили в автоматическом групповом режиме (до 20 волокон за один процесс) с использованием системы стабилизации диаметра волокна. Выращенные волокна диаметром 150–300 мкм показаны на рис. 1б.

Волокна испытывали по оригинальной методике, позволяющей относительно других методик более оперативно оценивать их предельную деформацию и прочность при изгибе при комнатной температуре [15]. Методика состоит в следующем. Волокно, закрепленное на подложке из металлической фольги, последовательно наматывали на серию из i жестких цилиндров от максимального до минимального диаметра. В процессе намотки происходят изгибы и изломы волокон. На каждом шаге эксперимента (при использовании i -го цилиндра) подсчитывали максимальную деформацию при разрушении, возникающую в волокне $\epsilon_i = d/D_i$ (d — диаметр волокна, D_i — диаметр цилиндра), определяли также и среднее расстояние между изломами l_i . В результате получена зависимость деформации при разрушении волокна ϵ от его длины l . Известно, что материалы испытываемых волокон подвержены хрупкому разрушению, о чем свидетельствуют линейные зависимости их деформационного поведения вплоть до разрушения. Т.е., умножая значения ϵ на величину модуля Юнга E материала волокна, получаем зависимость прочности $\sigma = E\epsilon$ волокна от его длины l . Величина E для сапфира принята равной 400 ГПа. Результаты испытания партии волокон показаны на рис. 2. Прочность полученных волокон отвечает требованиям к армирующим волокнам высокотемпературных композитных материалов [16]. Убывающая степенная зависимость прочности от длины волокон характерна и для сапфировых волокон, полученных кристаллизацией из расплава другими методами, например, методом внутренней кристаллизации [13].

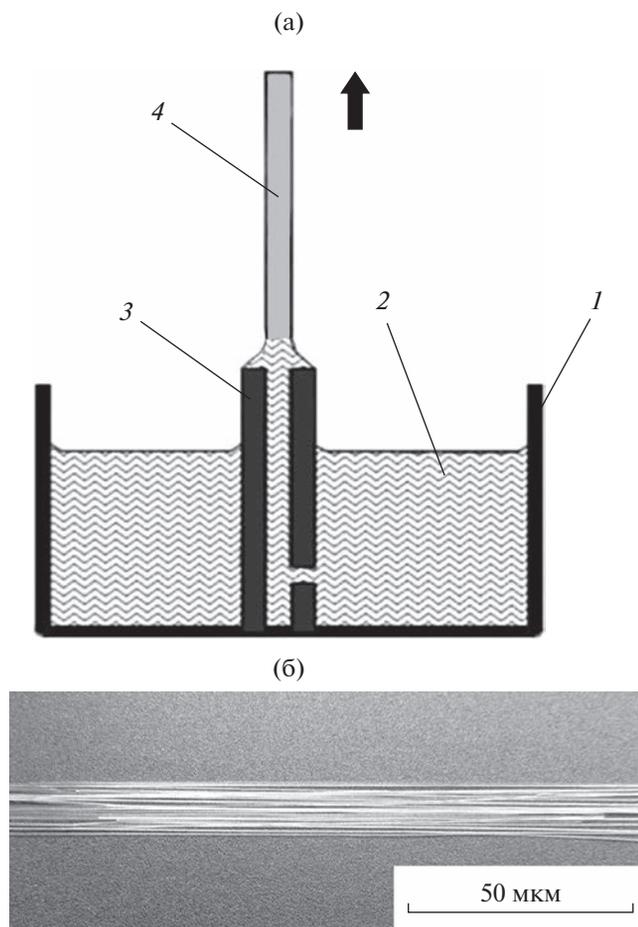


Рис. 1. Схема получения волокон сапфира из расплава, стрелка указывает направление вытягивания волокна (а): 1 – молибденовый тигель; 2 – расплав Al_2O_3 ; 3 – молибденовый формообразователь; 4 – сапфировое волокно; внешний вид пучка волокон (б).

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

Композит изготавливали твердофазным методом в два этапа [17]. Сначала собирали заготовку, представляющую собой многослойный пакет чередующихся фольг молибдена и алюминия и параллельно друг другу расположенных волокон сапфира, промежутки между которыми заполняли суспензией порошка ниобия в полиэтиленгликоле (схема представлена на рис. 3а). Далее заготовку помещали в вакуумную камеру печи с давлением не более 0.01 Па. В результате нагрева под нагрузкой происходило компактирование заготовки, удаление полиэтиленгликоля, взаимная диффузия материалов заготовки с образованием твердых растворов и интерметаллидов. Диффузионную сварку выполняли при температуре 1630°C, давлении 10 МПа в течение 0.5 ч с остановкой при нагреве при температуре 600°C на 1 ч. Функция остановки заключалась в обеспечении связывания структуры плавящимся алюминием, образо-

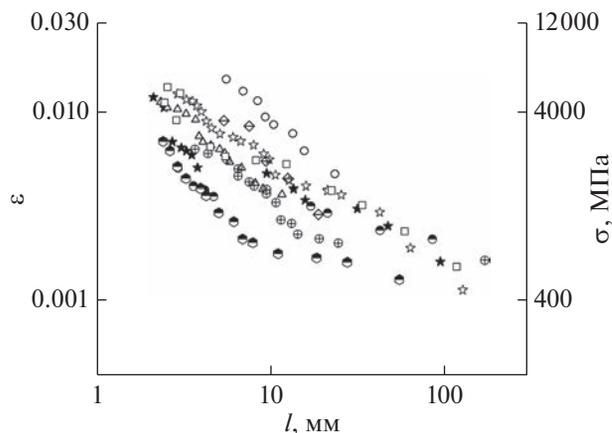


Рис. 2. Результаты испытаний волокон на изгиб: зависимости предельной деформации ϵ при разрушении и прочности волокон σ от длины l (на графике для различных волокон использованы различные значки).

ванием твердых растворов алюминия в ниобии и молибдене и последующим образованием соответствующих интерметаллидов, содержащих алюминий. В результате формировался композит с достаточной сплошностью, участок поперечного сечения которого показан на рис. 3б.

Вид и поэлементный состав композитного материала получен с использованием растровых электронных микроскопов Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230 (VEGA TS 5130MM), оснащенных детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионными рентгеновскими анализаторами.

Результаты рентгеновского поэлементного анализа, проведенного на участке поперечного сечения композита вдоль оси Y (рис. 4а), показаны на рис. 4б. Характерные размеры электронного зонда составляли около 5–7 мкм. Эти результаты совместно с диаграммами состояния систем Nb–Al и Mo–Al [18] позволили установить следующее. Область черного цвета I – волокно сапфира Al_2O_3 . Области II и III представляют ниобий и молибден соответственно, а также твердые растворы алюминия в них вдоль полос IV. Полосы IV содержат, оценочно, интерметаллиды Nb_2Al , Nb_3Al , Mo_3Al . Граница между волокнами и матрицей достаточно четкая, и химическое взаимодействие их не обнаружено. Между областями II, III и IV границы размыты, охарактеризовать их вследствие значительного в данном случае размера зонда не представилось возможным. Следует обозначить назначение ролей компонентов структуры. Монокристаллические волокна сапфира вносят основной вклад в прочность, модуль упругости и сопротивление ползучести композита [3]. Интерметаллиды, занимая промежуточное положение между металлами и керамикой [19], также увели-

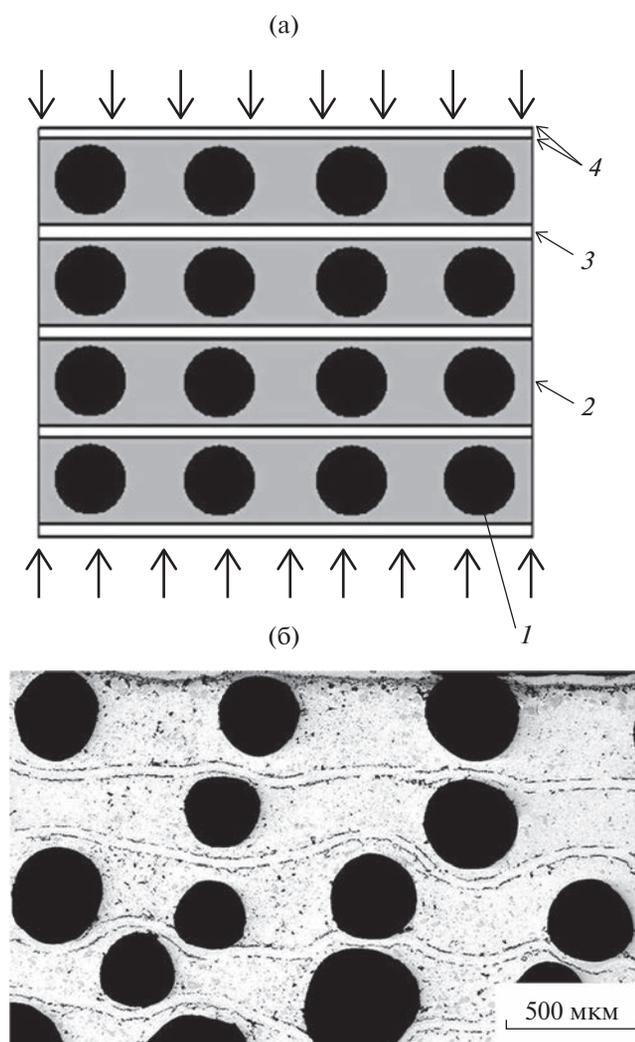


Рис. 3. Схема сборки заготовки слоисто-волоконного композитного образца с матрицей на основе ниобия и молибдена и волокнами сапфира (а): 1 – волокна; 2 – порошок ниобия; 3 – фольга молибдена; 4 – фольга алюминия; участок поперечного сечения композита после диффузионной сварки заготовки под давлением (шлиф) с объемной долей волокон 34% (б).

чивают прочность и жесткость композитной структуры, одновременно создавая слоистость матрицы, что повышает ее трещиностойкость. Твердые растворы и металлы, являясь пластичными материалами, наряду с границами разделов между компонентами структуры, играют роль стопоров трещин, повышая живучесть материала в условиях нагружения. В совокупности, сочетание прочных, но хрупких компонентов с пластичными совместно с границами разделов между компонентами обеспечивает квазипластичное поведение композитной структуры под нагрузкой, которое подтверждается экспериментально.

Полученные в результате диффузионной сварки композитные пластины разрезали на образцы

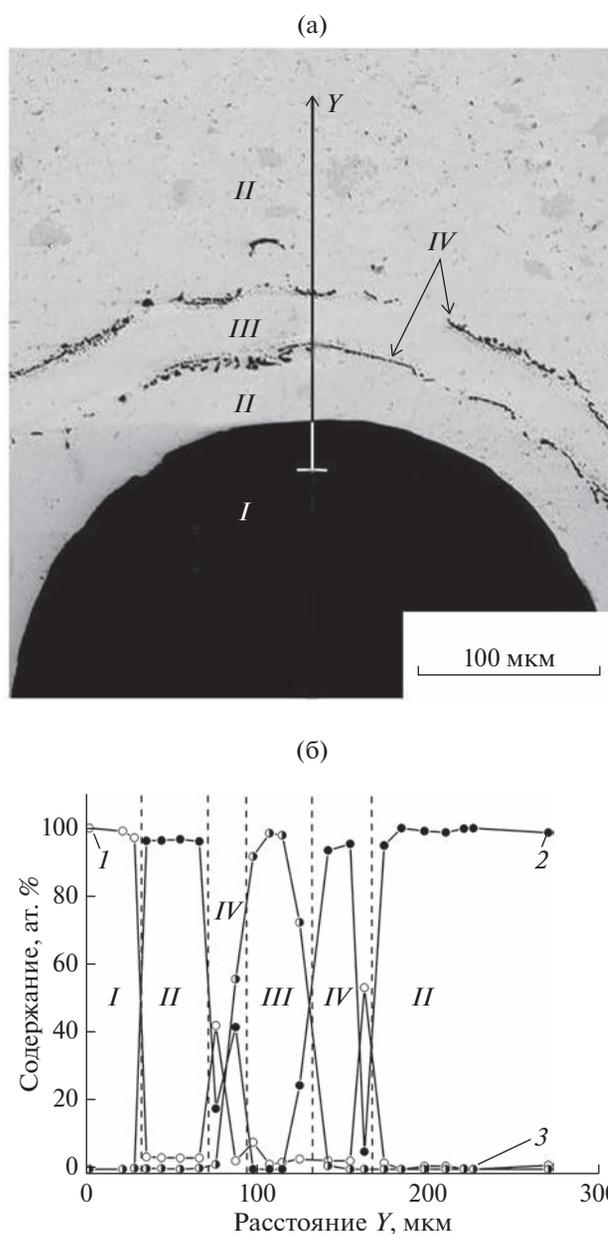


Рис. 4. Участок поперечного сечения композита с матрицей на основе ниобия и молибдена с волокнами сапфира и примыкающими областями матрицы различного состава, обозначенными I, II, III, IV, ось Y – линия, вдоль которой был проведен “точечный” элементный рентгеноспектральный анализ (а), результаты которого показаны на рисунке (б): 1 – алюминий, 2 – ниобий, 3 – молибден, области I, II, III, IV, разделены вертикальными пунктирными линиями.

в форме стержней прямоугольного сечения для испытаний на прочность. Образцы были испытаны на трехточечный изгиб в диапазоне температур 20–1400°C на испытательных машинах Instron 1195 и УТС 111.2-50 с записью зависимостей нагрузка–прогиб, которая позволяет определить тип деформационных характеристик образцов, рис. 5а и

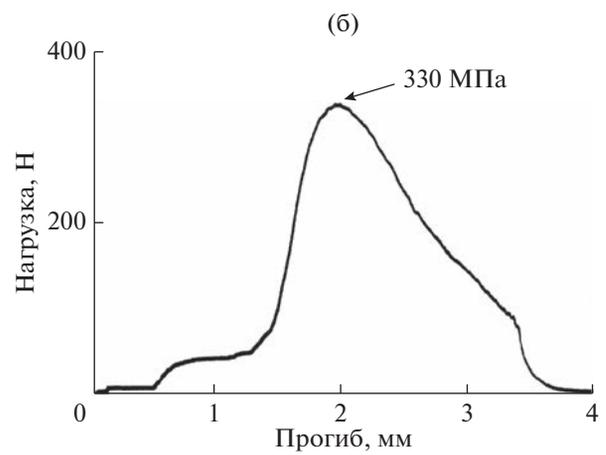
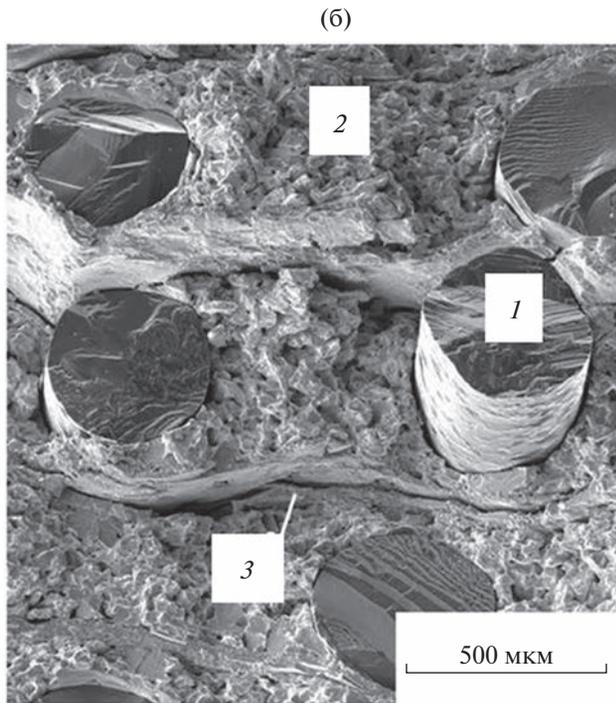
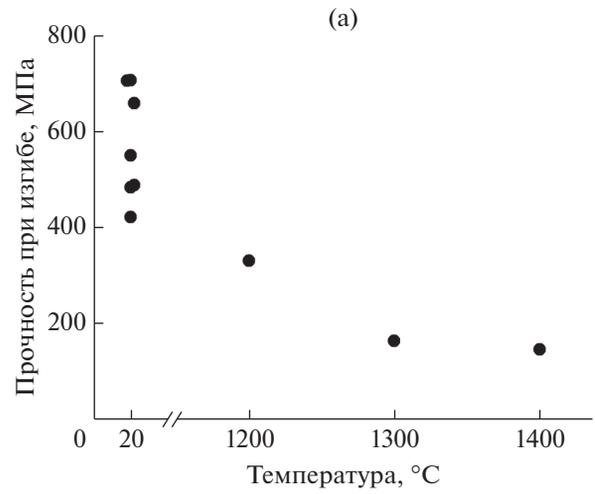
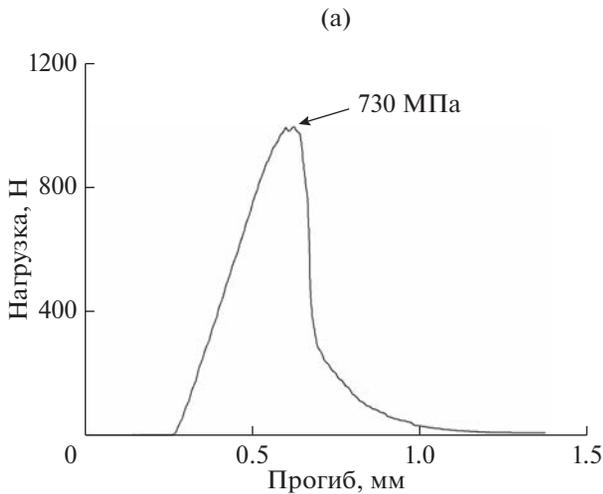


Рис. 6. Зависимость прочности композитных образцов от температуры (а); зависимость прогиба одного из образцов от нагрузки при температуре 1200°С (б), в поле графика указана прочность образца (размеры образца 4.2 × 2.5 × 18.0 мм).

Рис. 5. Результаты испытаний одного из композитных образцов на изгиб при комнатной температуре: зависимость прогиба образца от нагрузки (размеры образца 4.1 × 2.5 × 13.0 мм), в поле графика указана прочность образца; участок поверхности разрушения композита: 1 – волокно; 2 – слой на месте исходного порошка ниобия; 3 – слой на месте исходной фольги молибдена.

6б. Вид этих кривых на макроскопическом уровне свидетельствует о нехрупком характере разрушения материала, содержащего хрупкие компоненты (волокна и интерметаллиды). О нехрупком характере разрушения свидетельствуют также наблюдения поверхностей разрушения с помощью микроскопа. Пример поверхности разрушения образца при комнатной температуре приведен на рис. 5б. Топография представлена развитой по-

верхностью разрушения: слоистой матрицей с расслоениями по границам раздела ее компонентов и расслоениями по границам волокно–матрица, выполняющими роль стопоров трещин, а также вытягиванием волокон из матрицы. Это свидетельствует о множественном характере микроразрушений с соответствующим рассеянием энергии, увеличивающим сопротивление разрушения композита в целом.

Кроме того, вид деформационной кривой материала при 1200°С (рис. 6б) свидетельствует о возрастании роли пластической деформации твердых растворов структуры при высоких температурах. Значения прочности композита в широком диапазоне температур 20–1400°С (рис. 6а) свидетельствует о том, что полученный композит вполне удовлетворяет требованиям к конструкционным высокотемпературным материалам такого рода [20–23].

Выполненная работа и полученные результаты носят достаточно общий характер, и могут служить основой для дальнейшей разработки и оптимизации волокнистых композитных структур, режимов их получения, в том числе на базе иных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Степанова/методом выращивания с плеточной подпиткой при краевом зацеплении роста изготовлены партии монокристаллических волокон сапфира для использования их в качестве армирующих компонентов высокотемпературных композитных материалов. Испытания волокон по оригинальной методике позволили получить убывающие зависимости прочности волокон от длины и показали, что практически все волокна до длин 10 мм имеют прочность на изгиб, превышающую 1000 МПа, что вполне достаточно для использования этих волокон в качестве армирующих в высокотемпературных композитных материалах.

Разработана технологическая схема получения слоисто-волокнистой композитной структуры твердофазным методом диффузионной сварки, отработаны технологические режимы и получены образцы высокотемпературного слоисто-волокнистого композита с однонаправленными армирующими волокнами монокристаллического сапфира и со слоистой матрицей из высокотемпературных материалов на основе ниобия и молибдена.

Изучена структура композитов методами растровой электронной микроскопии с рентгеновским анализом, которая показала наличие твердых растворов и интерметаллидов исходных компонентов, образовавшихся в технологическом процессе формирования композитной структуры. Химическое взаимодействие волокон и матрицы не обнаружено.

Испытания на прочность композитных образцов в интервале 20–1400°C показали, что полученные величины соответствуют требованиям к конструкционным материалам такого рода. А вид деформационных кривых указывает на квазипластичный характер поведения композита, содержащего хрупкие компоненты, подтверждаемый наблюдениями поверхностей разрушения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-03-00296). Авторы выражают также благодарность Абашкину С.А., Пиженину Д.Г., Прохорову Д.В., Орлову В.И. и Некрасову А.Н. за помощь в экспериментальной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelly A., Tyson W.R. // J. Mechanics Phys. Solids. 1965. V. 13. Iss. 6. P. 329.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-5096\(65\)90035-9](https://www.doi.org/10.1016/0022-5096(65)90035-9)
2. Келли А. // Наука – производству. 2007. № 2. С. 1.
3. Милейко С.Т. // Наука – производству. 2007. № 2. С. 10.
4. Karpov M.I., Vnukov V.I., Stroganova T.S., Prokhorov D.V., Zheltyakova I.S., Gnesin B.A., Kiiko V.M., Svetlov I.L. // Bull. RAS: Phys. 2019. V. 83. Iss. 10. P. 1235.
<https://doi.org/10.3103/S1062873819100113>
5. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Ред. Косолапова Т.Я. и др. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
6. Милейко С.Т. // Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. № 4. С. 191.
7. Степанов А.В. Будущее металлообработки. Ленинград: Лениздат, 1963. 131 с.
8. Chalmers B., LaBelle H.E., Jr., Mlavsky A.I. // J. Crystal Growth. 1972. V. 13/14. P. 84.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90067-X](https://www.doi.org/10.1016/0022-0248(72)90067-X)
9. LaBelle H.E.Jr., Mlavsky A.I. // Mater. Res. Bull. 1971. V. 6. Iss. 7. P. 571.
[https://www.doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90006-7](https://www.doi.org/10.1016/0025-5408(71)90006-7)
10. Kurlov V.N., Stryukov D.O., Shikunova I.A. // J. Phys.: Conf. Series. 2016. V. 673. P. 012017.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/673/1/012017>
11. Shahinian P. // J. Am. Ceramic Soc. 1971. V 54. Iss. 1. P. 67.
<https://www.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12180.x>
12. Pollock J.T.A. // J. Mater. Sci. 1972. V. 7. P. 787.
<https://www.doi.org/10.1007/BF00549907>
13. Kurlov V.N., Mileiko S.T., Kolchin A.A., Starostin M.Yu., Kiiko V.M. // Crystallography Reports, Suppl. 1, 2002. V. 47. P. S53.
14. Fitzgibbon J.J., Collins J.M. // Proc. SPIE. 1998. V. 3262.
<https://www.doi.org/10.1117/12.309487>
15. Kiiko V.M., Mileiko S.T. // Composites Sci. Technol. 1999. V. 59. Iss. 13. P. 1977.
[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(99\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00054-8)
16. Mileiko S.T. // Recrystallization in Materials Processing / Ed. Glebovsky V. United Kingdom: IntechOpen Ltd., 2015. P. 125.
<https://www.doi.org/10.5772/61024>
17. Кийко В.М., Коржов В.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 11. С. 42.
<https://www.doi.org/107868/S0207352817110051>
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / Ред. Лякишев Н.П. Москва: Машиностроение, 1996. 992 с.
19. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 360 с.
20. Jackson M.R., Bewlay B.P., Rowe R.G., Skelly D.W., Lipsitt H.A. // J. Metals. 1996. V. 48. P. 39.
<https://doi.org/10.1007/BF03221361>
21. Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.C., Subramanian P.R. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2003. V. 34A. № 10. P. 2043.
<https://doi.org/10.1007/s11661-003-0269-8>
22. Светлов И.Л. // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29.
23. Светлов И.Л. // Материаловедение. 2010. № 10. С. 18.

Composites with a Matrix Based on Niobium and Molybdenum Reinforced with Sapphire Fibers

V. M. Kiiko^{1, *}, V. P. Korzhov¹, V. N. Kurlov¹

¹*Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

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

Single-crystal sapphire fibers were obtained by the Stepanov method/EFG – Edge defined Film-fed Growth. The procedure for obtaining them is described. Mechanical testings of the fibers were carried out according to the presented scheme, and the dependences of the ultimate deformation and strength of the fibers on the length were determined. The dependences are power-law, and decrease with the length of the fibers. The strength of the obtained fibers corresponds to the world level and meets the conditions for their use as reinforcing for high-temperature composite materials. From workpieces containing layer-by-layer unidirectionally arranged sapphire fibers, niobium powder, metal foils of molybdenum and aluminum, layered-fibrous composites were obtained by solid-phase diffusion welding under load. Using scanning electron microscopy with X-ray analysis, the structure of the composites was studied, it was found that, in addition to the initial components, it includes intermetallic compounds of niobium, molybdenum and aluminum, as well as solid solutions of these metals formed in the technological process. As a result of mechanical testing of composite samples, deformation curves of load-deflection dependences were obtained, which, together with developed fracture surfaces, indicate the non-brittle nature of the fracture of composites containing brittle components. The dependences of the strength of composites on temperature in the range of 20–1400°C are obtained, which meet the requirements for high-temperature structural materials of this kind.

Keywords: metal matrix composites, layered fiber composites, sapphire fibers, Stepanov method/EFG – Edge defined Film-fed Growth, intermetallic compounds, non-brittle fracture.

УДК 538.9

СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ Ti/Ta/Hf/КЕРАМИКА ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© 2023 г. О. К. Камынина^{а, *}, С. Г. Вадченко^б, И. Д. Ковалев^б, Д. В. Прохоров^а

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

^бИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: kamynolya@gmail.com

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 16.02.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Слоистые композиционные материалы Ti/Ta/Hf/керамика получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из предварительно структурированных образцов с использованием металлических фольг (Ti, Hf, Ta, Ni) и реакционных лент (Ti + 0.65C), (Ti + 1.7B) и (5Ti + 3Si). Реакционные ленты для синтеза изготавливали прокаткой из порошковых смесей. Морфология, элементный и фазовый составы синтезированных многослойных композиционных материалов были изучены методами растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Отдельное внимание уделено формированию промежуточных слоев и модификации поверхности металлических фольг. Прочностные характеристики синтезированных материалов определяли по схеме трехточечного нагружения при температурах 25 и 1100°C. Анализ полученных материалов показал, что соединение в режиме горения металлических фольг и реакционных лент, обеспечивается за счет реакционной диффузии, взаимной пропитки и химических реакций, протекающих в реакционных лентах и на поверхности металлических фольг. Формирование тонких промежуточных слоев в виде металлокерамики и эвтектических растворов обеспечивает синтезированным многослойным материалам хорошие прочностные свойства (275 МПа при 25°C, 72 МПа при 1100°C). Данные результаты представляют интерес для разработки конструкционных материалов, работающих в экстремальных условиях.

Ключевые слова: слоистые композиционные материалы, металлические фольги, керамика, реакционные ленты, горение, гафний, титан, тантал, структура, фазовый состав, диффузия.

DOI: 10.31857/S1028096023090054, **EDN:** ZKVWDG

ВВЕДЕНИЕ

Быстрое развитие промышленности ставит новые задачи по разработке и созданию материалов, способных выдерживать высокие температуры, сохранять функциональные свойства в агрессивных средах, иметь высокие прочностные характеристики. Одним из решений этих задач является разработка слоистых композиционных материалов и покрытий, состоящих из чередующихся слоев металлов и керамики. Такие материалы одновременно сочетают в себе свойства металла (пластичность, термостойкость, высокая теплопроводность и др.) и керамики (твердость, коррозионная стойкость, жаропрочность и т.д.) [1, 2]. Основное преимущество слоистых композитов – способность обеспечить сложный набор требуемых свойств. Например, уменьшение массы конструкции при сохранении или улучшении термомеханических,

механических и коррозионных свойств, таких как прочность, сопротивление усталости, ползучести, окислению [3]. Варьируя химический состав, толщину и очередность слоев в образце или покрытии можно получать градиентно-слоистую структуру с заданными свойствами в соответствии с требованиями промышленной эксплуатации.

Различие физических свойств керамики и металла осложняют эффективность процесса соединения, который позволял бы сохранить в материале прочность и гибкость. Можно выделить три основных фактора, которые обеспечивают надежность соединения: соответствие коэффициентов теплового расширения слоев, относительно тонкие промежуточные слои и отсутствие в их составе интерметаллидных фаз [4]. Поэтому, несмотря на большое количество работ, в которых исследуют процессы и изучают механизмы формирова-

Таблица 1. Температура плавления металлических фольг (T_{mp}), адиабатическая температура горения реакционных лент (T_{ad}), коэффициенты термического расширения

Состав	T_{mp} , °C	T_{ad} , °C	α , $\times 10^{-6}$ K $^{-1}$
Ti	1670	—	8.6
Hf	2246	—	5.9
Ta	3017	—	6.5
Ni	1453	—	13
Ti + 1.7B	—	3180	7.4
Ti + 0.65C	—	2380	9.6
5Ti + 3Si	—	2130	12.5

ния соединений металла и керамики, задача, по-прежнему, актуальна [1–4].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (синтез в режиме горения) позволяет в одну стадию получать композиционные и градиентные материалы и покрытия, соединять разнородные материалы за счет экзотермических реакций, протекающих во фронте волны горения [5–7]. К достоинствам этого метода можно отнести возможность получения ультравысокотемпературных материалов (функциональные свойства которых сохраняются при температурах выше 2500°C), в том числе на основе тугоплавких металлов (тантал, гафний, ниобий) [8, 9]. Получение таких материалов традиционными методами затруднено в связи с высокими температурами плавления металлов.

Благодаря своим уникальным свойствам (высокая температура плавления, способность сохранять функциональные свойства в агрессивных средах, пластичность, прочность, термостойкость и т.д.) тантал и гафний, и материалы на их основе представляют интерес для таких отраслей промышленности, как машиностроение, электроника, авиакосмическая промышленность, химическое машиностроение, ядерная энергетика [10–16].

Однако высокая температура плавления тантала и гафния, их высокая плотность, относительно большой вес и высокая стоимость осложняют получение сплавов на их основе. Поэтому в настоящей работе исследованы структура и фазовый состав слоистых композиционных материалов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из фольг тугоплавких металлов (Ta, Ti, Hf) и реакционных лент (Ti + 0.65C), (5Ti + 3Si) и (Ti + 1.7B), прокатанных из порошковых смесей. Предположительно, слои керамики значительно облегчат вес

композиционных материалов на основе тантала и гафния, и в результате, полученные материалы по своим свойствам будут соответствовать современным конструкционным и функциональным материалам.

Выбор слоев структурированного материала основывался на результатах предыдущих исследований с учетом температур плавления металлических фольг, температур горения реакционных лент и коэффициентов термического расширения (табл. 1) [4, 17, 18]. В работе [19] показано, что ленты толщиной 100–300 мкм, полученные прокаткой порошковой смеси титана с бором, способны гореть с большим выделением тепла и высокой скоростью. Поэтому реакционные ленты в структурированных образцах использовали не только для формирования керамического слоя, но и в качестве энергетического элемента. Особое внимание в работе уделено зависимостям структуры и фазового состава слоистых композитов от предварительного структурирования. Одни образцы были получены с использованием реакционной ленты (Ti + 0.65C), другие – (5Ti + 3Si). Никель в данной работе был выбран как металл, обеспечивающий наличие жидкой фазы для лучшего соединения слоев, так как имеет более низкую температуру плавления, для формирования слоя на основе металлокерамики (TiB₂–Ni, Ni–HfB₂) [20–22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе для получения слоистых композиционных образцов использован коммерческий порошок Ti (ПТС-1 чистотой 99% со средним размером частиц 40 мкм), сажу (P804T), аморфный бор (чистотой 99.4%), кремний ($d < 10$ мкм, 99.4% чистоты) и фольги металлов Ti (BT-0, толщиной 50 и 180 мкм), Hf (ГФИ-1, раз-

Таблица 2. Послойный состав структурированных образцов (нумерация слоев сверху вниз)

	Образец 1	Толщина слоя, мкм	Образец 2	Толщина слоя, мкм
L1	Ti + 1.7B	230	Ti + 1.7B	230
L2	Ti + 1.7B	230	Ti + 1.7B	230
L3	Ti	180	Ti	180
L4	Ti	180	Ta	100
L5	Ta	100	Ni	100
L6	Ni	100	Hf	100
L7	Hf	100	Ti + 1.7B	230
L8	Ti + 1.7B	230	Ti + 1.7B	230
L9	Ti + 1.7B	230	Ni	100
L10	Ni	100	5Ti + 3Si	290
L11	Ti + 0.65C	290	Hf	100
L12	Hf	100	Ni	100
L13	Ni	100	Ti	50
L14	Ti	50	Ti	180
L15	Ti	180	Ti + 1.7B	230
L16	Ti + 1.7B	230	Ti + 1.7B	230
L17	Ti + 1.7B	230	–	–

мером 100 мкм), Ta (ТВЧ, толщиной 100 мкм) и Ni (НП2М, толщиной 100 мкм).

Реакционные ленты толщиной 290 (Ti + 0.65C, 5Ti + 3Si) и 230 мкм (Ti + 1.7B) получали методом холодной прокатки в вальцах из порошковых смесей [19]. Для удаления влаги и летучих примесей ленты отжигали в вакуумной печи (при давлении 10^{-2} Па), при температуре 700°C в течение 2 ч.

Исходные образцы размером 45 × 17 мм формировали чередованием металлических фольг и реакционных лент (табл. 2). В зависимости от количества слоев и толщины фольг высота образца варьировалась в пределах 2–3.5 мм.

Синтез проводили в реакционной камере в среде аргона при атмосферном давлении [23]. К образцам, помещенным между нагревательными пластинами, прикладывали нагрузку 2.5–3.7 МПа [24]. Образцы предварительно нагревали со скоростью 60°C/мин до температуры 220–250°C, не достигая температуры самовоспламенения. При достижении заданного значения температуры нагреватели отключали. Реакцию инициировали раскаленной вольфрамовой спиралью с торца образца [23].

Анализ структуры полученных композиционных материалов проводили методами растровой электронной микроскопии (LEO 1450 VP,

Carl Zeiss, Германия) с применением энергодисперсионного анализа (INCA Energy 300, Oxford Instruments Analytical, Великобритания). Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (НПП “Буревестник”, г. Санкт-Петербург) с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Термомеханические свойства образцов определяли по схеме трехточечного нагружения на модернизированной универсальной испытательной машине Instron-1195 при комнатной температуре (25°C) и температуре 1100°C в атмосфере аргона. Скорость нагружения образцов составила 0.5 мм/мин. Эта схема была выбрана как одна из наиболее простых в отношении требований к изготовлению образцов (их форме, размеру и т.п.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного синтеза за ~0.2 с были получены легкие прочные образцы слоистых композиционных материалов размером 45 × 17 × 2 мм. Наблюдала некоторую усадку синтезированных образцов, что объясняется образованием жидкой фазы во время синтеза и уменьшением пористости. Рентгенофазовый анализ боковых срезов образцов показал наличие фаз тантала (объемно-центрированная кубическая структура),

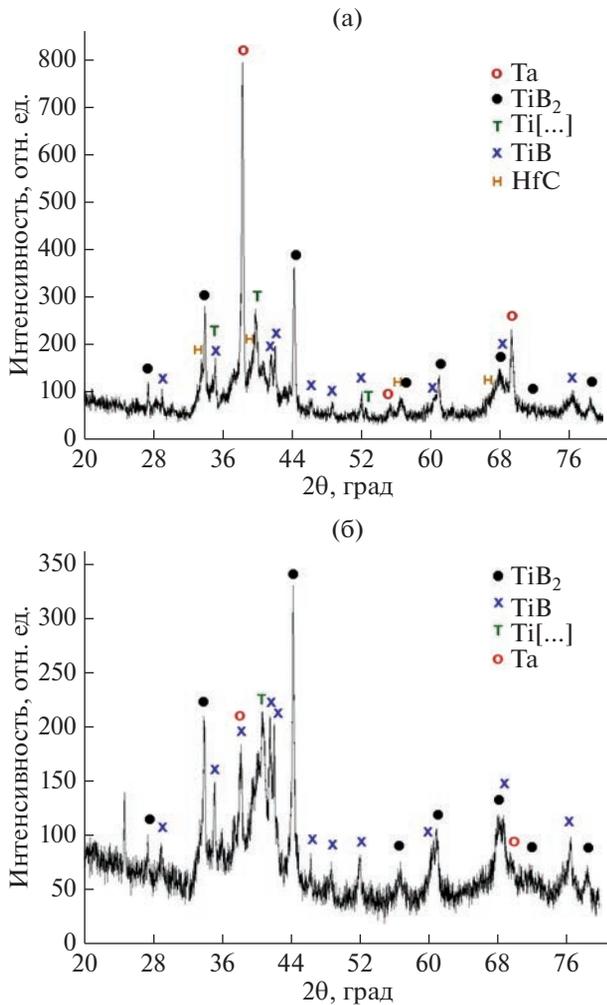


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 1, полученного с использованием реакционной ленты (Ti + 0.65C) (а); и 2, полученного с использованием реакционной ленты (5Ti + 3Si) (б) с указанием рефлексов, относящимся к различным фазам.

твердого раствора на основе титана (гексагональная структура), диборида титана (гексагональная структура) и моноборида титана (орторомбическая структура). Основными фазами являются тантал и диборид титана (образец 1), и бориды титана и твердый раствор на основе титана (образец 2). В отличие от образца 2, полученного с использованием ленты титан–кремний, в образце 1, полученном с использованием реакционной ленты титан–углерод, обнаружено небольшое количество карбида гафния (кубическая структура) (рис. 1).

Исследование структуры синтезированных образцов, показало, что при использовании и реакционной ленты титан–углерод, и реакционной ленты титан–кремний в результате высокотемпературной диффузии произошло прочное соединение слоев, об этом говорит волнистый характер

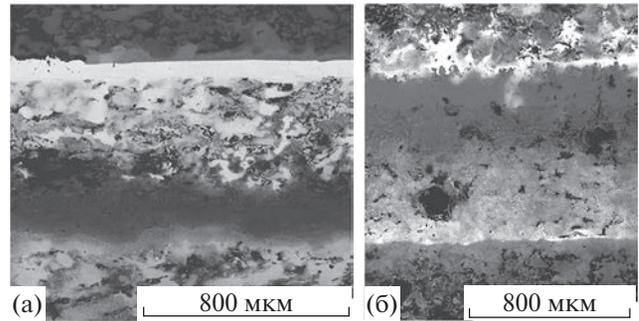


Рис. 2. РЭМ-изображения синтезированных образцов 1, полученного с использованием реакционной ленты (Ti + 0.65C) (а); и 2, полученного с использованием реакционной ленты (5Ti + 3Si) (б).

межслоевых границ, отсутствие пор и трещин (рис. 2). Формирование этих слоев обеспечивается образованием жидкой фазы и диффузионными процессами [17, 18, 23, 25].

Дальнейшее исследование границ слоев показало, что на границе титан–тантал соединение между металлами происходит за счет образования твердого раствора, ширина переходного слоя составляет меньше 10 мкм (рис. 3, область 1). В процессе синтеза не происходит плавления танталовой фольги, соединение с соседними слоями обеспечивается за счет формирования жидкой фазы (расплава титана) (рис. 3, область 2). Можно предположить, что частицы тантала и гафния диффундируют в расплав титана и, таким образом, плавление титана приводит к формированию твердого раствора Ti–Ta на поверхности танталовой фольги и твердого раствора Ti–Hf в промежуточных слоях (рис. 3, области 1 и 3) [25]. Размер промежуточных слоев не превышает 10 мкм, более светлые вкрапления соответствуют твердым растворам тантал–гафний (рис. 3, область 3).

В результате горения реакционных лент сформировался слой металлокерамики, состоящий из зерен TiB и TiB₂, равномерно распределенных в матрицах Ti–Ni и Ti–Ni–Hf (рис. 3–4). Как и ожидалось, никелевая фольга полностью расплавилась. Форма зерен TiB и TiB₂ и их размер 0.5–1.0 мкм, подтверждают полноту протекания реакции [20]. Формирование такого слоя должно повысить прочностные характеристики всего композиционного материала [26].

Плавление гафниевой фольги (температура плавления 2246°C) обеспечило формирование металлокерамического слоя, образованного матрицей твердого раствора титан–никель–гафний с равномерно распределенными в ней зернами Ti–Hf, TiB и TiB₂ (рис. 3–5). Цвет зерен говорит о со-

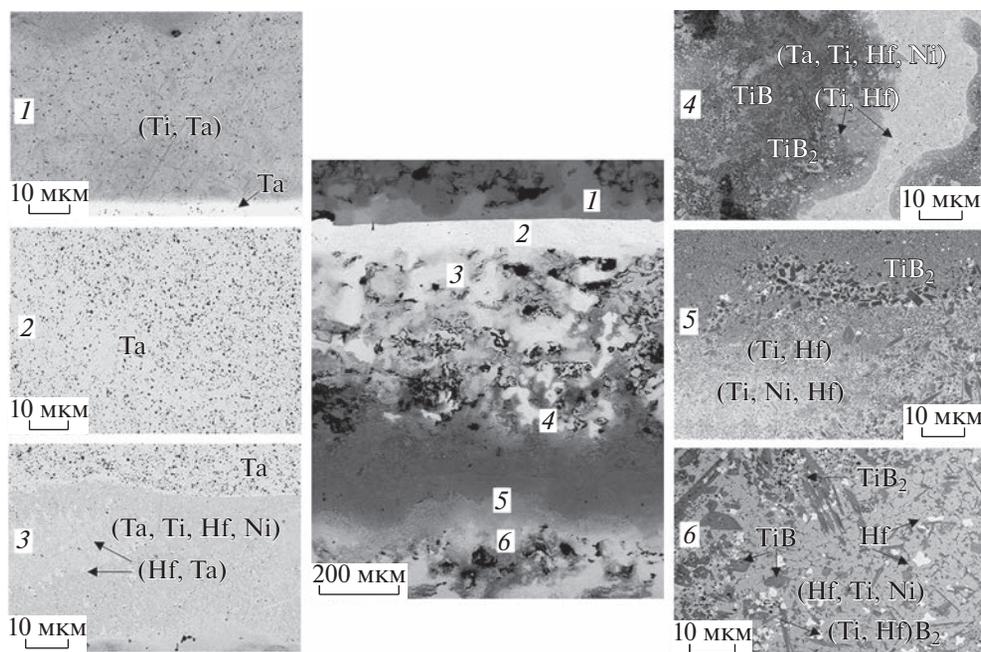


Рис. 3. РЭМ-изображения промежуточных слоев образца 1, полученного с использованием реакционной ленты титан–углерод, в областях 1–6.

держании в нем гафния, более темные зерна характеризуются меньшим содержанием гафния, более светлые – большим, до 94 ат. %. Формирование зерен Ti–Hf, TiB и TiB₂ улучшает прочность композита с металлической матрицей, так как зерна боридов титана характеризуются высокой твердостью, а зерна Ti–Hf пластичностью [26, 27].

Полное плавление фольг титана, гафния и никеля (слои L12–L15, табл. 2) и горение лент Ti + 2B (слои L16–L17, табл. 2) формируют слой metallo-

керамики – в металлической матрице титан–гафний–никель распределены зерна TiB и TiB₂, гафния и зерна (Ti, Hf)B₂ (рис. 3, область 6). Зерна (Ti, Hf)B₂ имеют характерную игольчатую форму. Бориды титана и гафния имеют близкие параметры кристаллической решетки (*P6/mmm*), что позволяет им формировать твердый раствор (Ti, Hf)B₂ [22, 28]. Образование тонких (менее 10 мкм) промежуточных слоев на основе твердых растворов и отсутствие в них интерметаллидных фаз позволяет сделать вывод о хорошем соединении металлических фольг и металлокерамики [4].

В отличие от образца 1, в образце 2 формируется большее количество жидкой фазы, за счет плавления титана, никеля и кремния. Это способствует росту скорости реакционной диффузии тугоплавких компонентов тантала и гафния в расплаве (рис. 2б) [28]. Кроме этого, горение ленты титан–кремний происходит с меньшей скоростью, что увеличивает время существования жидкой фазы. Это, в свою очередь, приводит к формированию на поверхности танталовой фольги промежуточных слоев из твердых растворов (Ti, Ta) и (Ti, Hf) (рис. 4).

Расплавленный кремний участвует в формировании зерен Ti₅Si₃, равномерно распределенных в матрице (Ti–Ni–Ta) (рис. 5). Металлокерамический слой с зернами Ti₅Si₃ без четко выраженных границ переходит в слой металлокерамики, со-

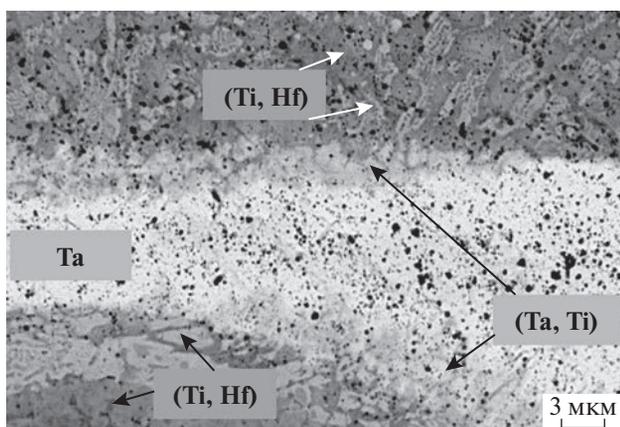


Рис. 4. РЭМ-изображения зоны (L3–L6, табл. 2) образца 2, полученного с использованием реакционной ленты титан–кремний.

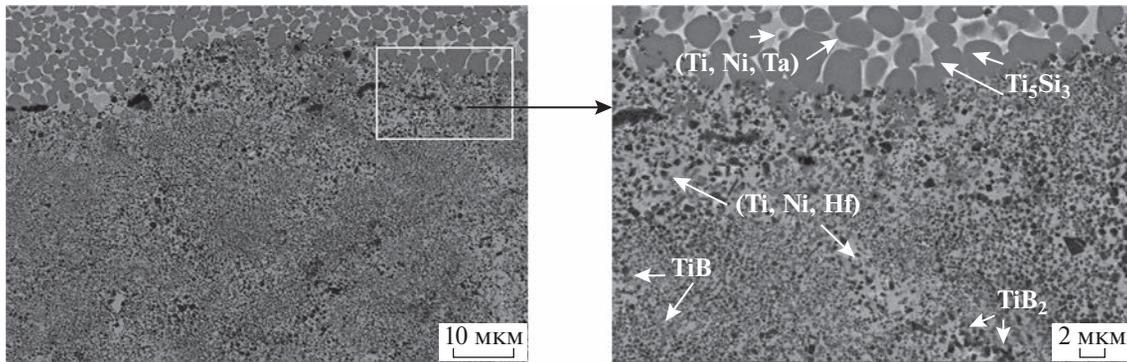


Рис. 5. РЭМ-изображения зоны (L9–L14, табл. 2) образца 2, полученного с использованием реакционной ленты титан–кремний.

Таблица 3. Прочностные характеристики синтезированных образцов

Образец	Прочность на изгиб, МПа, 25°С	Прочность на изгиб, МПа, 1100°С
1	275	72
2	135	60.6

стоящий из твердых растворов (Ti, Hf, Ni) с равномерно распределенными в нем зернами моноборида титана и диборида титана (рис. 5). Эта морфология соответствует композитам с металлической матрицей [26].

Формирование промежуточных слоев в виде металллокерамики и эвтектических растворов обеспечивает синтезированным многослойным материалам хорошие прочностные свойства (табл. 3). Использование реакционной ленты на основе Ti–Si (образец 2) приводит к понижению прочностных характеристик материала при комнатной температуре, однако образцы сохраняют прочность при высоких температурах (табл. 3). Это может быть объяснено формированием низших силицидов Ti_5Si_3 , которые значительно улучшают свойства материалов при высоких температурах [29]. Значения прочностных характеристик полученных образцов выше, чем прочностные свойства слоистых материалов металл–керамика, полученных в работе [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе горения практически все пары (ленты Ti + 1.7B, Ti + 0.65C, 5Ti + 3Si и фольги Ti, Hf, Nb, Ta, Ni) образуют прочные соединения, что позволяет конструировать на их основе материалы с заданной структурой, пористостью и прочностными характеристиками. Использо-

вание реакционной ленты на основе титан–углерод позволяет получать многослойные композиционные материалы с хорошими прочностными характеристиками: такие материалы выдерживают нагрузки до 275 МПа при 25°С и до 72 МПа при 1100°С. Замена реакционной ленты титан–углерод на реакционную ленту Ti–Si снижает прочностные характеристики композита в два раза при комнатной температуре, но позволяет достигать близких значений при 1100°С.

Анализ структуры синтезированных образцов показал, что соединение в режиме горения между металлическими фольгами и реакционными лентами, прокатанными из порошковых смесей, обеспечивается за счет реакционной диффузии, взаимной пропитки и химических реакций, протекающих в реакционных лентах и на поверхности металлических фольг.

Полученные результаты имеют фундаментальное значение, связанное с формированием представлений об образовании соединений фольг тугоплавких металлов (Ta, Hf, Ti) с керамикой в режиме горения, и могут быть положены в основу разработки новых высокотемпературных материалов и покрытий для экстремальных условий эксплуатации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00594_а.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu Y., Zhu J., Wu Z., Cao Y., Zhao Y., Zhang W.* // Adv. Compos. Hybrid Mater. 2018. V. 1. P. 460.
<https://doi.org/10.1007/s42114-018-0032-7>
- Jadoon A.K.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 593.
<https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000011516.43086.20>
- Le V.T., Ha N.S., Goo N.S.* // Composites. Part B. 2021. V. 226. P. 109301.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109301>
- Wunderlich W.* // Metals. 2014. V. 4. P. 410.
<https://www.doi.org/10.3390/met4030410>
- Wang A., Gallino I., Riegler S.S., Lin Y.-T., Isaac N.A., Camposano Y.H.S., Matthes S., Flock D., Jacobs H.O., Yen H.-W., Schaaf P.* // Mater. Design. 2021. V. 206. P. 109790.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109790>
- Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtan-sky D.V.* // Int. Mater. Rev. 2017. V. 62. P. 203.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
- Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Nepapushev A.A., Rogachev S.A., Scheck Yu.B., Mukasyan A.S.* // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. P. 1701044.
<https://doi.org/10.1002/adem.201701044>
- Buinevich V.S., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V., Yudin S.N., Mukasyan A.S.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 30043.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.180>
- Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 4067.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.113>
- Chen G., Yin J., Zhao S., Tang H., Qu X.* // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2019. V. 81. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.02.020>
- Bataev V.A., Golkovski M.G., Samoylenko V.V., Ruktuev A.A., Polyakov I.A., Kuksanov N.K.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 437. P. 181.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.114>
- Wei D.B., Chen X.H., Zhang P.Z., Ding F., Li F.K., Yao Z.J.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 441. P. 448.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.058>
- Zhang J., Wang S., Li W., Yu Yi., Jiang Ji.* // Corrosion Sci. 2020. V. 164. P. 108348.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108348>
- Li H., Yu Y., Fang B., Xiao P., Wang S.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2022. V. 42. P. 4651.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.034>
- Peng X., Wang S., Li W., Yu Yi., Li H.* // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. № 6. P. 4291.
<https://doi.org/10.1111/jace.18337>
- Bai X., Li Y., Fang X., Zheng Q., Song Y., Chong X., Feng J., Liu Q., Gao Y.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 818. P. 152829.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165244>
- Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S., Koval-lev I.D.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. P. 238.
<https://doi.org/10.3103/S106138621604004X>
- Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S.* // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2019. V. 60. P. 422.
<https://doi.org/10.3103/S1067821219040035>
- Vadchenko S.G.* // Combust. Explos. Shock Waves. 2019. V. 55. P. 177.
<https://doi.org/10.1134/S0010508219020060>
- Huang L., Wang H.Y., Li Q., Yin S.Q., Jiang Q.C.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 457. № 286–291.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.054>
- Valenza F., Sobczak N., Sobczak J., Nowak R., Muolo M.L., Passerone A., Sitzia S., Cacciamani G.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 2. P. 521.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.007>
- Passerone A., Muolo M.L., Valenza F., Monteverde F., Sobczak N.* // Acta Materialia. 2009. V. 57. № 2. P. 356.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.09.016>
- Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shkodich N.F., Koval-lev I.D.* // Metals. 2022. V. 12. № 1. P. 38.
<https://doi.org/10.3390/met12010038>
- Vadchenko S.G., Suvorov D.S., Kamynina O.K., Mukhi-na N.I.* // Combustion Explosion Shock Waves. 2021. V. 57. № 6. P. 672.
<https://doi.org/10.1134/S0010508221060058>
- Liu R., Hou X.S., Yang S.Y., Chen C., Mao Y.R., Wang S., Zhong Z.H., Zhang Z., Lu P., Wu Y.C.* // Mater. Char-acterization. 2021. V. 172. P. 110875.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110875>
- Tang B., Tan Y., Xu T., Sun Z., Li X.* // Coatings. 2020. V. 10. № 9. P. 813
<https://doi.org/10.3390/coatings10090813>
- Zhou Y.L., Niinomi M., Akahori T.* // Mater. Transac-tions. 2004. V. 45. № 5. P. 1594.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1549>
- Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Smirnov D.V., Leva-shov E.A.* // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2020. V. 61. № 6. P. 691.
<https://doi.org/10.3103/S1067821220060140>
- Li Sh., Xiao L., Liu S., Zhang Ya., Xu J., Zhou X., Zhao G., Cai Zh., Zhao X.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 12. P. 4866.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.009>
- Cai X., Wang D., Wang Y., Yang Z.* // J. Manufact. Pro-cess. 2021. V. 64. P. 1349.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.02.057>

Layered Composite Materials Based on Ti/Ta/Hf/Ceramic to Solve Tasks under Extreme Conditions

O. K. Kamynina^{1, *}, S. G. Vadchenko², I. D. Kovalev², D. V. Prokhorov¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

²*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

*e-mail: kamynolya@gmail.com

Layered composite materials Ti/Ta/Hf/ ceramic were produced via self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of pre-structured samples using metal foils (Ti, Hf, Ta, Ni) and reaction tapes (Ti + 0.65C), (Ti + 1.7B) and (5Ti + 3Si). Reaction tapes were prepared by cold rolling from powder mixtures. The microstructure, elemental and phase compositions of the synthesized multilayer composite materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray analysis. Their flexural strength was determined according to the scheme of three-point loading at temperatures of 25 and 1100°C. The microstructure analysis of produced materials showed that the joining in the combustion mode of metal foils and reaction tapes is provided due to reaction diffusion, mutual impregnation and chemical reactions occurring in reaction tapes and on the surface of metal foils. The formation of thin intermediate layers in the form of cermets and eutectic solutions provides the synthesized multilayer materials with good strength properties (up to 275 MPa at 25°C, up to 72 MPa at 1100°C). These results are of interest for the development of construction materials operating under extreme conditions.

Keywords: layered composite materials, metal foils, ceramic, reaction tapes, combustion, hafnium, titanium, tantalum, microstructure, phase composition, diffusion.

УДК 629.7.023.222:535.362

О РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОРОШКОВ ZnO, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОБСТВЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

© 2023 г. М. М. Михайлов^{a, *}, С. А. Юрьев^{a, **}, А. Н. Лапин^a, В. А. Горончко^a

^aТомский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Томск, 634000 Россия

*e-mail: membrana2010@mail.ru

**e-mail: yusalek@gmail.com

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 14.01.2023 г.

Принята к публикации 14.01.2023 г.

Выполнены исследования изменений спектров диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$) и интегрального коэффициента поглощения (Δa_s) в области 0.2–2.5 мкм после модификации порошков оксида цинка с частицами размером в несколько мкм $mZnO$ собственными наночастицами $nZnO$ различной концентрации в диапазоне 0.1–10.0 мас. %. Установлено уменьшение коэффициента отражения (ρ) в области 0.4–1.0 мкм и его увеличение в области 1.0–2.5 мкм в модифицированных порошках $mZnO/nZnO$. Облучение электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 2 \times 10^{16}$ см⁻²) порошков $mZnO$, $nZnO$, и $mZnO/nZnO$ с различной концентрацией наночастиц показало: оптимальной является концентрация наночастиц 5 мас. %; радиационная стойкость модифицированного порошка при такой концентрации увеличилась в 2.95 раз; радиационная стойкость нанопорошка более чем в два раза превышает стойкость порошка с частицами размером в несколько мкм; при облучении электронами во всех трех типах порошков образуются собственные точечные дефекты, поглощающие в видимой области, и свободные электроны, поглощающие в ближней ИК-области.

Ключевые слова: оксид цинка, порошки, наночастицы, модификация, оптические свойства, спектр поглощения, спектр отражения.

DOI: 10.31857/S1028096023090078, **EDN:** ZMCKHS

ВВЕДЕНИЕ

Модификация порошков оксидных соединений различными наночастицами в настоящее время является эффективным способом изменения их фазового и гранулометрического составов, оптических, электрических, механических, фотокаталитических и других свойств и их стойкости к действию различных видов излучений. Привлекательным является модификация собственными сплошными и полыми наночастицами, при которой структура и фазовый состав не должны изменяться, а свойства и рабочие характеристики таких порошков могут улучшаться [1].

Порошки и пленки оксида цинка используют в таких областях техники, как фотокатализ, производство эмалей и красок, фотопреобразователи солнечных батарей и антиотражающие слои светодиодов, твердотельные лазеры. Широкое применение порошков оксида цинка нашли в качестве пигментов терморегулирующих покрытий класса “оптические солнечные отражатели” [2, 3], где требуется высокая стойкость к действию различных видов излучений. Поэтому необходимы

технологии, направленные на повышение стойкости оптических свойств к действию излучений.

Одним из таких перспективных способов может быть модификация порошков наночастицами [4, 5]. Модификация собственными наночастицами может быть наиболее эффективным, поскольку в этом случае фазовый состав и структура остаются неизменными. Целью настоящей работы являлось исследование спектров диффузного отражения (ρ_λ) и их изменений после облучения электронами ($\Delta\rho_\lambda$) модифицированных собственными наночастицами различной концентрации порошков оксида цинка с частицами размером в несколько мкм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выполнения исследований использовали порошок с частицами размером в несколько мкм $mZnO$ квалификации ОСЧ 14-2, прогретый 4 ч при 600°C и нанопорошок $nZnO$ с удельной поверхностью 15–25 м²/г, полученный в ООО “Плазмотерм”. Модифицирование осуществляли раство-

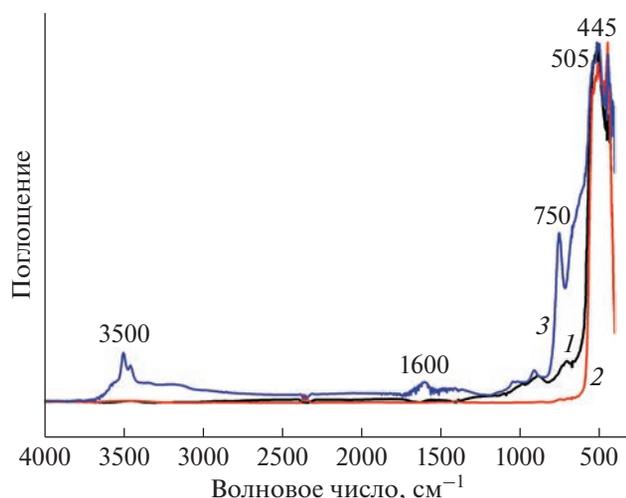


Рис. 1. ИК-спектры поглощения исходного порошка $m\text{ZnO}$ (1), модифицированного порошка $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ с содержанием наночастиц 5 мас. % (2) и нанопорошка $n\text{ZnO}$ (3). Цифрами показаны значения волновых чисел, соответствующие некоторым локальным максимумам спектров.

рением $n\text{ZnO}$ в дистиллированной воде при воздействии ультразвуковых волн. В полученный раствор добавляли порошок $m\text{ZnO}$ и перемешивали в течение 3 ч в магнитной мешалке. Концентрация нанопорошка составляла $C = 0.1\text{--}10.0$ мас. %. Полученную смесь высушивали при температуре 150°C , перетирали в агатовой ступке и прогревали 2 ч в муфельной печи при оптимальной температуре модифицирования 550°C . Прогрев порошка ZnO при температуре свыше 600°C приводит к изменению его цвета (пожелтению) и уменьшению коэффициента отражения. Этот эффект изучали ранее. Было установлено, что он обусловлен наличием большой концентрации междоузельных ионов Zn^+ в кристаллической решетке ZnO , энергетический уровень которых расположен на 0.05 эВ ниже дна зоны проводимости [6]. Прогрев при $T > 600^\circ\text{C}$ приводит: к термической ионизации ионов Zn^+ с образованием ионов Zn^{2+} ; к уменьшению коэффициента отражения; к увеличению интегрального коэффициента поглощения a_s . После остывания полученный порошок $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ повторно перетирали в агатовой ступке.

Регистрацию ИК-спектров отражения в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} выполняли на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRTTracer-100 с приставкой диффузного отражения DRS-8000A. Спектры ρ_λ регистрировали в установке “Спектр” [7] в вакууме на месте облучения (*in situ*). По этим спектрам рассчитывали интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_{so}) и его изменение после облучения (Δa_s) с использованием международных стандартов [8, 9]. Облу-

чение осуществляли электронами с энергией 30 кэВ флуенсом $\Phi = 2 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры поглощения порошков

В ИК-области на спектрах поглощения порошков $m\text{ZnO}$ и $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ зарегистрированы полосы при 445 , 505 и 750 см^{-1} (рис. 1). В аналогичном спектре нанопорошка $n\text{ZnO}$ обнаружены дополнительные полосы при 1600 и 3500 см^{-1} и значительно увеличена интенсивность полосы при 750 см^{-1} .

Полосы при 445 см^{-1} и 700 см^{-1} определяются растягивающими колебаниями решетки ZnO [10, 11]. Широкая полоса в диапазоне волновых чисел от 620 до 1200 см^{-1} обусловлена колебаниями связей Zn-O на поверхности порошка ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ [12]), многофононными колебаниями решетки ZnO ($700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ [13]), деформационными колебаниями связей Zn-O-H ($833\text{--}850\text{ см}^{-1}$ [14]). Валентные колебания адсорбированного на поверхности CO_2 приводят к возникновению малоинтенсивной полосы при $1360\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ [15, 16]. Полоса при 1600 см^{-1} обусловлена вибрационными колебаниями OH -групп и может быть связана с водой, растворенной в решетке нанопорошка [17]. Полоса при 3600 см^{-1} , как показали исследования [10], может быть обусловлена растягивающими O-H и C-O колебаниями. Увеличение интенсивности полос при 445 и 700 см^{-1} , а также появление полосы при 3600 см^{-1} в спектре нанопорошка по сравнению с исходным и модифицированным микропорошками может быть связано с большой удельной поверхностью и концентрацией ненаасыщенных связей нанопорошка. Концентрация сорбированных OH -групп и молекул CO на такой поверхности должна быть больше по сравнению с их концентрацией на поверхности порошков $m\text{ZnO}$ и $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$.

Спектры диффузного отражения в УФ, видимой и ближней ИК-областях исходного и модифицированных порошков после облучения электронами

Из спектров диффузного отражения ρ_λ исходного и модифицированных собственными наночастицами различной концентрации порошков $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ следует (рис. 2), что после модифицирования коэффициент отражения ρ в коротковолновой части спектра уменьшился, в длинноволновой увеличился. С увеличением концентрации наночастиц от 0.1 до 10.0 мас. % происходит смещение такого перехода в более длинноволновый диапазон от 900 до 1600 нм .

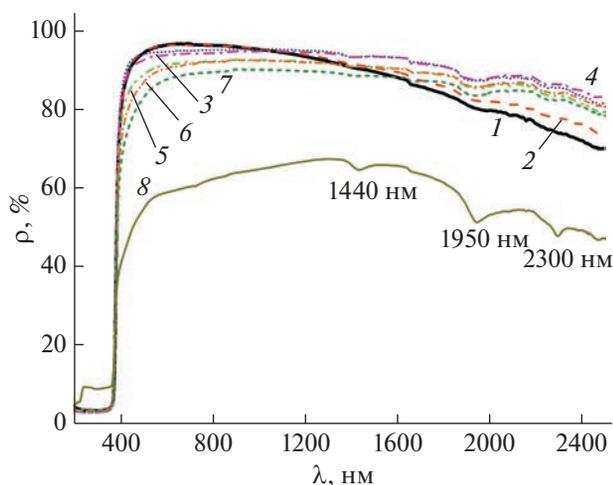


Рис. 2. Спектры диффузного отражения исходного (1), прогретого (2) и модифицированных порошков $mZnO$ с концентрацией наночастиц $nZnO$ 0.1 (3), 1.0 (4), 3.0 (5), 5.0 (6), 10.0 мас. % (7); спектр нанопорошка $nZnO$ (8).

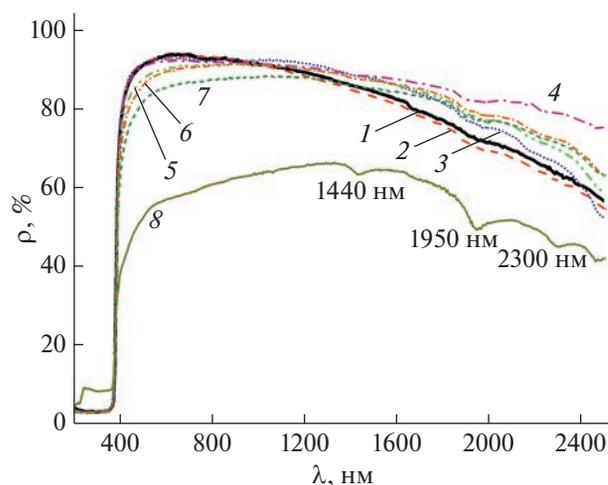


Рис. 3. Спектры диффузного отражения исходного (1), прогретого (2) и модифицированных порошков $mZnO$ с концентрацией наночастиц $nZnO$ 0.1 (3), 1.0 (4), 3.0 (5), 5.0 (6), 10.0 мас. % (7) и нанопорошка $nZnO$ (8) после облучения электронами с $E = 30$ кэВ при $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Облучение порошка $mZnO$ приводит к уменьшению коэффициента отражения во всем диапазоне спектра от 400 до 2500 нм (рис. 3). Спектры ρ_λ модифицированных порошков после облучения качественно такие же, как и до облучения. Абсолютные значения коэффициента отражения уменьшаются. Наибольшие изменения происходят в ближней ИК-области.

В разностных спектрах диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$), получаемых вычитанием спектра после облучения ($\rho_{\lambda\Phi}$) из спектра до облучения ($\rho_{\lambda 0}$), появляется слабо выраженная полоса поглощения в видимой области (рис. 4). В ближней ИК-области значения $\Delta\rho$ увеличиваются с ростом длины волны непрерывно и нелинейно. Спектр $\Delta\rho_\lambda$ прогретого облученного порошка $mZnO$ качественно такой же, как и спектр исходного облученного порошка. Но полоса в видимой области смещена в сторону больших длин волн и значения $\Delta\rho$ в ближней ИК-области существенно больше по сравнению со спектром непрогретого облученного порошка. Спектры $\Delta\rho_\lambda$ модифицированных наночастицами облученных порошков отличаются от спектров исходного и прогретого облученных порошков. Полоса в видимой области явно выраженная, более интенсивная, ее максимум смещен в коротковолновую область и соответствует 400 нм по сравнению с полосой исходного и прогретого порошков $mZnO$. Интенсивность этой полосы максимальная при малой концентрации наночастиц ($C = 0.1$ мас. %), при больших значениях концентрации она уменьшается.

Значения $\Delta\rho$ в ближней ИК-области в зависимости от концентрации наночастиц при $C = 0.1$ мас. % в области $\lambda \leq 2000$ нм они меньше, а в

области $\lambda > 2000$ нм больше аналогичных значений $\Delta\rho$ для прогретого порошка $mZnO$. Для всех других модифицированных при большей концентрации порошков $mZnO/nZnO$ они меньше значений $\Delta\rho$ для прогретого облученного порошка. По сравнению с исходным облученным порошком (спектр 1, рис. 2) в ближней ИК-области до 2000 нм значения $\Delta\rho$ модифицированных порошков меньше, в более длинноволновой области они больше. Исключение составляет спектр порошка при $C = 0.1$ мас. %, в котором значения $\Delta\rho$ в области $\lambda > 1400$ нм большие по сравнению со

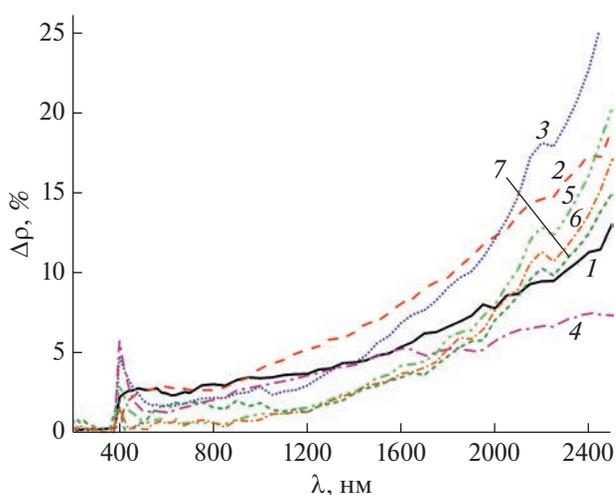


Рис. 4. Спектры $\Delta\rho_\lambda$ исходного (1), прогретого (2) и модифицированных порошков $mZnO$ с концентрацией наночастиц $nZnO$ 0.1 (3), 1.0 (4), 3.0 (5), 5.0 (6), 10.0 мас. % (7) после облучения электронами с $E = 30$ кэВ при $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

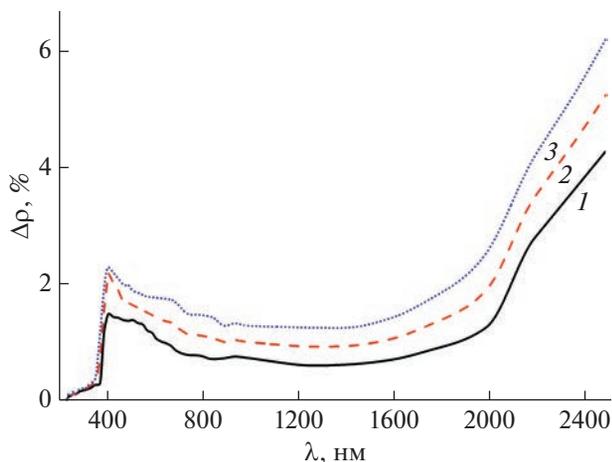


Рис. 5. Спектры $\Delta\rho_\lambda$ нанопорошка $n\text{ZnO}$ после облучения электронами с энергией 30 кэВ при флуенсе 1.00 (1), 2.13 (2), $3.25 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3).

значениями исходного и модифицированных порошков.

Поглощение в ближней ИК-области облученных электронами порошков $m\text{ZnO}$, как показали выполненные ранее исследования [18], обусловлено переходами между уровнями в зоне проводимости свободных электронов. Его, как и для других полупроводниковых соединений, можно описать степенной зависимостью [19]:

$$k = \alpha \lambda^\beta, \quad (1)$$

где k – коэффициент поглощения; α – постоянная, определяемая свойствами полупроводникового соединения, β – показатель степени, зависящий от совершенства кристаллической структуры и наличия дефектов в соединении. С ростом флуенса заряженных частиц при облучении электронами порошка $m\text{ZnO}$ ранее установлено увеличение показателя степени β [18].

Разностные спектры диффузного отражения нанопорошка $n\text{ZnO}$ в УФ, видимой и ближней ИК-областях

Для сравнения радиационной стойкости нанопорошка $n\text{ZnO}$ с порошком $m\text{ZnO}$ проводили его облучение при таких же значениях флуенса электронов. Регистрировали спектры r_λ до и после облучения и рассчитывали значения $\Delta\rho_\lambda$ и Δa_s .

Спектры $\Delta\rho_\lambda$ нанопорошков в зависимости от флуенса электронов (рис. 5) качественно такие же, как для исходного порошка $m\text{ZnO}$ и модифицированного наночастицами порошка $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$. В видимой области зарегистрирована полоса поглощения с максимумом около 400 нм, в ближней ИК-области значения $\Delta\rho$ увеличиваются с увеличением длины волны нелинейно. С увеличением

флуенса электронов значения $\Delta\rho$ возрастают в обеих областях спектра.

Изменение интегрального коэффициента поглощения после облучения исходного, модифицированных порошков и нанопорошка ZnO

Влияние концентрации наночастиц на радиационную стойкость модифицированных порошков. Наиболее информативным параметром в определении эффективности модифицирования наночастицами для повышения стойкости оптических свойств при облучении является изменение интегрального коэффициента поглощения (Δa_s). Величина Δa_s характеризует полосы поглощения всеми типами радиационных дефектов, образованных при облучении. К тому же она является одним из главных критериев надежности обеспечения теплового режима космических аппаратов, в системах терморегулирования которых используют такие пигменты. Поэтому определение оптимальной концентрации нанопорошков $n\text{ZnO}$ при модификации порошка $m\text{ZnO}$ осуществляли по величине Δa_s исходного, прогретого и модифицированных порошков.

Полученная зависимость значений Δa_s от концентрации нанопорошка (рис. 6) показывает, наличие оптимального значения, равного 5 мас. %. Значение Δa_s при такой концентрации составляет 0.012. Для исходного и прогретого порошков Δa_s существенно больше – 0.031 и 0.035 соответственно. Эффективность такого модифицирования, определяемая отношением Δa_s прогретого немодифицированного порошка $\Delta a_{\text{спр}}$, к величине Δa_s при оптимальной концентрации $\Delta a_{\text{сопт}}$ достигает почти трех: $\delta = \Delta a_{\text{спр}}/\Delta a_{\text{сопт}} = 2.92$.

Радиационная стойкость нанопорошка $n\text{ZnO}$. Для нанопорошка $n\text{ZnO}$ зависимость значений Δa_s от флуенса электронов показывает его высокую радиационную стойкость (рис. 7).

Величина Δa_s при максимальном значении флуенса электронов $\Phi = 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ составляет всего 0.015, а при $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ – 0.012.

Сравнивали радиационную стойкости по величинам Δa_s , рассчитанным по изменению спектров диффузного отражения порошков $m\text{ZnO}$ и $n\text{ZnO}$ после облучения электронами. Результаты сравнения показывают, что Δa_s нанопорошка меньше в 2.06, 2.58 и 2.33 раз по сравнению с порошком $m\text{ZnO}$ после облучения электронами флуенсом 1, 2 и $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ соответственно.

Такой результат – лучшая радиационная стойкость нанопорошков по сравнению с порошками с частицами размером в несколько мкм одного и того же соединения – не является заранее предсказуемым. Нанопорошки обладают большой поверхностью и большой концентрацией соб-

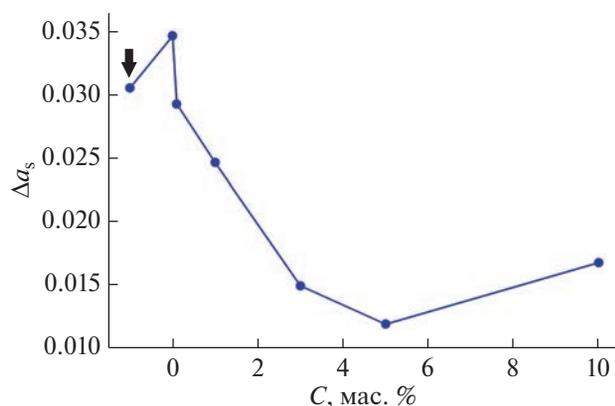


Рис. 6. Зависимость значений Δa_s порошков $mZnO/nZnO$ после облучения электронами с $E = 30$ кэВ при $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ от концентрации наночастиц. Стрелкой показано значение Δa_s в исходном порошке.

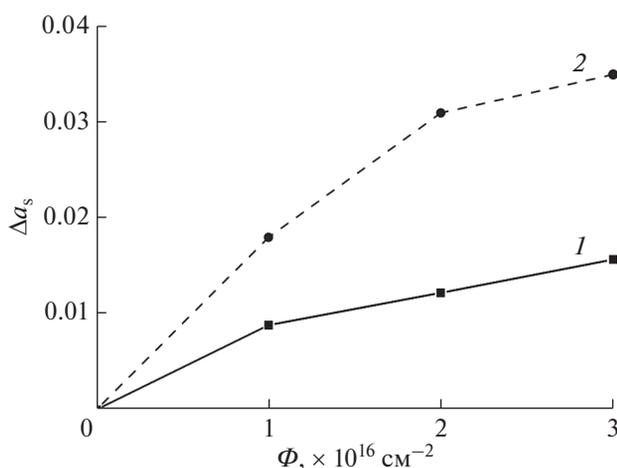


Рис. 7. Зависимость изменений коэффициента поглощения a_s нанопорошка $nZnO$ (1) и порошка с частицами размером в несколько мкм $mZnO$ (2) от флюенса электронов.

ственных дефектов еще до облучения электронами. При облучении электронами в них может образовываться большая концентрация центров поглощения как на радиационных дефектах, так и на дефектах, существующих в исходном состоянии. И их радиационная стойкость может быть меньше по сравнению с порошками с частицами размером в несколько мкм. На наночастицах может происходить релаксация образованных облучением дефектов, что приведет к уменьшению концентрации этих дефектов.

Если же наночастицы осаждены на поверхности зерен и гранул размером в несколько мкм, то они выступают в роли центров релаксации первичных дефектов, образованных в этих порошках. И эта функция нанопорошков обеспечивает увеличение радиационной стойкости микропо-

рошков, что и зарегистрировано в экспериментальных исследованиях [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены исследования ИК-спектров поглощения, спектров диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$) и интегрального коэффициента поглощения (Δa_s) до и после облучения электронами и модификации порошков оксида цинка с частицами размером в несколько мкм $mZnO$ собственными наночастицами $nZnO$ в различной концентрации в диапазоне 0.1–10 мас. %. Показано, что радиационная стойкость нанопорошка $nZnO$ при облучении электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = (1-3) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) более чем в 2 раза превышает радиационную стойкость порошка $mZnO$. Установлено, что оптимальная концентрация нанопорошка $nZnO$ для модификации порошка с частицами размером в несколько мкм $mZnO$ равна 5 мас. %. При такой концентрации изменение интегрального коэффициента поглощения после облучения электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) модифицированного порошка в 2.95 раз меньше по сравнению с немодифицированным порошком, т.е. радиационная стойкость модифицированного порошка при данных условиях облучения в 2.95 раза выше.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-72-10032, <https://rscf.ru/project/21-72-10032/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нещименко В.В.* Исследование структуры, свойств и радиационной стойкости оксидных порошков, модифицированных наночастицами: Дис. д-ра физико-математических наук: 01.04.07. Томск: ИФПМ, 2017, 325 с.
2. *Brown R.R., Fogdall L.B., Cannaday S.S.* // Prog. Astronautics: Thermal Design Principles of Spacecraft and Entry. 1969. V. 21. P. 697.
3. *Heydari V., Bahreini Z.* // J. Coat. Technol. Res. 2018. V. 15. P. 223.
4. *Mastan R., Khorsand Zak A., Pilevar Shahri R.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 8582.
5. *Chen H., Li P., Zhou H.* // Mater. Res. Bull. 2022. V. 146. P. 111572.
6. *Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Li C., He S., Yang D.* // J. Mater. Res. 2009. V. 24. P. 19.
7. *Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y., Dvoretiskii M.I.* // Instrum. Exp. Tech. 1985. V. 28. P. 929.
8. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables (2005) ASTM Int. PA, USA. <https://www.astm.org/e0490-00ar19.html>.

9. ASTM E903-96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres (2005) ASTM Int. PA, USA. <https://www.astm.org/e0903-96.html>
10. Djaja N., Montja D., Saleh R. // Adv. Mater. Phys. Chem. 2013. V. 3. P. 33.
11. Shokry H.H., Elkady M.F., El-Shazly A.H., Bamufleh Hisham S. // J. Nanomaterials. 2014. P. 967492.
12. Davydov A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003. 641 p.
13. Bocuzzi F., Morterra C., Scala R., Zecchina A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. P. 2059.
14. Bocuzzi F., Borello E., Zecchina A., Bossi A., Camia M. // J. Catalysis. 1978. V. 51. P. 150.
15. Saussey J., Lavalley J.-C., Bovet C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. P. 1457.
16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
17. Indrajith Naik E., Sunil Kumar Naik T.S., Pradeepa E., Simranjeet Singh, Bhojya Naik H.S. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 281. P. 125860.
18. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. // Известия Вузов. Физика. 1988. № 7. С. 86.
19. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Энергия, 1976, 416 с.
20. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Li C. // Dyes and Pigments. 2016. V. 131. P. 256.
21. Abu-Shamleh A., Alzubi H., Alajlouni A. // Photon. Nanostructures. Fundamentals Appl. 2021. V. 43. P. 100862.

On the Radiation Stability of ZnO Powders Modified with Own Nanoparticles

M. M. Mikhailov^{1, *}, S. A. Yuryev^{1, **}, A. N. Lapin¹, V. A. Goronchko¹

¹Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634000 Russia

*e-mail: membrana2010@mail.ru

**e-mail: yusalek@gmail.com

Changes in the diffuse reflectance spectra ($\Delta\rho_\lambda$) and integral absorption coefficient (Δa_s) in the range of 0.2–2.5 μm were studied after modification of zinc oxide powders with few μm particles ($m\text{ZnO}$) via own $n\text{ZnO}$ nanoparticles of various concentrations in the range of 0.1–10.0 wt %. A decrease in the reflection coefficient (ρ) in the range of 0.4–1.0 μm and its increase in the range of 1.0–2.5 μm in the modified $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ powders was established. Electron irradiation ($E = 30 \text{ keV}$, $F = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) of $m\text{ZnO}$, $n\text{ZnO}$, and $m\text{ZnO}/n\text{ZnO}$ powders with different concentrations of nanoparticles showed that the optimal concentration of nanoparticles is 5 wt %. The radiation stability of the modified powder at this concentration increased by a factor of 2.95, the radiation stability of a nanopowder is more than 2 times higher than that of a powder with particles a few microns in size. When irradiated with electrons all three types of powders form their own point defects, which absorb in the visible region, and free electrons, which absorb in the near-IR region.

Keywords: zinc oxide, powders, nanoparticles, modification, optical properties, absorption spectrum, reflection spectrum.

УДК 535.015

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КОЛЛИМАЦИИ КОГЕРЕНТНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ПУЧКА ПРИ ПОМОЩИ ПЛАНАРНОГО МНОГОЛИНЗОВОГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА

© 2023 г. Д. А. Зверев^{а, *}, В. А. Юнкин^б, С. М. Кузнецов^б, А. А. Баранников^а, М. Н. Сороковиков^а, М. А. Воеводина^а, А. А. Снигирев^а

^аБалтийский федеральный университет им. И. Канта,
Калининград, 236041 Россия

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

*e-mail: daswazed@gmail.com

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 14.11.2022 г.

Предложен метод определения степени коллимации когерентного рентгеновского пучка при помощи планарного многолинзового интерферометра. Метод основан на анализе изображений Тальбота, представляющих собой периодические картины интерференционных полос, формируемых интерферометром на соответствующих расстояниях. Высокая чувствительность положения и периода интерференционных полос к форме волнового фронта рентгеновского пучка позволяет определить степень его коллимации, а также оценить когерентные свойства излучения. Эффективность предложенного подхода продемонстрирована экспериментально на исследовательской станции ID15B источника синхротронного излучения ESRF. Выполнено теоретическое исследование, представлены соответствующие результаты компьютерного моделирования. Полученные экспериментальные данные полностью соответствуют теоретическим оценкам.

Ключевые слова: рентгеновская оптика, составные преломляющие линзы, когерентность, интерферометр, синхротрон, диагностика источника.

DOI: 10.31857/S1028096023060201, **EDN:** DJSEKC

ВВЕДЕНИЕ

Развитие источников синхротронного излучения, подразумевающее увеличение их спектральной яркости, улучшение когерентных и коллимационных свойств генерируемого рентгеновского пучка, стимулирует работы по созданию рентгеновской оптики, способной в полной мере раскрыть и использовать весь потенциал яркого, направленного синхротронного излучения. Современная рентгеновская оптика оказала влияние на становление большинства синхротронных методов исследования, таких как, например, рентгеновская фазово-контрастная микроскопия, фотонная корреляционная спектроскопия, когерентная дифракционная томография или интерферометрия. В то же время самая молодая рентгеновская преломляющая оптика [1], способная эффективно управлять жестким рентгеновским излучением, становится все более востребованной, демонстрируя свою универсальность и применимость.

Сегодня рентгеновская преломляющая оптика повсеместно используется на исследовательских

станциях синхротронных источников излучения, некоторые из них полностью на ней основаны [2–4]. Очевидно, что наряду с предельными характеристиками источников синхротронного излучения мощный потенциал и стремительно растущая популярность преломляющей оптики определяют образ современного синхротронного эксперимента. Такой тип оптики позволяет полноценно реализовать возможности современных рентгеновских методов визуализации, требующих различных преобразований волнового фронта, например, для создания специального освещения. Он может быть эффективно использован для задач диагностики источника, транспорта и подготовки рентгеновского пучка, в методах рентгеновской интерферометрии, для формирования периодической пространственной структуры пучка [5–9].

Следует отметить, что рентгеновская интерферометрия на основе преломляющей оптики является относительно новым направлением в современной экспериментальной физике. Первый

рентгеновский интерферометр, использующий явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решетках трех монокристаллов для формирования периодической интерференционной картины, был описан в 1965 г. в работах Бонзе и Харта [10]. С появлением современных источников синхротронного излучения стали доступны классические интерферометрические эксперименты как на основе элементов дифракционной оптики, такие как метод двойной щели Юнга [11–14] или интерферометрия Тальбота [15–17], так и на основе преломляющей оптики [18–22]. Со дня своего возникновения рентгеновская интерферометрия продемонстрировала поистине уникальные возможности в различных областях изучения конденсированных сред: при измерении фундаментальных физических констант, параметров кристаллической решетки, изучении структурных дефектов в почти совершенных монокристаллах. Сегодня рентгеновские интерферометры используются в исследованиях, требующих времяразрешающей диагностики объектов, для определения параметров жесткого рентгеновского излучения, а также при исследовании слабопоглощающих (фазовых) объектов [23–26].

Обеспечение возможности регулирования поперечного размера пучка, а также управления плотностью потока фотонов является одной из наиболее востребованных задач современной рентгеновской оптики. Так, например, предложенный ранее расширитель пучка [27] на основе многолинзового интерферометра обеспечивает возможность наблюдения крупных объектов, исследуемых методами фазово-контрастной визуализации и проекционной рентгенографии, без процесса их сканирования, а коллимация и фокусировка излучения при помощи составных преломляющих линз [28–30] позволяет увеличить плотность потока фотонов на образце, обеспечивая высокое временное разрешение современных методов исследования. Подобные подходы к подготовке рентгеновского пучка дают возможность проводить исследования объектов, чувствительных к радиационным нагрузкам: различных полимеров или биологических образцов. Немаловажным является возможность сохранения когерентных свойств формируемого пучка, а также и эффективность его преобразования.

В настоящей работе предложен новый метод определения степени коллимации когерентного рентгеновского пучка при помощи планарного многолинзового интерферометра. Метод был теоретически описан, а представленные аналитические оценки показали, что положение интерференционных полос, формируемых интерферометром, позволяет определить степень коллимации (угловую расходимость) рентгеновского пучка. Экспериментальная демонстрация предложенного подхода была выполнена при энергии рент-

геновского излучения 30 кэВ на исследовательской станции ID15B ESRF (Гренобль, Франция), где в качестве коллимирующего устройства была использована составная преломляющая линза. Было показано, что составная преломляющая линза, установленная на фокусном расстоянии от источника, формирует плоский волновой фронт рентгеновского пучка, обеспечивая высокую степень его коллимации.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Рентгеновский многолинзовый интерферометр представляет собой массив из M параллельных идентичных планарных составных преломляющих линз, установленных на одинаковом расстоянии d друг от друга. Каждая составная линза имеет физическую апертуру A и состоит из N отдельных двояковогнутых параболических линз с радиусом кривизны R в вершине образующих их парабол. Такая система линз способна преобразовывать плоский монохроматический рентгеновский пучок с длиной волны λ в набор из M взаимно когерентных пучков, каждый из которых фокусируется на расстоянии $f = R/2N\delta$, где δ – декремент показателя преломления n материала интерферометра. Сформированные фокусы разнесены в поперечном направлении на расстоянии d относительно друг друга, а их размер ограничен дифракционным пределом $\sigma_f = \lambda f / 2A_{\text{эф}}$ и на несколько порядков меньше расстояния между ними, где $A_{\text{эф}}$ – эффективная апертура одной составной преломляющей линзы. Эффективная апертура $A_{\text{эф}} \approx (\lambda \delta / 2\beta)^{1/2}$ зависит от поглощения рентгеновского излучения в материале интерферометра, которое описывается мнимой частью $i\beta$ его показателя преломления $n = 1 - \delta + i\beta$ [31]. В общем случае на произвольном расстоянии z от фокусов интерференционное поле имеет сложную пространственную структуру, однако для некоторых расстояний выполняется условие конструктивной интерференции, а результирующая сумма волн представляет собой периодическое распределение амплитуды волнового поля в плоскости наблюдения. Например, периодическая система линейных источников воспроизводится в виде интерференционных полос с периодом $\Lambda = d$, наблюдаемых на расстоянии Тальбота $z = Z_T = 2d^2/\lambda$. На половине расстояния Тальбота $z = 1/2Z_T$ формируется аналогичное изображение, но смещенное в пространстве на половину периода полос. Кратное уменьшение периода полос $\Lambda = d/q$, соответствующее дробному эффекту Тальбота, наблюдается на расстояниях $z = Z_T/q$, где $q > 2$ – целое число.

В случае освещения многолинзового интерферометра точечным источником, находящимся на расстоянии z_0 от него, положение формируемых

сфокусированных пучков z_f определяется формулой тонкой линзы $1/f = 1/z_0 + 1/z_f$. Интерференционная картина от M вторичных источников, представляющая собой интерференционные полосы, масштабно увеличивается с коэффициентом:

$$C = (z_f + z^* + z_0)/(z_f + z_0) \quad (1)$$

и наблюдается на расстоянии z^* от них. Данное расстояние может быть выражено следующим образом:

$$1/(z_f + z^*) + 1/z_0 = 1/(f + z), \quad (2)$$

где z – соответствующее расстояние Тальбота.

При использовании источника рентгеновского излучения с конечным размером s_0 только часть расходящихся пучков, сформированных составными преломляющими линзами интерферометра, лежащими в области когерентности падающего на него излучения, участвует в формировании интерференционных полос. Количество таких пучков можно оценить как $M_{\text{coh}} = l_{\text{coh}}/d < M$, где $l_{\text{coh}} = \lambda z_0/s_0$ – длина области пространственной когерентности рентгеновского пучка, формируемого источником. Ширина формируемых интерференционных полос ω увеличивается: $\Lambda/M_{\text{coh}} > \Lambda/M$. Очевидно, что наблюдение интерференционных полос будет невозможно при размере источника $s_0 \gg \lambda z_0/d$, при котором длина когерентности меньше расстояния между соседними составными преломляющими линзами, входящими в состав интерферометра.

МЕТОД И ЕГО ЭКСПЕРИМЕНАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Метод определения степени коллимации рентгеновского пучка при помощи многолинзового интерферометра основан на способности интерферометра формировать интерференционную картину полос лишь на определенных расстояниях z^* от его фокусов, зависящих от расходимости падающего пучка, в общем случае обусловленной расположением источника излучения. При конечном расстоянии между источником и интерферометром, согласно (2), расстояние до области формирования интерференционных полос увеличивается по сравнению с соответствующим расстоянием Тальбота, на котором наблюдается сложная интерференционная структура. Использование какого-либо коллимирующего устройства, формирующего плоский волновой фронт падающего на интерферометр пучка, например, составной преломляющей линзы, обеспечивает условия для возникновения периодической интерференционной картины полос на расстояниях Тальбота. Таким образом, определяя положение области формирования интерференционных полос, возможно точно определить степень колли-

мации рентгеновского пучка, формируемого коллимирующим устройством.

Демонстрация предложенного подхода была выполнена на исследовательской станции ID15B источника синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция) при энергии рентгеновского излучения 30 кэВ. Многолинзовый интерферометр, состоящий из 100 параллельных планарных составных преломляющих линз, разделенных в поперечном направлении расстоянием $d = 10$ мкм, был установлен на расстоянии 44.3 м от ондуляторного источника излучения, имеющего размеры 30×300 мкм в вертикальном и горизонтальном направлениях соответственно. Каждая составная преломляющая линза используемого интерферометра включает 29 двояковогнутых параболических линз, имеющих физическую апертуру $A = 10$ мкм и радиус кривизны в вершинах их параболических преломляющих поверхностей $R = 1.25$ мкм. На рис. 1 представлены изображения 100-линзового интерферометра, полученные при помощи растрового электронного микроскопа Zeiss Crossbeam 540, входящего в состав уникальной научной установки “Научно-образовательный многофункциональный комплекс подготовки и проведения синхротронных исследований” (УНУ “SynchrotronLike”).

Перед интерферометром была установлена двухкоординатная щель размерами 700×35 мкм в вертикальном и горизонтальном направлениях, ограничивающая его апертуру. Изображения интерференционных картин регистрировали с помощью высокоразрешающего рентгеновского детектора PCO с пространственным разрешением около 2 мкм (эффективный размер пикселя составлял 0.74 мкм), расположенного на расстоянии Тальбота $Z_T = 4.84$ м. Оптическая схема эксперимента представлена на рис. 2.

Без использования составной преломляющей линзы четкое изображение периодической картины полос формируется на расстоянии $z^* = 5.44$ м, большем, чем расстояние Тальбота, что обусловлено сферическим волновым фронтом рентгеновского пучка, формируемого источником. При этом на расстоянии Тальбота наблюдалось изображение пучка, имеющее сложную интерференционную структуру (рис. 3а).

Составная преломляющая линза, включающая девять бериллиевых одиночных параболических линз с радиусом кривизны их преломляющих поверхностей 200 мкм, была установлена на расстоянии 34 м от источника. При используемой энергии рентгеновского излучения 30 кэВ расчетное фокусное расстояние такой линзы совпадает с расстоянием от нее до источника. Это обеспечивает высокую степень коллимации преобразованного пучка, волновой фронт которого становится плоским. В этом случае многолинзовый интерфе-

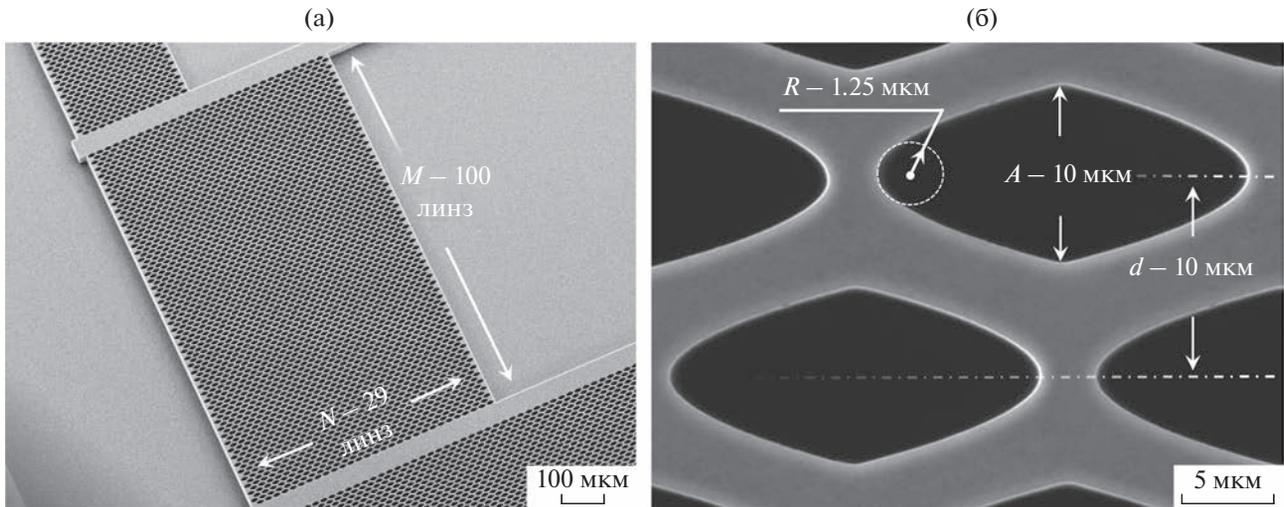


Рис. 1. Изображения 100-линзового интерферометра, полученные в разном масштабе при помощи растрового электронного микроскопа.

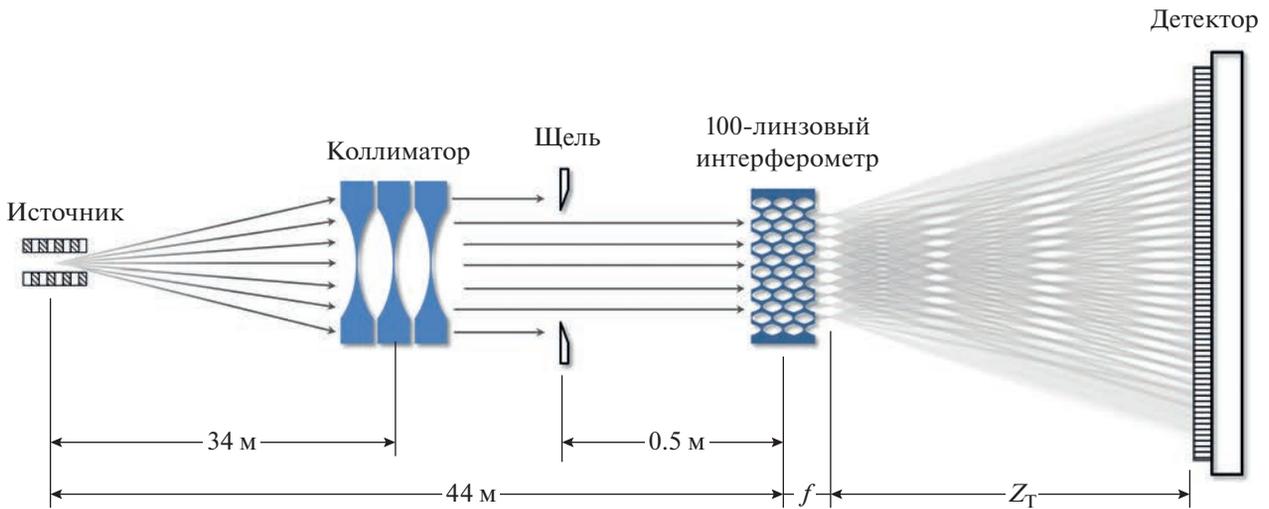


Рис. 2. Экспериментальная оптическая схема тестирования метода определения степени коллимации рентгеновского пучка.

рометр, освещаемый сфокусированным рентгеновским пучком, формирует периодическую картину интерференционных полос, наблюдаемую на расстоянии Тальбота $Z_T = 4.84$ м (рис. 3б).

На рис. 3в представлено распределение интенсивности, полученное в сечении изображения интерференционных полос. Измеренный период интерференционной картины составил $\Lambda = 10 \pm \pm 0.05$ мкм, что полностью соответствует результатам компьютерного моделирования рассматриваемой оптической схемы, выполненного с учетом конечного размера источника $s_0 = 30$ мкм и пространственного разрешения используемого высокоразрешающего детектора $l_d = 2$ мкм. Изме-

ренная ширина интерференционной полосы $\omega = 3.3 \pm 0.8$ мкм позволяет оценить эффективный вертикальный размер источника, используя выражение:

$$\omega = \left[(\Lambda ds_0 / \lambda z_0)^2 + \sigma_f^2 + l_d^2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

учитывающее вклад дифракционного уширения рентгеновского пучка σ_f на физической апертуре преломляющих линз интерферометра и пространственное разрешение детектора l_d в ширину формируемых интерференционных полос. Рассчитанный вертикальный размер источника составил 37 ± 15 мкм, что немного превышает его характерное значение 30 мкм.

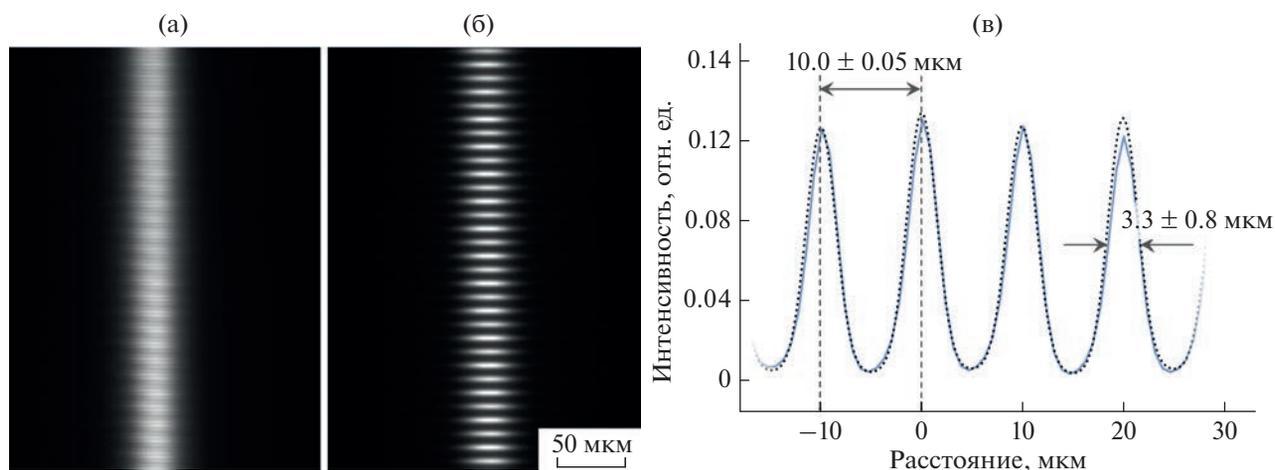


Рис. 3. Интерференционные картины, наблюдаемые на расстоянии Тальбота без использования (а) и с использованием (б) составной преломляющей линзы для коллимации рентгеновского пучка. Распределение интенсивности в сечении изображения Тальбота (в): сплошная линия – эксперимент; пунктир – моделирование.

Следует отметить, что столь грубая оценка размера источника связана с необходимостью учитывать в расчетах пространственное разрешение используемого высокоразрешающего детектора, вносящее существенный вклад в уширение интерференционных полос на изображении. Вклад дифракционного уширения рентгеновского пучка на физической апертуре преломляющих линз интерферометра пренебрежимо мал по сравнению с пространственным разрешением детектора и не превышает 100 нм. Более точно определить размер источника можно только в том случае, когда пространственное разрешение детектора будет значительно меньше истинной ширины полосы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в настоящей работе новый метод определения степени коллимации рентгеновского пучка при помощи планарного многолинзового интерферометра является яркой демонстрацией возможности применения преломляющей оптики для формирования пучка на современных источниках рентгеновского излучения. Было показано, что оптические свойства рассматриваемого рентгеновского интерферометра, состоящего из ста рядов составных преломляющих линз, могут быть описаны с использованием формализма изображений Тальбота [21, 22], в рамках которого периодическая пространственная структура пучка формируется лишь на определенных расстояниях. Вне этих расстояний наблюдается более сложная интерференционная картина. Чувствительность формируемых изображений к форме волнового фронта рентгеновского пучка позволяет определить степень его коллимации, а также оценить когерентные свойства излучения.

Эффективность предложенного подхода продемонстрирована экспериментально на исследовательской станции ID15В источника синхротронного излучения ESRF при энергии 30 кэВ. На расчетном расстоянии Тальбота были зарегистрированы интерференционные картины, соответствующие прямому когерентному освещению интерферометра пучком со сферическим волновым фронтом, генерируемым ондуляторным источником, и пучку с плоским волновым фронтом, предварительно сколлимированным при помощи составной преломляющей линзы. Было показано, что составная преломляющая линза, установленная на фокусном расстоянии от источника, обеспечивает высокую степень коллимации преобразованного пучка с плоским волновым фронтом. Дополнительный анализ формируемых в представленном эксперименте интерференционных полос позволил оценить размер источника излучения, что делает многолинзовый интерферометр гибким и универсальным инструментом не только для подготовки и формирования рентгеновского пучка, но и для диагностики источника. Полученные экспериментальные данные полностью соответствуют теоретическим представлениям.

Стоит отметить, что рассматриваемая система линз может быть использована и для визуализации слабопоглощающих образцов подобно решеточным интерферометрам Тальбота [15–17]. Многолинзовый интерферометр является более гибким и эффективным формирователем периодических интерференционных картин. Многолинзовый интерферометр способен работать в широком диапазоне значений энергии жесткого рентгеновского излучения, в котором решеточный интерферометр становится слабопоглощающим и теряет

свою эффективность. Кроме того, размер фокусных пятен, создаваемых каждым рядом линз, может быть в десятки раз меньше размера щелей решеточного интерферометра, а числовая апертура расходящихся из фокусов пучков может значительно превышать углы дифракции рентгеновских лучей на щелях решеточного интерферометра.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена: при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по гранту № 075-15-2021-1362 в части разработки теории; при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12043) в части обработки и анализа результатов исследования. Экспериментальная реализация метода выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030” БФУ им. И. Канта. Работа В.А. Юнкина по созданию кремниевых интерферометров была частично поддержана в рамках ГЗ № 075-00706-22-00. Работа М.Н. Сороковикова по исследованию геометрических характеристик составных преломляющих линз интерферометра выполнена при финансовой поддержке БФУ им. И. Канта в рамках научного проекта № 121122900221-9.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов с третьими лицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B.* // Nature. 1996. V. 384. № 6604. P. 49. <https://doi.org/10.1038/384049a0>
2. *Snigireva I., Polikarpov M., Snigirev A.* // Synchrotron Radiat. News. 2022. V. 34. № 6. P. 12. <https://doi.org/10.1080/08940886.2021.2022387>
3. *Snigirev A.* // Synchrotron Free Electron Laser Radiat. Gener. Appl. (SFR-2022). Novosibirsk, June 27–30, 2022. P. 120. <https://indico.inp.nsk.su/event/61/attachments/1533/2171/SFR-22Bookofabstracts.8.06.pdf#page=122> (accessed 16 September 2022)
4. *Vaughan G.B.M., Wright J.P., Bytchkov A., Rossat M., Gleyzolle H., Snigireva I., Snigirev A.* // J. Synchrotron Radiat. 2011. V. 18. № Pt 2. P. 125. <https://doi.org/10.1107/S0909049510044365>
5. *Moosmann J., Ershov A., Altapova V., Baumbach T., Prasad M.S., Labonne C., Xiao X., Kashef J., Hofmann R.* // Nature. 2013. V. 497. № 7449. P. 374. <https://doi.org/10.1038/nature12116>
6. *Otten A., Köster S., Struth B., Snigirev A., Pfohl T.* // J. Synchrotron Radiat. 2005. V. 12. № 6. P. 745. <https://doi.org/10.1107/S0909049505013580>
7. *Roth T., Detlefs C., Snigireva I., Snigirev A.* // Opt. Commun. 2015. V. 340 P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2014.11.094>
8. *Snigirev A., Snigireva I., Kohn V., Kuznetsov S., Schelokov I.* // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. № 12. P. 5486. <https://doi.org/10.1063/1.1146073>
9. *Zverev D., Barannikov A., Snigireva I., Snigirev A.* // Opt. Express. 2017. V. 25. № 23. P. 28469. <https://doi.org/10.1364/oe.25.028469>
10. *Bonse U., Hart M.* // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. № 8. P. 155. <http://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1754212>
11. *Leitenberger W., Kuznetsov S.M., Snigirev A.* // Opt. Commun. 2001. V. 191. № 1–2. P. 91. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(01\)01104-X](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(01)01104-X)
12. *Paterson D., Allman B.E., McMahon P.J., Lin J., Moldovan N., Nugent K.A., McNulty I., Chantler C.T., Retsch C.C., Irving T.H.K., Mancini D.C.* // Opt. Commun. 2001. V. 195. № 1–4. P. 79. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(01\)01276-7](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(01)01276-7)
13. *Leitenberger W., Wendrock H., Bischoff L., Weitkamp T.* // J. Synchrotron Radiat. 2004. V. 11. № 2. P. 190. <https://doi.org/10.1107/S0909049503029169>
14. *Lyubomirskiy M., Snigireva I., Snigirev A.* // Opt. Express. 2016. V. 24. № 12. P. 13679. <https://doi.org/10.1364/oe.24.013679>
15. *David C., Nöhammer B., Solak H.H., Ziegler E.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 17. P. 3287. <https://doi.org/10.1063/1.1516611>
16. *Momose A., Kawamoto S., Koyama I., Hamaishi Y., Takai, K., Suzuki Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. V. 42. № 7B. P. L866. <https://doi.org/10.1143/jjap.42>
17. *Pfeiffer F., Kottler C., Bunk O., David C.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. № 10. P. 1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.108105>
18. *Snigirev A., Snigireva I., Kohn V., Yunkin V., Kuznetsov S., Grigoriev M.B., Roth T., Vaughan G., Detlefs C.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. № 6. P. 064801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.064801>
19. *Zverev D., Snigireva I., Kohn V., Kuznetsov S., Yunkin V., Snigirev A.* // Opt. Express. 2020. V. 28. № 15. P. 21856. <https://doi.org/10.1364/oe.389940>
20. *Sorokovikov M., Zverev D., Yunkin V., Kuznetsov S., Snigireva I., Snigirev A., Sorokovikov M.* // Proc. SPIE. V. 11839. № 8. P. 48. <https://doi.org/10.1117/12.2595017>
21. *Lyubomirskiy M., Snigireva I., Kohn V., Kuznetsov S., Yunkin V., Vaughan G., Snigirev A.* // J. Synchrotron Radiat. 2016. V. 23. P. 1104. <https://doi.org/10.1107/S160057751601153X>
22. *Snigirev A., Snigireva I., Lyubomirskiy M., Kohn V., Yunkin V., Kuznetsov S.* // Opt. Express. 2014. V. 22. № 21. P. 25842. <https://doi.org/10.1364/oe.22.025842>
23. *Dilmanian F.A., Zhong Z., Ren B., Wu X.Y., Chapman L.D., Orion I., Thomlinson W.C.* // Phys. Med. Biol. 2000. V. 45. № 4. P. 933. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/45/4/309>
24. *Svatos J., Polack F., Joyeux D., Phalippou D.* // Opt. Lett. 1993. V. 18. № 16. P. 1367. <https://doi.org/10.1364/ol.18.001367>
25. *Momose A., Yashiro W., Maikusa H., Takeda Y.* // Opt. Express. 2009. V. 17. № 15. P. 12540. <https://doi.org/10.1364/oe.17.012540>

26. Momose A., Takeda T., Itai Y., Hira K. // Nat. Med. 1996. V. 2. № 4. P. 473.
<https://doi.org/10.1063/1.1145931>
27. Zverev D., Snigireva I., Sorokovikov M., Kuznetsov S., Yunkin V., Snigirev A. // Opt. Express. 2021. V. 29. № 22. P. 35038.
<https://doi.org/10.1364/OE.434656>
28. Narikovich A., Polikarpov M., Barannikov A., Klimova N., Lushnikov A., Lyatun I., Bourenkov G., Zverev D., Panormov I., Sinitsyn A., Snigireva I., Snigirev A. // J. Synchrotron Radiat. 2019. V. 26. № 4. P. 1208.
<https://doi.org/10.1107/S1600577519005708>
29. Snigirev A., Snigireva I., Vaughan G., Wright J., Rossat M., Bytchkov A., Curfs C. // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 186. № 1. P. 12073.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/186/1/012073>
30. Chumakov A.I., Rüffer R., Leupold O., Barla A., Thiess H., Asthalter T., Doyle B.P., Snigirev A., Baron A.Q.R. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 1. P. 31.
<https://doi.org/10.1063/1.126867>
31. Kohn V.G. // J. Synchrotron Radiat. 2017. V. 24. № 3. P. 609.
<https://doi.org/10.1107/S1600577517005318>

Determining the Collimation Degree for a Coherent X-Ray Beam Using a Planar Multilens Interferometer

D. A. Zverev^{1,*}, V. A. Yunkin², S. M. Kuznetsov², A. A. Barannikov¹, M. N. Sorokovikov¹,
 M. A. Voevodina¹, A. A. Snigirev¹

¹*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia*

²*Institute of Microelectronics Technology RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

A method is proposed for determining the degree of collimation of a coherent X-ray beam using a planar multilens interferometer. The method is based on analyzing Talbot images, which are periodic patterns of interference fringes formed by the interferometer at appropriate distances. The high sensitivity of the position and period of the interference fringes to the shape of the X-ray beam wave front makes it possible to determine the degree of its collimation, as well as to evaluate the coherent properties of the radiation. The effectiveness of the proposed approach has been experimentally demonstrated at the ID15B beamline of the ESRF synchrotron radiation source. A theoretical study has been carried out, and the corresponding results of computer simulation have been presented. The experimentally data obtained fully correspond to the theoretical estimates.

Keywords: X-ray optics, compound refractive lenses, coherence, interferometer, synchrotron, source diagnostics.

УДК 542.941.7

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА АММИНБОРАНА С КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2023 г. Н. Я. Дьянкова^а, Н. В. Лапин^а, В. В. Гринько^{а, *}, А. Ф. Вяткин^а

^аИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН), Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: grinko@iptm.ru

Поступила в редакцию 28.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Проведено исследование кинетики выделения водорода при реакции гидролиза водных растворов амминборана с катализаторами на основе кобальта, нанесенных на различные подложки — $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, Co/ZnO , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{цеолит}$, $\text{Co}/\text{цеолит}$, а также использованных в виде порошка $\text{Co}(\text{OH})_2$. Определены в каждом случае порядок реакции, константы скорости и кажущаяся энергия активации реакции, скорость выделения водорода в процессе гидролиза в области температур 35–80°C. Во всех случаях использовали раствор амминборана концентрацией 0.078 М. Количество активной части катализаторов определяли химическим методом, оно составляло 7.5–10% от общей массы катализатора. Для низкотемпературного катализатора $\text{Co}-\text{В}$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ кинетические зависимости соответствуют нулевому или близкому к нулевому порядку реакции. При использовании катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, Co/ZnO , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{цеолит}$, $\text{Co}/\text{цеолит}$ наблюдается первый порядок реакции. Максимальная скорость выделения водорода при 80°C была в случае катализаторов Co/ZnO — $3125 \text{ млН}_2 \cdot (\text{г-кат})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (частота оборота $\text{TOF} = 8.2 \text{ мин}^{-1}$) и $\text{Co}-\text{В}$ — $3750 \text{ млН}_2 \cdot (\text{г-кат})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($\text{TOF} = 11.7 \text{ мин}^{-1}$) соответственно. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации реакции каталитического гидролиза амминборана для катализаторов: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ — 26.0, $\text{Co}-\text{В}$ — 44.8, $\text{Co}(\text{OH})_2$ черной — 43.4, $\text{Co}(\text{OH})_2$ голубой — 47.4 кДж/моль соответственно.

Ключевые слова: гидролиз, амминборан, кобальтовые катализаторы, подложки, оксид цинка, цеолит, водород, кажущаяся энергия активации реакции, порядок реакции, модель Ленгмюра–Хиншельвуда.

DOI: 10.31857/S1028096023090042, **EDN:** ZKYGWX

ВВЕДЕНИЕ

Водород, один из экологически безопасных источников энергии, привлекает все больше внимания как альтернативный источник энергии, в частности для питания транспортных средств и портативных устройств, работающих на топливных элементах. Среди многих систем хранения водорода химические гидриды не только обладают высокой емкостью, но и производят сверхчистый водород в присутствии соответствующих катализаторов при комнатной температуре [1].

Наиболее привлекательными материалами в этой категории за последние два десятилетия стали NaBH_4 и NH_3BH_3 [2–7]. Амминборан NH_3BH_3 предпочтителен из-за высокой плотности водорода (19.6 мас. % — наивысшее стехиометрическое содержание водорода среди всех борогидридов), нетоксичности, безопасного хранения, высокой растворимости в воде, долговременной стабильности в водном растворе и низкотемпера-

турного дегидрирования. Однако для полной дегидрогенизации амминборана требуется температура выше 500°C.

Гидролиз является удобным способом получения водорода из амминборана, поскольку эта реакция может начинаться при комнатной температуре, протекать быстро с использованием различных катализаторов, и ее можно контролировать или останавливать путем удаления катализатора из раствора [2, 7, 8]. Максимально можно получить 3 моль водорода на 1 моль амминборана:



Поскольку амминборан обладает высокой устойчивостью к реакции гидролиза в условиях окружающей среды, существует потребность в активных и стабильных катализаторах для ускорения реакции гидролиза за счет снижения энергии активации этой реакции. Механизм гидролиза ам-

минборана изучали для различных катализаторов [2, 3, 7].

В обзорах [1, 2, 6–11] проанализировано большое количество разнообразных катализаторов для ускорения реакции гидролиза амминборана. Представлены катализаторы как из благородных металлов – рутения, родия, платины, палладия [6], так и из переходных металлов – кобальта, никеля, меди, железа, а также бинарные, тройные и четвертные катализаторы. Кроме того, были рассмотрены многие материалы-подложки на основе углерода – активный углерод, графен, оксид графена, восстановленный оксид графена, углеродные нанотрубки, а также носители на неуглеродной основе – оксид титана и диоксид кремния. Большое внимание уделяют катализаторам на основе сплавов и композиций: бинарным Co–Ni, Co–Cu, Co–Fe, тройным Co–Cu–N, Co–Cu–Fe.

Катализаторы на основе кобальта широко изучают [12–28] из-за их более высокой, чем у других переходных металлов, каталитической активности и низкой стоимости, что делает их потенциальной заменой катализатора из благородных металлов для производства водорода. Кроме того, они могут быть легко изолированы от реакционной среды благодаря своим магнитным свойствам и многократно использованы повторно.

Каталитическую активность обычно оценивают по скорости выделения водорода, или частоте оборота (turnover frequency – TOF), которая определяется как число молекул, реагирующих на одном центре в единицу времени [8]. Эта характеристика очень полезна в качестве точной меры действительной каталитической активности, но ее использование весьма ограничено в связи со сложностью определения реального числа активных центров. В различных работах скорость выделения водорода (TOF) при гидролизе амминборана приводят в разных единицах: мин^{-1} , $\text{мл H}_2 \cdot (\text{г-кат})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{моль H}_2 \cdot (\text{моль кат})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ [1, 2, 6–11]. Из этих работ видно, что катализаторы без подложки показывают небольшие значения TOF. Рекордные значения принадлежат катализаторам наночастиц кобальта на графическом нитриде углерода (123.2 мин^{-1}). Можно заметить большой диапазон TOF: присутствуют как большие значения 50–120, так и маленькие 2–20 мин^{-1} . Надо отметить, что значения больше 20, как правило, получены за последние пять лет. Значения энергии активации в основном находятся в диапазоне 20–45 кДж/моль.

Кобальтовые катализаторы, легированные бором Co–B, обладающие высокой химической стабильностью, привлекают большое внимание [3, 10, 22–28]. Поскольку взаимодействие между металлом и бором защищает активные области металла

от окисления [10], наночастицы Co–B проявляют сходные с благородными металлами характеристики в реакции гидролиза амминборана.

Известно, что активный компонент кобальтовых катализаторов может быть образован непосредственно в амминборане из соединений кобальта – солей, простых и сложных оксидов [29–31]. Образующаяся активная фаза катализатора представляет собой аморфный борид кобальта состава Co_2B или Co_3B , частицы которого покрыты оболочкой из оксида кобальта и бората кобальта. Активность формирующихся кобальт-борных катализаторов зависит от природы прекурсора активного компонента [29–31].

Кроме катализаторов Co–P–CoO и Co–P–N, у которых величина TOF больше 80 мин^{-1} [25], в основном эти значения составляют 10–40 мин^{-1} . Сравнение данных об энергии активации реакции гидролиза показывает, что если не принимать во внимание высокие значения (больше 50 кДж/моль), то в основном они располагаются между 20 и 48 кДж/моль, причем в большем количестве в районе 40 кДж/моль. Следует отметить, что рекордное значение 8.771 кДж/моль принадлежит тому же катализатору Co–B на медной нанопроволоке [27], который характеризуется наибольшей скоростью выделения водорода ($13460 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$). Как отмечено выше, кобальтовые катализаторы без подложки имеют небольшие значения $\text{TOF} = 0.1\text{--}2.7 \text{ мин}^{-1}$ [2, 8, 12].

Целью настоящей работы было изучение поведения металлического кобальта и оксида кобальта Co_3O_4 на подложках из цеолита и оксида цинка, а также исследование каталитической активности $\text{Co}(\text{OH})_2$ и смешанных катализаторов с активной частью боридов кобальта переменного состава в качестве катализаторов реакции выделения водорода при гидролизе водных растворов амминборана, получение данных о кинетике, энергии активации реакции, скорости выделения водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кинетики требует проведения экспериментов при постоянной температуре. Но поскольку реакция гидролиза амминборана экзотермическая, для минимизации скорости тепловыделения во время экспериментов использовали два метода: применение низкой концентрации амминборана и относительно небольшое количество катализатора для снижения скорости гидролиза. В работе во всех случаях концентрация раствора амминборана была равна 0.00242 г/мл (0.078 M) при объеме 8 мл, а общая масса катализатора составляла 40 мг. Схема установки и при-

готовление оксидных катализаторов без носителя, в частности Co_3O_4 , приведены в [14]. В случае использования катализатора на носителе (ZnO или цеолите) последний пропитывали нитратом кобальта в течение суток, затем прокачивали при температуре 400–550°C в течение 7 ч. Металлическую форму катализатора получали восстановлением оксида кобальта в токе водорода при температуре 500°C в течение 3–4 ч.

У этих носителей различный размер частиц: если размер частиц ZnO составляет величину до 100 нм, то в случае фракции цеолита это 0.315–0.515 мм. Количество активной части катализаторов определяли химическим методом, оно составляло от общей массы катализатора: Co на цеолите – 7.5%, Co на ZnO – 6.8%, Co_3O_4 на цеолите – 10%, Co_3O_4 на ZnO – 9%. Эксперименты проводили на этих катализаторах при температуре 80°C, общая навеска катализатора 0.04 г одинакова во всех случаях. Размер частиц порошка Co_3O_4 составлял: до 2.5 мкм (19%), 2.5–7.5 мкм (23%), 7.5–12 мкм (29%), 12–25 мкм (29%).

При каталитическом гидролизе амминборана катализирующим свойством обладают промежуточные соединения, образующиеся во время гидролиза, в частности бориды переменного состава [29–31]. Синтез боридов кобальта является высокотемпературным процессом и подробно описан в [8, 10, 29–31]. В отличие от высокотемпературного процесса была предпринята попытка смоделировать процесс образования боридов кобальта переменного состава, происходящего непосредственно во время гидролиза амминборана, протекающего при низких температурах. В качестве источника кобальта использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, источником бора был амминборан. Синтез проводили при 80°C в кварцевом реакторе емкостью 250 мл.

В результате синтеза образуется смесь оксидов и боридов кобальта, которую промывали дистиллированной водой до прекращения реакции на ионы хлора и аммиака, отделяли осадок от раствора и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Полученную смесь оксидов и боридов кобальта переменного состава (обозначен далее LT Co–B, LT – low temperatures, низкие температуры) использовали в качестве катализатора в изучаемой реакции. Химический анализ полученного осадка показал содержание Co 85.7, B 2.4, O 11.3, N 0.3 мас. %.

$\text{Co}(\text{OH})_2$ использовали в качестве катализаторов двух типов: свежеприготовленный (голубого цвета) и промышленный реактивный марки ОСЧ 8-2 (черного цвета). Гидрооксид кобальта(II) голубой модификации получали в соответствии с методикой [32] путем осаждения его из теплого

раствора аммиака низкой концентрации азотнокислым кобальтом с последующей фильтрацией, промыванием водой до нейтральной реакции, центрифугированием и сушкой при пониженной температуре.

Анализ экспериментальных данных проводили с использованием кинетических моделей химических реакций (реакции нулевого, первого порядка и модели Ленгмюра–Хиншельвуда).

Кинетическое уравнение нулевого порядка

Кинетическое уравнение нулевого порядка в интегральной форме выглядит так:

$$C = C_0 - kt, \quad (2)$$

где C – концентрация исходного вещества (амминборана) в момент времени t , C_0 – начальная концентрация исходного вещества, k – константа скорости реакции.

Отсюда видно, что концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Размерность константы скорости равна размерности скорости реакции. Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ. Нулевой порядок характерен, например, для гетерогенных реакций в том случае, если скорость диффузии реагентов к поверхности раздела фаз меньше скорости их химического превращения.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка

Кинетическое уравнение реакции первого порядка выглядит так:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt. \quad (3)$$

Видно, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность, обратную времени, и не зависит от единиц измерения концентрации.

Модель Ленгмюра–Хиншельвуда

Гетерогенный каталитический гидролиз амминборана включает в себя адсорбцию реагентов на поверхности катализатора и десорбцию продуктов с поверхности катализатора. Учет процессов адсорбции в изучаемом процессе приводит к уравнению

$$\left(\frac{1}{K_{\text{адс}}}\right) \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + (C_0 - C) = kt, \quad (4)$$

где $K_{\text{адс}}$ – константа адсорбционной изотермы Ленгмюра.

Анализ этого уравнения показывает, что оно представляет комбинацию моделей реакций ну-

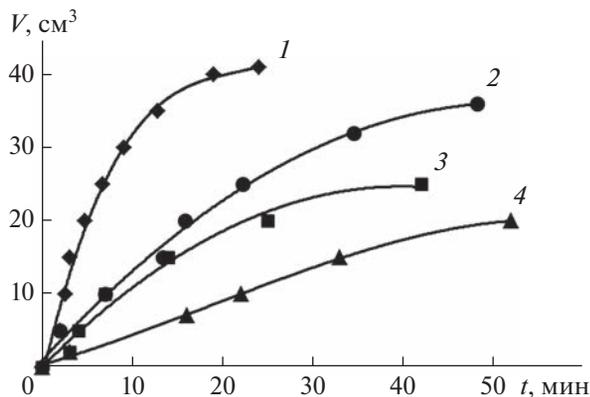


Рис. 1. Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана при температуре 80°C для кобальтовых катализаторов на различных подложках: 1 – Co/ZnO; 2 – Co₃O₄/ZnO; 3 – Co/цеолит; 4 – Co₃O₄/цеолит. Общая масса катализаторов 40 мг.

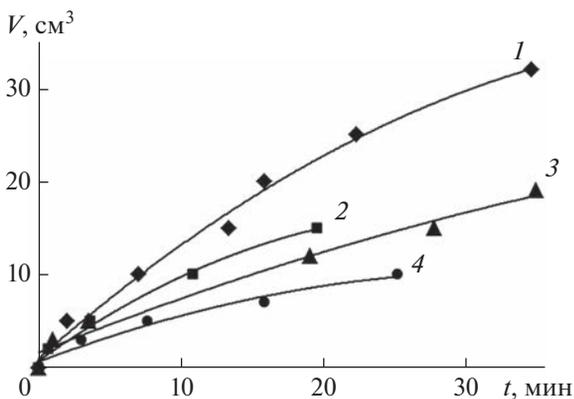


Рис. 2. Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана с катализатором Co₃O₄/ZnO при различных температурах: 1 – 80; 2 – 60; 3 – 50; 4 – 35°C. Масса катализатора 40 мг.

левого и первого порядков. Все определяется величиной константы адсорбции. Если $K_{\text{адс}}$ очень большая, то это уравнение превращается в уравнение реакции нулевого порядка реакции, если $K_{\text{адс}}$ – малая величина, то уравнение становится уравнением реакции первого порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые выделения водорода на катализаторах Co и Co₃O₄, нанесенных на различные носители – оксид цинка и цеолит марки СаА (рис. 1), проводили при температуре 80°C, общая навеска катализатора 0.04 г. Из рисунка видно, что катализаторы на основе оксида цинка показывают более высокую активность. Такое различие в кинетике выделения водорода можно каче-

ственно объяснить следующим образом. Активность катализатора при гидролизе амминборана определяется прежде всего удельной поверхностью частиц активной части катализатора. Она в свою очередь непосредственно зависит от размера частиц носителя – цеолита и оксида цинка. Предварительно были проведены эксперименты (холостые) по измерению возможной каталитической активности непосредственно использованных носителей – цеолита и ZnO – в процессе выделения водорода при гидролизе амминборана. Было установлено, что сами носители в пределах точности измерений к гидролизу амминборана не приводят, т.е. никакой каталитической активности не обладают. Однако осажденные частицы катализатора в случае носителя ZnO будут иметь большую удельную поверхность, чем в случае осаждения на более крупных частицах цеолита. Это приводит к тому, что на крупных частицах носителя осаждаются более крупные частицы катализатора, и, соответственно, удельная поверхность частиц активной части катализатора будет существенно меньше.

Для катализатора Co₃O₄/ZnO были проведены измерения при различных температурах с целью определения энергии активации процесса гидролиза амминборана (рис. 2). Кинетические кривые однотипны, т.е. начальная скорость гидролиза высокая и уменьшается по мере снижения концентрации амминборана. Наибольшая скорость выделения водорода наблюдается при 80°C. Порядок реакции гидролиза амминборана устанавливали по уравнениям (2)–(4).

На рис. 3 приведены кинетические данные, обработанные в предположении реакции первого порядка по амминборану. Во всех случаях наблюдается соответствие экспериментальных данных уравнению первого порядка (3) в пределах погрешности измерений (достоверность аппроксимации 0.96–0.99). Этот факт согласуется с многочисленными экспериментальными данными о каталитическом гидролизе амминборана [2–21], где в большинстве случаев наблюдается первый порядок реакции по амминборану для практически всех исследованных катализаторов. Наклон этих прямых отвечает константе скорости реакции гидролиза, по температурной зависимости которой можно определить кажущуюся энергию активации E_a в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (5)$$

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – кажущаяся энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T [K] – температура процесса.

Зависимость константы скорости от температуры (рис. 3, вставка) очень хорошо описывается линейной зависимостью (достоверность аппроксимации достигает значения 0.9959). Кажущаяся энергия активации в данном случае равна 26.0 кДж/моль. Это значение существенно ниже величины 47.5 кДж/моль, полученной [14] при использовании Co_3O_4 в виде порошка и при загрузке 40 мг катализатора.

Есть катализаторы ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/SiO_2 , $\text{Co}(0)$ -Zeolite-Y, Co нанокластер/MWCNTs, композиты $\text{p}(\text{AMPS})\text{-Co}$ с высокими значениями энергии активации (больше 50 кДж/моль), но основная масса катализаторов имеет величины 30–47 кДж/моль [3, 8, 10].

Несколько иная картина наблюдается при использовании катализатора LT Co–В [29–31]. На рис. 4 приведены кинетические данные гидролиза амминборана с этим катализатором при различных температурах. Из рисунка видно, что в отличие от кобальтовых катализаторов на подложках во всем исследованном временном интервале кинетические кривые имеют линейный вид (при высоких температурах 80 и 60°C) или не сильно отличаются от линейной зависимости при низких температурах (35 и 50°C). При низких температурах на начальном этапе кинетические зависимости нелинейные. Этот начальный период представляет собой индукционный период, т.е. интервал времени, необходимый для активации катализатора. При повышении температуры время активации уменьшается, продолжительность индукционного периода незначительна и на кинетических кривых в этом случае не отражается. Такой вид кинетических зависимостей указывает на нулевой порядок (или близкий к нему) уравнения (2) реакции каталитического гидролиза водного раствора амминборана с катализатором LT Co–В. Нулевой порядок этой реакции подтверждает обработка кинетических данных методом Вант-Гоффа. В этом случае порядок реакции для всех выбранных температур находится в интервале 0.02–0.05.

На рис. 5 приведены результаты обработки экспериментальных данных при исследованных температурах согласно уравнению (2) нулевого порядка. При дальнейших расчетах удельной скорости выделения водорода учитывали только линейную часть графика. По наклону прямых вычислены константы скорости реакции гидролиза амминборана, при обработке которых по уравнению Аррениуса (5) (рис. 5, вставка) получена величина кажущейся энергии активации 44.8 кДж/моль. Она несколько ниже, чем для катализаторов аморфного или $\text{Co-V}/\text{SiO}_2$ (больше 48 кДж/моль) [3, 8]. Есть группа катализаторов

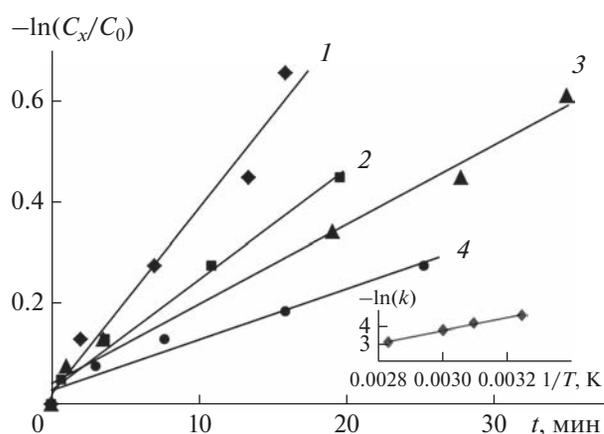


Рис. 3. Кинетические зависимости реакции первого порядка при гидролизе амминборана с катализатором $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ при различных температурах: 1 – 80; 2 – 60; 3 – 50; 4 – 35°C. Масса катализатора 40 мг. На вставке – результаты обработки кинетических зависимостей в соответствии с уравнением Аррениуса.

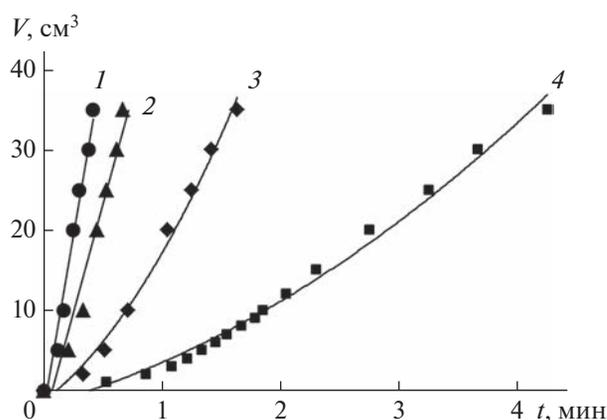


Рис. 4. Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана с катализатором LT Co–В при различных температурах: 1 – 80; 2 – 60; 3 – 50; 4 – 35°C. Масса катализатора 40 мг.

(на нанопроволоке, нановолокнах, на тонких пленках [6, 10, 11, 27]), у которых она меньше 30 кДж/моль, а в большинстве случаев находится в интервале 30–47 кДж/моль. Полученные результаты подтверждают гипотезу [29–31], что катализирующим свойством обладают промежуточные соединения, образующиеся во время гидролиза, в частности бориды переменного состава.

Обработка кинетических данных, приведенных выше, по кинетической модели Ленгмюра–Хиншельвуда (уравнение (4)) показывает, что линейный характер зависимости скорости генерации водорода от времени (нулевой или близкий к нему порядок реакции) в соответствующих координатах наблюдается при большой величине кон-

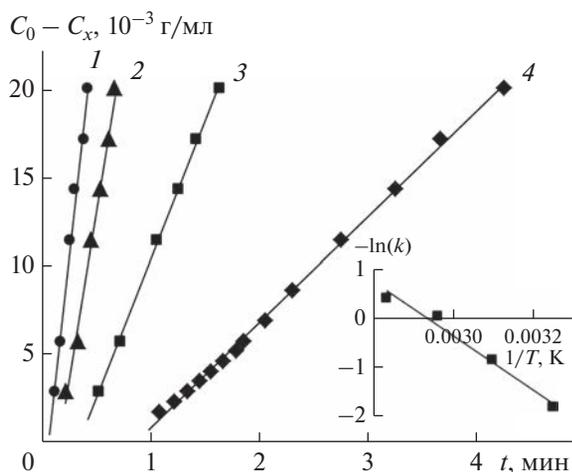


Рис. 5. Кинетические зависимости реакции нулевого порядка при гидролизе амминборана с катализатором LT Co–В при различных температурах: 1 – 80; 2 – 60; 3 – 50; 4 – 35°C. Масса катализатора 40 мг. На вставке – результаты обработки кинетических зависимостей в соответствии с уравнением Аррениуса.

станты адсорбции, что указывает на сильное взаимодействие адсорбирующихся компонентов с поверхностью катализатора [3]. В соответствии с этой моделью реагенты вначале адсорбируются на поверхности катализатора, затем протекает реакция между адсорбированными молекулами реагентов с образованием водорода. На последнем этапе выделяется свободный водород и десорбируются остальные продукты реакции. В рассматриваемом случае константу адсорбции рассчитывали на основе данных, приведенных на рис. 5. Для 35°C она составляла величину более 100 л/моль, для остальных температур 25–35 л/моль.

На рис. 6 приведены кинетические зависимости выделения водорода при гидролизе амминборана с катализатором $\text{Co}(\text{OH})_2$ (образцы голубого и черного цвета). Катализатор использовали в виде порошка. Измерения приведены для температур 50 и 80°C. Видно, что эти зависимости близки к линейным при обеих температурах, что указывает на нулевой или близкий к нулевому порядок изучаемой реакции, как и в случае с использованием катализатора LT Co–В, что подтверждает обработку кинетических данных методом Вант-Гоффа. В этом случае порядок реакции для всех выбранных температур находится в интервале 0.04–0.17. На рис. 7 приведены результаты обработки кинетических данных согласно уравнению (2) реакции нулевого порядка (достоверность аппроксимации 0.987–0.997). На вставке показаны результаты обработки констант скорости этой реакции по уравнению Аррениуса (5) для оценки энергии активации (две температуры).

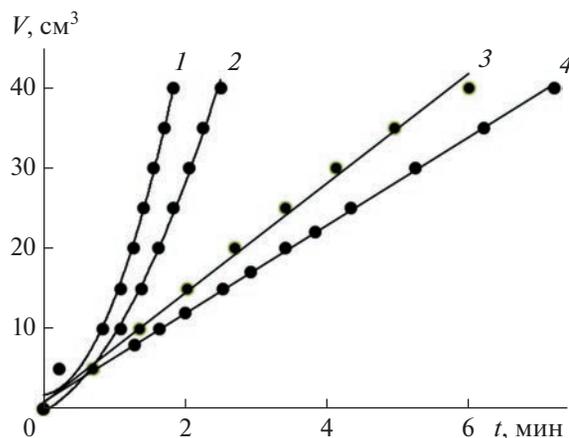


Рис. 6. Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана с катализатором $\text{Co}(\text{OH})_2$ черным (1, 3) и голубым (2, 4) при температурах 80 (1, 2) и 50°C (3, 4). Масса катализатора 40 мг.

В данном случае эти величины составили для голубого 47.4, для черного 43.4 кДж/моль соответственно.

Из данных о зависимости выделения водорода от времени (рис. 1, 2, 4, 6) определены скорости выделения водорода при реакции гидролиза амминборана для различных катализаторов. Поскольку эти зависимости можно аппроксимировать полиномом второй или третьей степени, по производной этих функций вычислены скорости выделения водорода в начальный момент. Эти данные близки к значениям, рассчитанным как изменение объема выделившегося водорода за определенный промежуток времени. Значения приведены для активного кобальтового катализатора на подложке (7–10 мас. % относительно 0.04 г катализатора) (табл. 1).

Для сравнения в таблице приведены данные для катализатора Pt–Ru/C, применяемого в топливных элементах. Наибольшей эффективностью обладают катализаторы Co/ZnO ($3125 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 8.2 \text{ мин}^{-1}$) и LT Co–В ($3750 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 11.7 \text{ мин}^{-1}$). Но LT Co–В использовали в виде порошка, в то время как кобальт наносили на подложку ZnO, т.е. активной фазы кобальта было много меньше, если бы его использовали также в виде порошка. В крупных частицах порошков внутренние слои катализатора участия в каталитическом процессе не принимают. Хорошие результаты получены и с катализаторами $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ($780 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 8.4 \text{ мин}^{-1}$). Благодаря этому испытанные катализаторы могут применяться в энергетических установках малой и средней мощности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

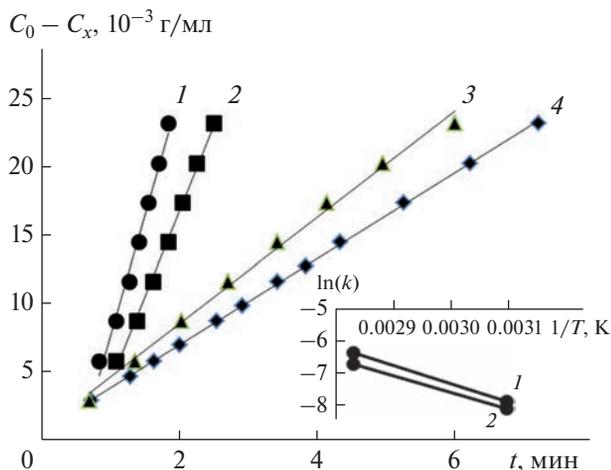


Рис. 7. Кинетические зависимости реакции нулевого порядка при гидролизе амминборана с катализатором $\text{Co}(\text{OH})_2$ черным (1, 3) и голубым (2, 4) при температурах 80°C (1, 2) и 50°C (3, 4). Масса катализатора 40 мг. На вставке – результаты обработки кинетических зависимостей в соответствии с уравнением Арениуса: 1 – $\text{Co}(\text{OH})_2$ черный, 2 – $\text{Co}(\text{OH})_2$ голубой.

На основании экспериментальных данных можно предположить, что чистый $\text{Co}-\text{V}$ обладает высокой каталитической эффективностью, особенно при нанесении его тонким слоем на какой-либо носитель, либо следует получать его в виде наночастиц.

Показано, что эффективность катализаторов на основе кобальта в реакции гидролиза амминборана можно повысить в сравнении с использованием его в виде порошка, осажда катализатор на наноразмерные частицы оксида цинка. В случае Co_3O_4 эффективность увеличивается в два раза. Такой эффект не наблюдается при осаждении частиц катализатора на цеолит, несмотря на большую удельную поверхность последнего.

Установлено, что наибольшей эффективностью обладают катализаторы Co/ZnO ($3125 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 8.2 \text{ мин}^{-1}$) и $\text{LT Co}-\text{V}$ ($3750 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 11.7 \text{ мин}^{-1}$). Хорошие результаты получены и с катализаторами $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ($780 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 8.4 \text{ мин}^{-1}$). Рассчитана кажущаяся энергия активации для катализаторов: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ – 26.0, $\text{LT Co}-\text{V}$ – 44.8, $\text{Co}(\text{OH})_2$ черный – 43.4, $\text{Co}(\text{OH})_2$ голубой – 47.4 кДж/моль соответственно.

Наблюдается различие в кинетике реакции гидролиза при использовании различных катализаторов. В случае $\text{LT Co}-\text{V}$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ во всем температурном интервале имеет место нулевой или близкий к нему порядок реакции (для $\text{LT Co}-\text{V}$ величина 0.02–0.05, для $\text{Co}(\text{OH})_2$ – 0.04–0.17).

Таблица 1. Кинетические характеристики выделения водорода при гидролизе амминборана для кобальтовых катализаторов при 80°C

Катализатор	Скорость выделения H_2 , мл $\text{H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$	TOF, мин^{-1}	E_a , кДж/моль	Литература
$\text{Pt}-\text{Ru}/\text{C}^{*1)}$	4615.4	49.7	–	[14]
$\text{Co}-\text{V}$ аморфный	5440	17.0	54.9	[3]
$\text{Co}@$ пористый углерод ZIF-67	4518	11.9	42	[21]
$\text{LT Co}-\text{V}$	3750	11.7	44.8	Настоящая работа
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$	780	8.4	26.0	Настоящая работа
Co/ZnO	3125	8.2	–	Настоящая работа
$\text{Co}-\text{V}$	2304	7.2	40.8	[8]
Наностержни $\text{Co}-\text{V}$	1280	4.0	47.1	[10]
$\text{Co}(\text{OH})_2$ черный	937	3.9	43.4	Настоящая работа
$\text{Co}_3\text{O}_4^{*2)}$	333.3	3.6	47.5	[14]
Наночастицы Co	1025.1	2.7	–	[8]
$\text{Co}(\text{OH})_2$ голубой	580	2.4	47.4	Настоящая работа
$\text{Co}(0)-$ цеолит- Y	911.2	2.4	56	[1]
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	759.3	2.0	62	[1]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{цеолит}$	155	1.7	–	Настоящая работа
$\text{Co}/\text{цеолит}$	520	1.4	–	Настоящая работа

Примечание. $*1)$ при 25°C , $*2)$ – при 35°C .

Во всех остальных случаях наблюдается первый порядок реакции.

Результаты с катализатором LT Co–В и гидроксидом кобальта подтверждают предположение, что катализирующим свойством обладают промежуточные соединения, образующиеся непосредственно во время гидролиза, в частности бориды переменного состава.

Испытанные катализаторы могут применяться при получении водорода гидролизом амминборана для питания топливных элементов в энергетических установках малой и средней мощности.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akbayrak S., Ozkar S. // Int. J. Hydrogen En. 2018. V. 43. № 40. P. 18592. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.190>
2. Demirci U.B. // Int. J. Hydrogen En. 2017. V. 42. № 15. P. 9978. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.154>
3. Figen A.K., Piskin M.B., Coskuner B., Imamoglu V. // Int. J. Hydrogen En. 2013. V. 38. № 36. P. 16215. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.033>
4. Sreedhar I., Kamani K.M., Kamani B.M., Reddy B.M., Venugopal A. // Renewable and Sustainable En. Rev. 2018. V. 91. P. 838. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.028>
5. Simagina V.I., Vernikovskaya N.V., Komova O.V., Kayl N.L., Netskina O.V., Odegova G.V. // Chem. Eng. J. 2017. V. 329. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.005>
6. Liu M., Zhou L., Luo X., Wan C., Xu L. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 788. <https://doi.org/10.3390/catal10070788>
7. Wu H., Cheng Y., Fan Y., Lu X., Li L., Liu B., Li B., Lu S. // Int. J. Hydrogen En. 2020. V. 45. № 55. P. 30325. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.131>
8. Alpaydin C.Y., Gulbay S.K., Colpan C.O. // Int. J. Hydrogen En. 2020. V. 45. № 5. P. 3414. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.181>
9. Demirci U.B., Miele P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 6872. <https://doi.org/10.1039/c4cp00250d>
10. Patel N., Miotello A. // Int. J. Hydrogen En. 2015. V. 40. № 3. P. 1429. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.052>
11. Lu D., Liao J., Zhong S., Leng Y., Ji S., Wang H., Wang R., Li H. // Int. J. Hydrogen En. 2018. V. 43. № 11. P. 5541. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.129>
12. Gorlova A.M., Kayl N.L., Komova O.V., Netskina O.V., Ozerova A.M., Odegova G.V., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Simagina V.I. // Renewable En. 2018. V. 121. P. 722. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.089>
13. Kinsiz B.N., Filiz B.C., Depren S.K., Figen A.K. // Appl. Mater. Today. 2021. V. 22. P. 100952. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.100952>
14. Ланин Н.В., Дьянкова Н.Я. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 10. С. 1050. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13100060>
15. Onat E., Sahin O., Izgi M.S., Horoz S. // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 27251. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07094-9>
16. Xu S.H., Wang J.F., Valerio A., Zhang W.Y., Sun J.L., He D.N. // Inor. Chem. Frontiers. 2021. V. 8. № 1. P. 48. <https://doi.org/10.1039/d0qi00659a>
17. Zhang H., Gu X.J., Song J. // Int. J. Hydrogen En. 2020. V. 45. № 41. P. 21273. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.178>
18. Yang G., Guan S.Y., Mehdi S., Fan Y.P., Liu B.Z., Li B.J. // Green En. Environ. 2021. V. 6. № 2. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.03.012>
19. Herron R., Marchant C., Sullivan J.A. // Catalysis Commun. 2018. V. 107. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.01.008>
20. Wang W.J., Liang M.W., Jiang Y., Liao C.Y., Long Q., Lai X.F., Liao L. // Mater. Lett. 2021. V. 293. P. 129702. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129702>
21. Fang M.H., Wu S.Y., Chang Y.H., Narwane M., Chen B.H., Liu W.L., Kurniawan D., Chiang W.H., Lin C.H., Chuang Y.C., Hsu I.J., Chen H.T., Lu T.T. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 40. P. 47465. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c11521>
22. Zhang J., Duan Y., Zhu Y., Wang Y., Yao H., Mi G. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 201. P. 297. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.040>
23. Wang Y., Meng W., Wang D., Li G., Wu S., Cao Z., Zhang K., Wu C., Liu S. // Int. J. Hydrogen En. 2017. V. 42. № 52. P. 30718. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.131>
24. Jiang R., Wang W.Z., Zheng X., Li Q.A., Xu Z.M., Peng J. // Int. J. Hydrogen En. 2021. V. 46. № 7. P. 5345. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.086>
25. Wu H., Cheng Y.J., Wang B.Y., Wang Y., Wu M., Li W.D., Liu B.Z., Lu S.Y. // J. En. Chem. 2021. V. 57. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.051>
26. Wang C., Wang Z.L., Wang H.L., Chi Y., Wang M.G., Cheng D.W., Zhang J.J., Wu C., Zhao Z.K. // Int. J. Hydrogen En. 2021. V. 46. № 13. P. 9030. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.026>
27. Chen J., Long B., Hu H.B., Zhong Z.Q., Lawa I., Zhang F., Wang L.W., Yuan Z.H. // Int. J. Hydrogen En. 2022. V. 47. № 5. P. 2976. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.255>
28. Hu H.B., Long B., Jiang Y.F., Sun S.C., Lawan I., Zhou W.M., Zhang M.X., Wang L.W., Zhang F., Yuan Z.H. // Chem. Res. Chin. Univer. 2020. V. 36. № 6. P. 1209. <https://doi.org/10.1007/s40242-020-0209-9>
29. Ozerova A.M., Bulavchenko O.A., Komova O.V., Netskina O.V., Zaikovskii V.I., Odegova G.V., Simagina V.I. //

- Kinetics Catalysis. 2012. V. 53. № 4. P. 511.
<https://doi.org/10.1134/S0023158412040088>
30. Netskina O.V., Ozerova A.M., Komova O.V., Kochubey D.I., Kanazhevskiy V.V., Ishchenko A.V., Simagina V.I. // Top Catal. 2016. V. 59. P. 1431.
<https://doi.org/10.1007/s11244-016-0664-1>
31. Simagina V.I., Ozerova A.M., Komova O.V., Netskina O.V. // Catalysts. 2021. V. 11. № 2. P. 268.
<https://doi.org/10.3390/catal11020268>
32. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. // Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 207.

Kinetics of Hydrogen Evolution during Amminborane Hydrolysis with Cobalt-Based Catalysts

N. Ya. Dyankova¹, N. V. Lapin¹, V. V. Grinko¹, *, A. F. Vyatkin¹

¹*Institute for Problems of Technology of Microelectronics and High-Purity Materials RAS (IPTM RAS), Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

**e-mail: grinko@iptm.ru*

The kinetics of hydrogen evolution during the hydrolysis reaction of aqueous solutions of amminborane with cobalt-based catalysts deposited on various substrates – Co₃O₄/ZnO, Co/ZnO, Co₃O₄/zeolite, Co/zeolite, as well as Co(OH)₂ powder, was studied. In each case, the reaction order, the rate constants and apparent activation energy of the reaction, and the rate of hydrogen evolution during hydrolysis in the temperature range 35–80°C were determined. In all cases, an amminborane solution with a concentration of 0.078 M was used. The amount of the active part of the catalysts was determined by the chemical method and was 7.5–10% of the total weight of the catalyst. For low-temperature Co–B and Co(OH)₂ catalysts, the kinetic dependences corresponded to the zero or close to zero reaction order. When using the catalysts Co₃O₄/ZnO, Co/ZnO, Co₃O₄/zeolite, Co/zeolite, the first order of the reaction was observed. The maximum rate of hydrogen evolution at 80°C was 3125 mL H₂ · (g-cat⁻¹) · min⁻¹ for Co/ZnO catalyst (turnover frequency TOF = 8.2 min⁻¹) and 3750 mL H₂ · (g-cat⁻¹) · min⁻¹ for Co–B catalyst (TOF = 11.7 min⁻¹), respectively. The values of the apparent activation energy of the reaction of catalytic hydrolysis of amminborane were calculated for the catalysts: Co₃O₄/ZnO – 26.0, LT Co–B – 44.8, Co(OH)₂ black – 43.4, Co(OH)₂ blue – 47.4 kJ/mol, respectively.

Keywords: hydrolysis, amminborane, cobalt catalysts, substrates, zinc oxide, zeolite, hydrogen, apparent activation energy of reaction, reaction order, Langmuir–Hinshelwood model.

УДК 539.372:669:531

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТА ДЕФОРМАЦИОННОЙ СРЕДЫ, КАК ФАКТОР СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Ю. В. Соловьева^а, *, Я. Д. Липатникова^{а, б},
И. Г. Вовнова^а, **, В. А. Старенченко^а

^аТомский государственный архитектурно-строительный университет,
Томск, 634003 Россия

^бНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: j_sol@mail.ru

**e-mail: irinavov12@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Работа посвящена теоретическому исследованию явления сверхпластичности металлических материалов. Выполнены численные расчеты на основе конечно-элементной двухуровневой модели упругопластической среды. Были определены пластические свойства элемента деформационной среды, при которых деформация одноосным растяжением осуществляется в режиме сверхпластичности. Показано, что в зависимости от формы кривой напряжение–деформация элемента среды (σ – ϵ) на макромасштабном уровне происходит локализация пластического течения различного вида. Немонотонная зависимость σ – ϵ элемента деформационной среды с одним максимумом является условием возникновения стабильной шейки разрушения. В случае, когда зависимость σ – ϵ , характеризующая упрочнение элементарных объемов, имела два максимума, появлялась распространяющаяся (“бегающая”) шейка деформации, затем возникала вторая (встречная) шейка, дальнейшее растяжение приводило к еще одной локализации деформации образца, в которой происходило разрушение материала. Более сложная форма кривой σ – ϵ , имеющая осциллирующий характер, приводила к формированию множественных бегающих шеек. Распространяясь вдоль образца, движение шеек приводит, в конечном счете, к однородной картине деформации и позволяет достичь значений деформации, наблюдаемых при сверхпластичности.

Ключевые слова: сверхпластичность, металлические материалы, моделирование, одноосное растяжение, элемент деформационной среды, локализация пластической деформации, бегающая шейка.

DOI: 10.31857/S102809602309011X, EDN: ZFAFRС

ВВЕДЕНИЕ

Способность металлических материалов при определенных условиях пластически деформироваться без разрушения, достигая степеней деформации равных сотням и даже тысячам процентов, получило название в научной литературе сверхпластичности. Из-за большого практического и научного интереса проблему определения режимов деформации, при которых реализуются особые – сверхпластические – свойства металлических материалов, неоднократно обсуждали на конференциях [1], в многочисленных монографиях [2–7], обзорных [8, 9] и исследовательских работах [10–15], приведенный здесь перечень которых, является далеким от полноты. Следует отметить многообразие механизмов, определяющих высокопластические свойства обширной

группы металлов и сплавов, которые они способны проявлять при определенных условиях. Традиционно выделяют два вида сверхпластичности, которые существенно различаются по типам ведущих микромеханизмов: это структурная сверхпластичность материалов с ультрамелким зерном и сверхпластичность, связанная с фазовыми превращениями. Вне зависимости от того к какому виду сверхпластичности относится поведение того или иного материала, характерной особенностью деформации в сверхпластическом режиме является то, что аномально высокие значения деформаций при одноосном растяжении сопровождаются формированием распространяющейся или “бегающей” шейки деформации [3, 16–18]. В этом случае наблюдают сопротивление сверхпластичного материала образованию обычной, устойчивой шейки разрушения. Происходит упроч-

нение в зоне формирующейся шейки (замораживание), препятствующее дальнейшей локализации деформации в ней, и, как следствие, распространение фронта деформации вдоль образца, обеспечивающее высокие степени деформации при растяжении. Весьма перспективным и неоднократно обсуждаемым является, также, вопрос о реализации высокоскоростной сверхпластичности с аномально высокими скоростями деформации (10^0-10^3 c^{-1}) [19, 20]. В связи с этим, представляет интерес теоретическое исследование возможности реализации больших пластических деформаций ($\epsilon > 1$) в динамической модели механики деформируемого твердого тела. В работах авторов настоящего исследования ранее были проведены численные расчеты на основе конечно-элементной двухуровневой динамической модели упругопластической среды, которые показали, что в зависимости от свойств элемента деформационной среды возможны различные варианты макроскопического поведения металлических материалов в условиях пластической деформации. При определенных свойствах элемента среды реализуется высокооднородное пластическое течение, в других случаях наблюдаются полосы локализации деформации, вплоть до возможности формирования полос макролокализации (суперлокализации) пластической деформации [21, 22], или формирования шейки деформации при растяжении [23]. Было показано, что возможность появления “бегающей” шейки деформации, определяется токовой неустойчивостью упрочнения элемента деформационной среды [24].

Задачей настоящей работы являлось теоретическое исследование в рамках двухуровневой динамической модели упругопластической среды с целью определения свойств элемента деформационной среды, которые приводят к достижению значительных степеней деформации, и, в конечном итоге, к сверхпластическим свойствам металлических материалов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проведено теоретическим методом конечно-элементного моделирования деформации металлического стержня при одноосном растяжении. В основе численного расчета деформации лежит модель упругопластической среды [25]. Данная модель включает классические законы сохранения массы импульсов и энергии, определяющие соотношения теории пластического течения и уравнение состояния в форме Ми–Грюнайзена:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0, \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{u} dV = \int_{\Sigma} \mathbf{n} \bar{\sigma} dS, \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho E dV = \int_{\Sigma} \mathbf{n} \bar{\sigma} \mathbf{u} dS, \quad (3)$$

$$\mathbf{e} = \frac{\bar{\mathbf{s}}^\nabla}{2\mu} + \lambda \mathbf{s}, \quad (4)$$

$$\mathbf{s} : \mathbf{s} = \frac{2}{3} \bar{\sigma}_T^2(q), \quad (5)$$

$$p(\nu, \epsilon) = \frac{\rho_0 c_0^2 \left(1 - \frac{\epsilon \gamma_0}{2}\right)}{(1 - \beta \epsilon)^2} \epsilon + \rho_0 \gamma_0 \epsilon, \quad (6)$$

где t – время; V – объем моделируемого объекта; Σ – его поверхность; \mathbf{n} – единичный вектор внешней нормали к поверхности Σ ; ρ – плотность; $\bar{\sigma} = -p\mathbf{g} + \mathbf{s}$ – тензор напряжений; \mathbf{s} – его девиатор; p – давление; \mathbf{g} – метрический тензор; \mathbf{u} – вектор скорости; $E = \epsilon + \mathbf{u}\mathbf{u}/2$ – удельная полная энергия; ϵ – удельная внутренняя энергия; $\mathbf{e} = \mathbf{d} - (\mathbf{d} : \mathbf{g})\mathbf{g}/3$ – девиатор тензора скоростей деформаций; $\mathbf{d} = (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)/2$ – тензор скоростей деформаций; $\bar{\mathbf{s}}^\nabla$ – объективная мера скорости изменения напряжения; μ – модуль сдвига; $\bar{\sigma}_T$ – предел текучести; $\hat{\omega} = (\nabla \mathbf{u}^T + \nabla \mathbf{u})/2$ – тензор вихря; q – параметр, который принят равным величине пластической деформации; $\epsilon = 1 - V$; c_0 – объемная скорость звука в материале; γ_0 – термодинамический коэффициент Грюнайзена; β – угловой коэффициент ударной адиабаты.

В модели [25] в качестве локального критерия сдвигового разрушения принята предельная величина интенсивности пластических деформаций:

$$e_u^* = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{3T_2 - T_1^2}, \quad (7)$$

где T_1, T_2 – первый и второй инварианты тензора пластических деформаций.

Локальным критерием отрывного разрушения служит предельная величина относительного объема пустот:

$$\xi^* = \frac{\alpha_{кр} - 1}{\alpha_{кр}},$$

$\alpha_{кр}$ – величина пористости, при которой происходит разрушение материала.

Предел текучести материала $\bar{\sigma}_T$ в общем случае является функцией степени деформации, скорости деформации, давления, температуры, а также некоторых других параметров. Для того чтобы учесть влияние пластических свойств элемента

деформируемой среды, при проведении расчетов использовали различные сценарии изменения величины σ_T в процессе деформации. Данные сценарии были получены в рамках моделирования в терминах дислокационной кинетики пластической деформации металлов и сплавов [26]. К решениям системы уравнений кинетики накопления дефектов в процессе пластической деформации принадлежат основные типы расчетных кривых упрочнения: периодически или аperiodически затухающие кривые течения, монотонно возрастающие кривые упрочнения, достигающие стационарного насыщения [26]. Физическая модель описывает эволюцию дефектной структуры и, как результат, упрочнение и разупрочнение элемента деформационной среды, которые затем учитываются в критерии текучести Мизеса — уравнение (5) — модели механики деформированного твердого тела.

Как было упомянуто выше, достижение больших степеней деформации при растяжении связано с явлением “бегающей” шейки деформации. В работе [24] нами было показано, что для модельного описания “бегающей” (распространяющейся) шейки деформации должна быть выбрана немонотонная кривая упрочнения определенного типа, схематично изображенная на рис. 1.

Действительно, согласно критерию Консидера, при достижении значения напряжений $\sigma_{k1} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ в некоторой области стержня начнется формирование шейки, которое продолжится до достижения значений σ_{k2} . Локализация деформации в шейке будет приостановлена (в соответствии с критерием Консидера), а соседние с шейкой области будут находиться на стадии, благоприятной для развития локализации деформации. Таким образом, локализация деформации должна будет перейти на соседние области. Данный процесс может повторяться и приводить к распространению шейки на весь образец.

В настоящей работе проведено теоретическое поисковое исследование с целью определения вида кривой немонотонной зависимости упрочнения элемента деформационной среды $\sigma-\varepsilon$, который способствует формированию сверхпластических свойств металлических материалов. Для проведения расчетов использованы константы и механические характеристики для сплава ЦА22 [27, 28]. Численная реализация данной модели проведена с помощью авторского программного комплекса “РАНЕТ-3” [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Задачу одноосного растяжения прямоугольного стержня длиной 14 мм при скорости деформа-

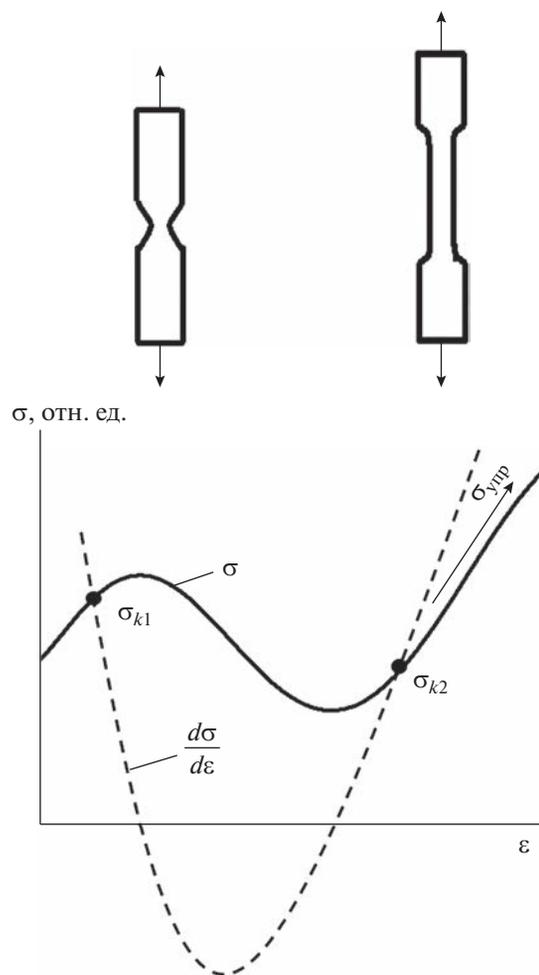


Рис. 1. Схематичное представление кривой упрочнения элемента деформационной среды, при которой возможно появление “бегающей” шейки деформации. Над графиком показана соответствующая форма образца.

ции 30 м/с решали в полной трехмерной постановке. Выбирали различные типы зависимостей $\sigma-\varepsilon$, описывающие процессы упрочнения и разупрочнения элементарного объема деформируемого образца. Наиболее подробно был изучен случай немонотонной зависимости $\sigma-\varepsilon$, характеризующейся однократным упрочнением и однократным разупрочнением, с выходом напряжений на стационарное значение (рис. 2–5). Такой тип зависимости $\sigma-\varepsilon$ с одним максимумом создает условия для возникновения устойчивой шейки разрушения. Вариации параметров кривой, приводящие к смещению пика (рис. 2а) или к изменению общего уровня напряжений (рис. 4а), показали, что картина изменения формы образца и распределения интенсивности пластических деформаций (рис. 2б и 4б) во всех случаях остается качественно неизменной. На начальных стадиях деформации начинает формироваться локальное

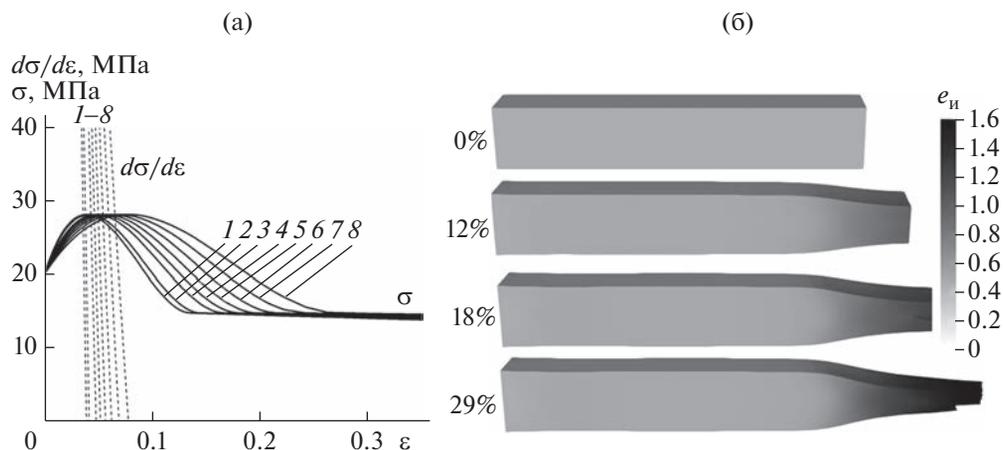


Рис. 2. Кривые упрочнения элементарного объема деформационной среды (а) и картины распределения интенсивности пластических деформаций ($\epsilon_{п}$), соответствующие различным степеням деформации для кривой 7 (б).

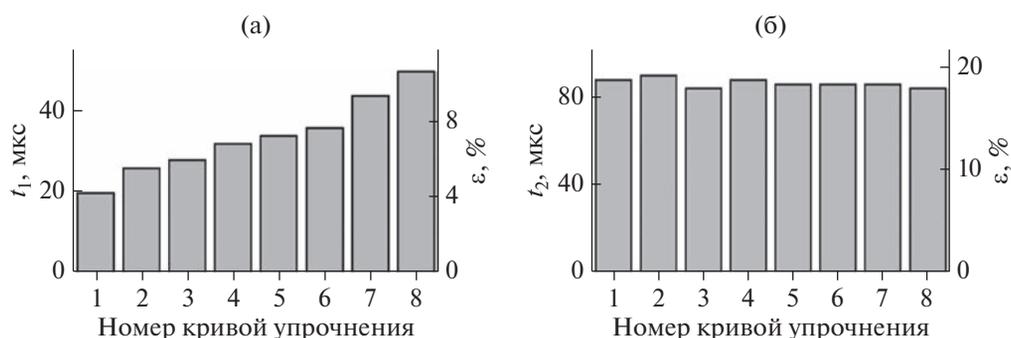


Рис. 3. Диаграммы, иллюстрирующие время появления шейки t_1 (а) и время появления первых признаков разрушения t_2 (б) для кривых 1–7, показанных на рис. 2а.

сужение образца, характеризующееся высокой величиной интенсивности пластических деформаций ($\epsilon_{п}$) (рис. 2б и 4б), однако большая часть образца остается практически недеформированной. Смещение пика немонотонной зависимости и изменение уровня напряжений кривой оказывают влияние на время появления шейки разрушения и первые признаки разрушения. На диаграмме, приведенной на рис. 3а, хорошо видно, что по мере смещения пика кривой σ – ϵ в область более высоких степеней деформации наблюдается увеличение времени появления локального сужения образца (шейки). Данный факт объясняется смещением в область более высоких значений напряжения точки выполнения критерия Консидера ($\sigma = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$). Следует отметить, что время появления первых признаков разрушения и соответствующая степень деформации образца почти не меняются (рис. 3б), поскольку для всех кривых стационарное напряжение совпадает. Иную картину можно наблюдать в случае изменения об-

щего уровня напряжений кривой без смещения положения пика (рис. 4а). В этом случае точка выполнения критерия Консидера почти не смещается при переходе от одной кривой к другой. Расчеты показывают, что время появления локального сужения (шейки) стержня также изменяется незначительно (рис. 5а). Это говорит в пользу того, что время появления шейки слабо зависит от уровня приложенных напряжений и, прежде всего, определяется положением максимума на зависимости σ – ϵ . Следует отметить, что уровень приложенных напряжений влияет на время появления первых признаков разрушения (рис. 5б). Показано, что рассмотренные вариации напряжений зависимости σ – ϵ элемента среды, имеющей один максимум, не приводят к значимому увеличению степени деформации до разрушения, которая в среднем составляет 30–35%.

Во втором случае деформационное поведение элементарных объемов стержня характеризовала зависимость σ – ϵ , имеющая два максимума упрочнения (рис. 6а). Поскольку данная зависимость

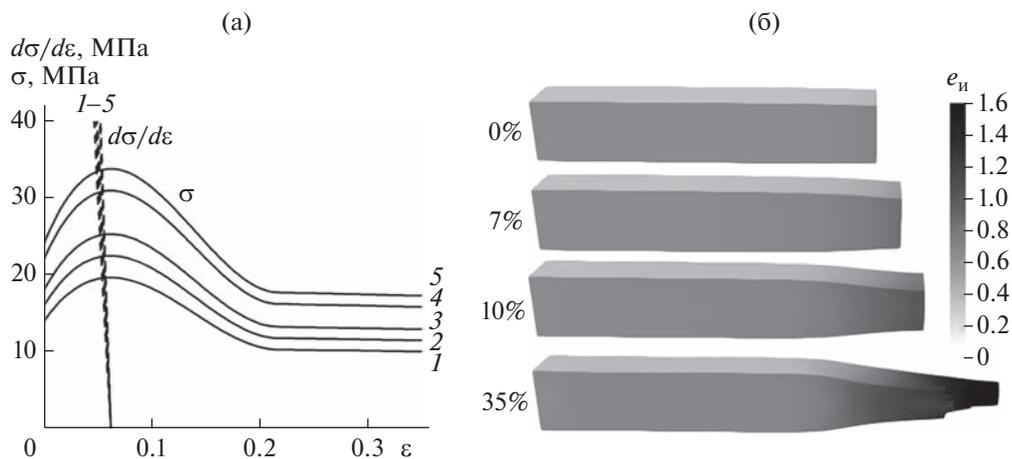


Рис. 4. Кривые упрочнения элементарного объема деформационной среды (а) и картины распределения интенсивности пластических деформаций ($e_{и}$), соответствующие различным степеням деформации для кривой 3 (б).

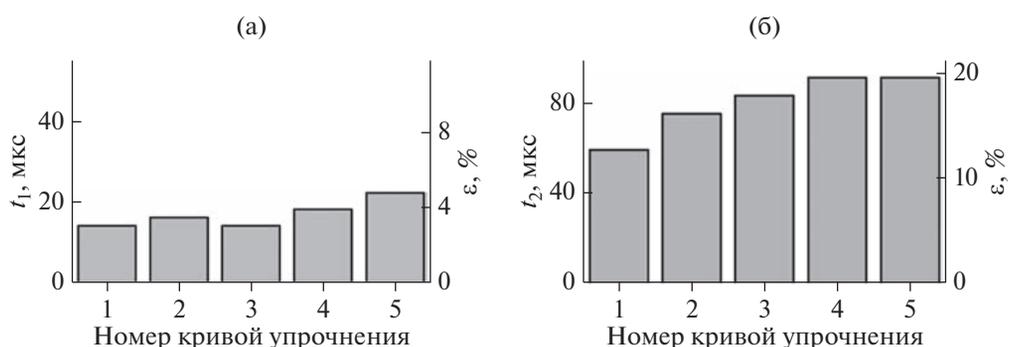


Рис. 5. Диаграммы, иллюстрирующие время появления шейки t_1 (а) и время появления первых признаков разрушения t_2 (б) для кривых 1–5, показанных на рис. 4а.

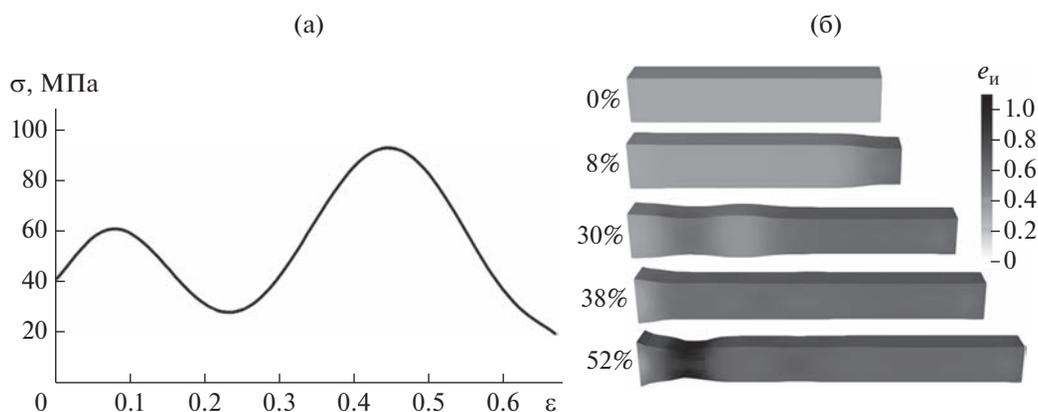


Рис. 6. Кривая упрочнения элементарного объема деформационной среды (а), картины распределения интенсивности пластических деформаций ($e_{и}$), соответствующие различным степеням деформации (б).

соответствует общей кривой, приведенной на рис. 1, ожидаемо было в результате расчетов получить картину деформации “бегающей” (распространяющейся) шейки деформации. Дей-

ствительно, проведенные расчеты (рис. 6б) показали, что ближе к краю стержня, также, как и в случае, рассмотренном выше, формируется локальное сужение образца, которое при достиже-

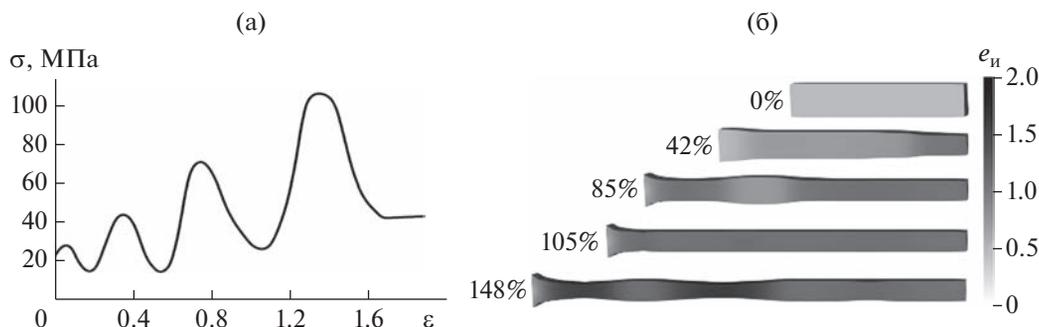


Рис. 7. Кривая упрочнения элементарного объема деформационной среды (а), картины распределения интенсивности пластических деформаций (e_n), соответствующие различным степеням деформации (б).

нии определенного значения напряжения в этой области начинает распространяться вдоль образца. Одновременно с этим процессом, с противоположной стороны образца возникает вторая шейка, которая, в свою очередь, распространяется навстречу первой в недеформированном объеме образца. В результате чего к моменту, когда общая деформация стержня составила 38% (рис. 6б), можно было наблюдать однородное распределение величины интенсивности пластических деформаций почти во всем объеме образца, а стержень принял форму, подобную первоначальному состоянию. Дальнейшее растяжение приводит к формированию третьей – устойчивой – шейки деформации, в которой и происходит разрушение материала. Степень деформации до разрушения увеличивается почти в два раза по сравнению с рассмотренным выше случаем наличия одного максимума упрочнения для элемента среды и составляет 52–55%.

Задание упрочнения элементарных объемов материала образца в виде зависимости σ – ϵ имеющей осциллирующий характер (рис. 7а), приводило к формированию более сложной картины деформации, характеризующейся появлением и развитием множества бегающих шеек (рис. 7б). Распространение шейки деформации вдоль образца приводило, в конечном счете, к однородной картине деформации стержня, увеличивая более чем на порядок величину степени деформации до разрушения (более 340%).

ВЫВОДЫ

В работе в рамках теоретического исследования в динамической модели упругопластической среды получены данные о влиянии характеристик элемента деформационной среды на пластические свойства металлических материалов и возможности проявления ими сверхпластических

свойств. Было показано, что в случае немонотонной зависимости σ – ϵ , характеризующейся однократным упрочнением и однократным разупрочнением, с выходом напряжений на стационарное значение, при растяжении наблюдается формирование устойчивой шейки разрушения, а материал проявляет ограниченные пластические свойства.

В случае, когда деформационное поведение элементарных объемов стержня задавалось зависимостью σ – ϵ , имеющей два максимума упрочнения, наблюдали две “бегающие” шейки деформации и увеличение степени деформации до разрушения.

Задание упрочнения элементарного объема материала образца в виде осциллирующих зависимостей σ – ϵ приводило к формированию множественных “бегающих” шеек деформации, которые, распространяясь вдоль образца, приводили к однородной картине деформации стержня и существенному увеличению степени деформации до разрушения (на порядок), по сравнению со случаем наличия одного максимума на кривой σ – ϵ .

Таким образом, показано, что для того, чтобы образец демонстрировал сверхпластические свойства, необходимо неоднократное повторение следующего сценария развития деформации: однородная деформация \rightarrow появление шеек \rightarrow их распространение \rightarrow однородная деформация. Увеличение числа колебаний кривой упрочнения σ – ϵ элементарного объема среды приводит к значительному росту степени деформации до разрушения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metal Forming: Interrelation Between Theory and Practice. Proceedings of a symposium on the Relation Between Theory and Practice of Metal Forming, held in Cleveland, Ohio, in October, 1970 / Ed. Hoffmanner A.L. Springer, Boston, MA, 2012. 503 p.
2. Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия, 1981. 168 с.
3. Смирнов О.М. Обработка металлов давлением в состоянии сверхпластичности. М.: Машиностроение, 1979. 184 с.
4. Утяшев Ф.З., Рааб Г.И. Научные основы деформационных технологий формирования ультрамелкозернистых и наноструктурных объемных материалов. Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 160 с.
5. Alexander P. Zhilyaev, Anatoly I. Pshenichnyuk, Farid Z. Utyashev, Georgy I. Raab. Superplasticity and Grain Boundaries in Ultrafine-Grained Materials. Elsevier, 2020. 416 p.
6. Утяшев Ф.З., Рааб Г.И., Валитов В.А. Деформационное наноструктурирование металлов и сплавов. Монография. СПб.: Научно-технологические, 2020. 185 с.
7. Padmanabhan K.A., Balasivanandha Prabu S., Mulyukov R.R., Ayrat Nazarov, Imaev R.M., Ghosh Chowdhury S. Superplasticity. Common Basis for a Near-Ubiquitous Phenomenon / Springer-Verlag GmbH Germany, 2018. 526 p.
8. Barnes A. // J. Mater. Eng. Perform. 2007. V. 16. P. 440. <https://www.doi.org/10.1007/s11665-007-9076-5>
9. Гвоздев Е., Сергеев А.Н., Чуканов А.Н., Кутенов С.Н., Малий Д.В., Цой Е.В., Калинин А.А. // Чебышевский сб. 2019. Т. 20. Вып. 1. С. 354. <https://www.doi.org/10.22405/2226-8383-2019-20-1-354-371>
10. Myshlyaev M., Mironov S., Korznikova G., Konkova T., Korznikova E., Aleidinov A., Khalikova G., Raab G., Semiatin S.L. // J. Alloys Compd. 2022. V. 898. P. 162949. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162949>
11. Корзникова Г.Ф., Халикова Г.Р., Миронов С.Ю., Алетдинов А.Ф., Корзникова Е.А., Конькова Т.Н., Мышляев М.М. // Физическая мезомеханика. 2022. Т. 25. № 2. С. 47. https://www.doi.org/10.55652/1683-805X_2022_25_2_47
12. Еникеев Ф.У. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2008. № 1. С.43.
13. Варгин А.Н. и др. // Международный научный журнал. 2013. № 6. С. 65.
14. Рудаев Я.И. // Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2005. № 2. С. 57.
15. Китаева Д.А. // Вестник КРСУ. 2017. Т. 17. № 1. С. 22.
16. Криштал М.М. // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. № 5. С. 5.
17. Полетика Т.М., Нариманова Г.Н., Колосов С.В. // Журн. технической физики. 2006. Т. 76. № 3. С. 44.
18. Hutchinson J.W. // J. Mech. Phys. Solids. 1983. V. 31. № 5. P. 405.
19. Перевезенцев В.Н., Свирина Ю.В. // Журн. технической физики. 1998. Т. 68. № 12. С. 39.
20. Higashi K., Nieh T.G., Mabuchi M., Wadsworth J. // Scripta Metallurgica et Materialia. 1995. V. 32. № 7. P. 1079.
21. Старенченко В.А., Валуйская Л.А., Фахрутдинова Я.Д., Соловьева Ю.В., Белов Н.Н. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 2. С. 76.
22. Фахрутдинова Я.Д., Соловьева Ю.В., Валуйская Л.А., Белов Н.Н., Старенченко В.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 4. С. 527.
23. Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Белов Н.Н., Валуйская Л.А. // Деформация и разрушение материалов. 2021. № 5. С. 3. <https://www.doi.org/10.31044/1814-4632-2021-5-3-10>
24. Старенченко В.А., Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В., Белов Н.Н., Валуйская Л.А., Вовнова И.Г. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19. № 4. С. 454. <https://www.doi.org/10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.004>
25. Белов Н.Н., Югов Н.Т., Копаница Д.Г., Югов А.А. Динамика высокоскоростного удара и сопутствующие физические явления. Нортхэмптон–Томск: Изд-во СТТ, 2005. 354 с.
26. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Валуйская Л.А. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 8. С. 47.
27. Demirtas M., Kawasaki M., Yanar H., Purcek G. // Mater. Sci. Engineer. A. 2018. № 730. P. 73. <https://www.doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.104>
28. Demirtas M., Purcek G., Yanar H., Zhang Z.J., Zhang Z.F. // J. Alloys Compd. 2016. № 663. P. 775. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.142>
29. Патент. 2010611042 (РФ) Расчет адиабатических нестационарных течений в трехмерной постановке (РАНЕТ-3). Пакет программ для ЭВМ / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Югов Н.Т., Белов Н.Н., Югов А.А. // Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ. 2010.

Properties of Deformable Medium Element as a Factor of Superplasticity of Metallic Materials

Yu. V. Solov'eva^{1, *}, Ya. D. Lipatnikova^{1, 2}, I. G. Vovnova¹, V. A. Starenchenko¹

¹*Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, 634003 Russia*

²*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

*e-mail: j_sol@mail.ru

Theoretical study of the phenomenon of superplasticity of metallic materials has been carried out. Numerical calculations were performed on the basis of a two-level finite element model of an elastoplastic medium. The plastic properties of the deformable medium element determining the deformation by uniaxial tension in superplasticity mode were found. It was shown that depending on the shape of the stress-strain curve (σ – ε) of the medium element, the various types of plastic flow localizations were observed at the macroscale level. The nonmonotonic dependence σ – ε of the deformable medium element having single maximum was determined as the condition for the appearance of a stable fracture neck. In the case when the dependence σ – ε characterized by the strengthening of the elementary volumes with two maxima, a propagating (running) neck was observed, then a second (counter) neck appeared, while further tension led to the appearance of the third stable neck in which fracture occurred. In the case of more complex oscillating shape of σ – ε curve the multiple running necks were observed. The movement of the multiple necks propagating along the sample leads, ultimately, to a uniform picture of the deformation and made it possible to achieve the strain values observed in superplasticity mode.

Keywords: superplasticity, metallic materials, modeling, uniaxial tension, deformable medium element, localization of plastic deformation, neck propagation.

УДК 537.8

О ВЛИЯНИИ ПАРАМЕТРОВ СЛОИСТОЙ МИШЕНИ И ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ДИФРАГИРОВАННОЕ ПЕРЕХОДНОЕ И ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

© 2023 г. С. В. Блажевич^а, О. Ю. Шевчук^а, А. В. Носков^{а, б, *}, А. Э. Федосеев^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015 Россия

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

*e-mail: noskovbupk@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 30.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

В работе изучено параметрическое рентгеновское излучение и дифрагированное переходное излучение пучка релятивистских электронов, пересекающих мишень с периодической слоистой структурой в геометрии рассеяния Брэгга. Рассмотрен общий случай асимметричного отражения поля электрона относительно поверхности мишени, то есть когда слои мишени расположены под произвольным углом к ее поверхности. В рамках двухволнового приближения динамической теории дифракции получены выражения, описывающие угловые плотности параметрического рентгеновского излучения, дифрагированного переходного излучения и их интерференцию. Проведены численные расчеты угловых плотностей излучения при различных значениях параметров мишени и электронного пучка. Показана зависимость угловых плотностей параметрического рентгеновского излучения и дифрагированного переходного излучения от расходимости электронного пучка и соотношений толщин слоев периодической структуры. При увеличении энергии электронов возрастает зависимость угловой плотности дифрагированного переходного излучения от расходимости электронного пучка.

Ключевые слова: расходимость электронного пучка, дифрагированное переходное излучение, параметрическое рентгеновское излучение, релятивистский электрон.

DOI: 10.31857/S1028096023060079, EDN: DMPSXG

ВВЕДЕНИЕ

Когерентное рентгеновское излучение релятивистского электрона, пересекающего мишень, являющуюся периодической слоистой средой, в рамках динамической теории дифракции исследовано в работе [1]. Излучение рассматривали как результат интерференции параметрического рентгеновского (ПРИ) и дифрагированного переходного (ДПИ) излучений. ПРИ в периодической слоистой среде возникает вследствие дифракции псевдо-фотонов кулоновского поля релятивистского электрона на слоях мишени аналогично тому, как вследствие дифракции на системе параллельных атомных плоскостей возникает ПРИ в монокристалле [2, 3]. ДПИ является следствием дифракции на слоях мишени фотонов переходного излучения, генерируемого на входной поверхности мишени, по аналогии с

ДПИ в монокристалле [4–6]. Динамическая теория излучения релятивистских электронов в периодических слоистых средах [1] хорошо описывает экспериментальные данные, представленные в работе [7]. Необходимо отметить, что традиционно процесс излучения в периодических слоистых средах рассматривали в геометрии рассеяния Брэгга и только для частного случая симметричного отражения поля электрона относительно поверхности мишени, когда угол между поверхностью мишени и отражающими слоями равен нулю. Такое рассмотрение было проведено и в работе [1]. Процесс возбуждения когерентного рентгеновского излучения релятивистским электроном в периодической слоистой среде для общего случая асимметричного отражения поля электрона относительно поверхности мишени в геометрии рассеяния Лауэ впервые был рассмотрен в работе [8], а в геометрии рассеяния Брэгга – в работе [9].

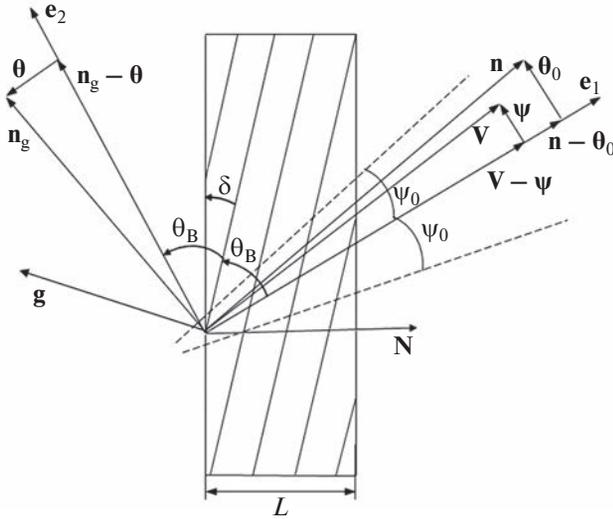


Рис. 1. Геометрия процесса излучения.

В работах [10–20] развита динамическая теория когерентного рентгеновского излучения, возбуждаемого при прохождении расходящегося пучка релятивистских электронов через мишень с периодической слоистой структурой.

В настоящей работе исследовано влияние параметров мишени и пучка релятивистских электронов на спектрально-угловые характеристики ПРИ и ДПИ.

ГЕОМЕТРИЯ ПРОЦЕССА ИЗЛУЧЕНИЯ

Рассмотрим пучок релятивистских электронов, пересекающих в геометрии рассеяния Брэгга (рис. 1) периодическую слоистую мишень, состоящую из чередующихся слоев толщиной l_1 и l_2 , с диэлектрическими восприимчивостями, соответственно, χ_1 и χ_2 ($T = l_1 + l_2$ – период слоистой мишени). Отражающие излучение слои расположены под некоторым углом δ к поверхности мишени (рис. 1), что соответствует случаю асимметричного отражения поля излучения ($\delta = 0$ – частный случай симметричного отражения). Введем угловые переменные ψ , θ и θ_0 в соответствии с определениями скорости релятивистского электрона \mathbf{V} и единичных векторов: \mathbf{n} – в направлении импульса фотона, излученного вблизи направления вектора скорости электрона, и \mathbf{n}_g – в направлении рассеяния Брэгга:

$$\mathbf{V} = \left(1 - \frac{1}{2}\gamma^{-2} - \frac{1}{2}\psi^2\right)\mathbf{e}_1 + \psi, \quad \mathbf{e}_1\psi = 0,$$

$$\mathbf{n} = \left(1 - \frac{1}{2}\theta_0^2\right)\mathbf{e}_1 + \theta_0, \quad \mathbf{e}_1\theta_0 = 0, \quad \mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 = \cos 2\theta_B, \quad (1)$$

$$\mathbf{n}_g = \left(1 - \frac{1}{2}\theta^2\right)\mathbf{e}_2 + \theta, \quad \mathbf{e}_2\theta = 0,$$

где θ – угол излучения, отсчитываемый от оси детектора излучения \mathbf{e}_2 , ψ – угол отклонения рассматриваемого электрона в пучке, отсчитываемый от оси электронного пучка \mathbf{e}_1 , θ_0 – угол между направлением распространения падающего фотона и осью \mathbf{e}_1 , $\gamma = 1/\sqrt{1-V^2}$ – Лоренц-фактор электрона. Угловые переменные рассмотрены в виде суммы составляющих, параллельных и перпендикулярных плоскости рис. 1: $\theta = \theta_{\parallel} + \theta_{\perp}$, $\theta_0 = \theta_{0\parallel} + \theta_{0\perp}$, $\psi = \psi_{\parallel} + \psi_{\perp}$. Вектор \mathbf{g} (рис. 1) аналогичен вектору обратной решетки в кристалле – он перпендикулярен слоям мишени и его длина равна $g = \frac{2\pi}{T}n$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

УГЛОВАЯ ПЛОТНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ

В работе [10] была развита динамическая теория когерентного рентгеновского излучения, возбуждаемого при прохождении расходящегося пучка релятивистских электронов через периодическую слоистую мишень. В [10] получены выражения, описывающие угловые плотности ПРИ, ДПИ и их интерференцию в случае тонкой непоглощающей мишени, для которой длина пути дифрагированного фотона в мишени $L_f = L/\sin(\theta_B - \delta)$ значительно меньше длины поглощения рентгеновских волн в периодической слоистой среде $L_{\text{abs}} = \frac{1+r}{\omega(\chi_1'' + r\chi_2'')}$:

$$\frac{dN_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\Omega} = \frac{e^2\omega_B^3 T^2 L_{\text{ext}}^{(s)} \Omega^{(s)2}}{2\pi^4 n^2 \sigma^{(s)2}} \int_{\sqrt{\varepsilon}}^{\infty} R_{\text{ПРИ}}^{(s)} d\xi^{(s)}(\omega), \quad (2)$$

$$R_{\text{ПРИ}}^{(s)} = \frac{(\xi^{(s)} + \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon})^2 \sin^2\left(\frac{b^{(s)}}{2}\Sigma^+\right)}{\Sigma (\Sigma^+)^2}, \quad (3)$$

$$\frac{dN_{\text{ДПИ}}^{(s)}}{d\Omega} = \frac{e^2\omega_B^3 T^2 L_{\text{ext}}^{(s)} \Omega^{(s)2}}{2\pi^3 n^2 \sigma^{(s)2} (v^{(s)}\sigma^{(s)} - 1)^2} \varepsilon\sqrt{\varepsilon} \text{th}\left(\frac{b^{(s)}}{\sqrt{\varepsilon}}\right), \quad (4)$$

$$\frac{dN_{\text{ИНТ}}^{(s)}}{d\Omega} = \frac{e^2\omega_B^3 T^2 L_{\text{ext}}^{(s)}}{2\pi^4 n^2} \times \frac{\Omega^{(s)2}}{\sigma^{(s)2} (\sigma^{(s)} v^{(s)} - 1)} \int_{\sqrt{\varepsilon}}^{\infty} R_{\text{ИНТ}}^{(s)} d\xi^{(s)}(\omega), \quad (5)$$

$$R_{\text{ИНТ}}^{(s)} = \frac{2\varepsilon^3}{\xi^{(s)2} - \varepsilon + \varepsilon \sin^2 \left(\frac{b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} \right)} \times$$

$$\times \frac{\sigma^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon} \sin \left(\frac{b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} \right) \sin \left(b^{(s)} \left(\frac{\xi^{(s)}}{\varepsilon} - \sigma^{(s)} \right) \right) + (\sigma^{(s)} \xi^{(s)} - 1) \sin^2 \left(\frac{b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} \right)}{(\xi^{(s)} - \varepsilon \sigma^{(s)})^2 + \varepsilon - \xi^{(s)2}},$$

где

$$\Sigma = \xi^{(s)2} - \varepsilon + \varepsilon \sin^2 \left(\frac{b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} \right), \quad \Sigma^+ = \frac{\xi^{(s)} + \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} - \sigma^{(s)},$$

$$\Omega^{(1)} = \theta_{\perp} - \psi_{\perp}, \quad \Omega^{(2)} = \theta_{\parallel} + \psi_{\parallel}, \quad \sigma^{(s)} = \frac{\pi n}{C^{(s)} \left| \chi_2' - \chi_1' \right| \left| \sin \left(\frac{\pi n}{1+r} \right) \right|} \times$$

$$\times \left(\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} + \psi_{\parallel})^2 - \chi_0' \right), \quad C^{(1)} = 1, \quad C^{(2)} = |\cos 2\theta_B|,$$

$$v^{(s)} = \frac{C^{(s)} \left| \sin \left(\frac{\pi n}{1+r} \right) \right| \left| \chi_2' - \chi_1' \right|}{\frac{\pi n}{1+r} \left| \chi_1' + r \chi_2' \right|}, \quad b^{(s)} = \frac{1}{2 \sin(\theta_B + \delta)} \frac{L}{L_{\text{ext}}^{(s)}},$$

$$\varepsilon = \frac{\sin(\theta_B - \delta)}{\sin(\theta_B + \delta)}, \quad r = \frac{l_2}{l_1}, \quad \chi_0' = \frac{l_1 \chi_1' + l_2 \chi_2'}{T},$$

$$L_{\text{ext}}^{(s)} = \frac{1}{\omega} \frac{\pi n}{\left| \sin \left(\frac{\pi n}{1+r} \right) \right| \left| \chi_2' - \chi_1' \right| C^{(s)}}, \quad \omega_B = \frac{\pi n}{T \sin \theta_B},$$

$$\xi^{(s)}(\omega) = \eta^{(s)}(\omega) + \frac{1+\varepsilon}{2v^{(s)}}, \quad \eta^{(s)}(\omega) = \frac{2\pi^2 n^2}{T^2 \omega_B} L_{\text{ext}}^{(s)} \left(1 - \frac{\omega}{\omega_B} \left(1 - \theta_{\parallel} \sqrt{\frac{T^2 \omega_B^2}{\pi^2 n^2} - 1} \right) \right).$$

С помощью выражений (2)–(6) при значении параметра $s = 1$ можно описать поля σ -поляризованные, а при $s = 2$ поля π -поляризованные.

Так как в области рентгеновских частот выполняется неравенство $\frac{2\pi^2 n^2}{T^2 \omega_B} L_{\text{ext}}^{(s)} \gg 1$, то $\eta^{(s)}(\omega)$ является “быстрой” функцией частоты ω , поэтому для дальнейшего анализа спектров ПРИ и ДПИ очень удобно рассматривать $\eta^{(s)}(\omega)$ или $\xi^{(s)}(\omega)$ как спектральную переменную, характеризующую частоту ω .

Усредним выражения (2), (4) для угловых плотностей ПРИ, ДПИ одного электрона, движущегося под углом $\Psi(\psi_{\perp}, \psi_{\parallel})$, и выражение (4) для их интерференционного слагаемого по всем возможным прямолинейным траекториям этого электрона в пучке, используя распределение Гаусса:

$$f(\Psi) = \frac{1}{\pi \Psi_0^2} \exp \left\{ -\frac{\Psi^2}{\Psi_0^2} \right\}, \quad (6)$$

где параметр Ψ_0 будем называть расходимостью пучка излучающих электронов (рис. 1). Угол Ψ_0 является дисперсией распределения и определяет конус, ограничивающий часть пучка электронов, за пределами которого плотность электронов уменьшается более чем в e раз по сравнению с плотностью на оси пучка. Для этого случая нормированные на один электрон выражения, описывающие угловые плотности ПРИ, ДПИ и их интерференцию в геометрии рассеяния Брэгга, принимают вид:

$$\left\langle \frac{dN_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\Omega} \right\rangle = \frac{e^2 \omega_B^3 T^2 L_{\text{ext}}^{(s)}}{2\pi^4 n^2} \frac{1}{\pi \Psi_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Omega^{(s)2}}{\sigma^{(s)2}} \int_{\sqrt{\varepsilon}}^{\infty} R_{\text{ПРИ}}^{(s)} \times$$

$$\times \exp \left(-\frac{\Psi_{\perp}^2 + \Psi_{\parallel}^2}{\Psi_0^2} \right) d\xi^{(s)}(\omega) d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel}, \quad (7)$$

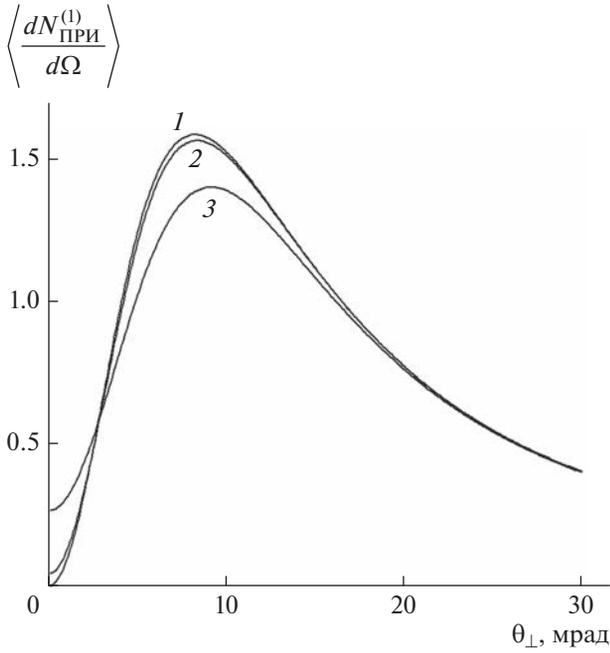


Рис. 2. Угловые плотности ПРИ для различной расходимости электронного пучка $\psi_0 = 0$ (1), 1 (2), 3 мрад (3); $\gamma = 500$, $r = \frac{l_2}{l_1} = 1$, $L = 2$ мкм.

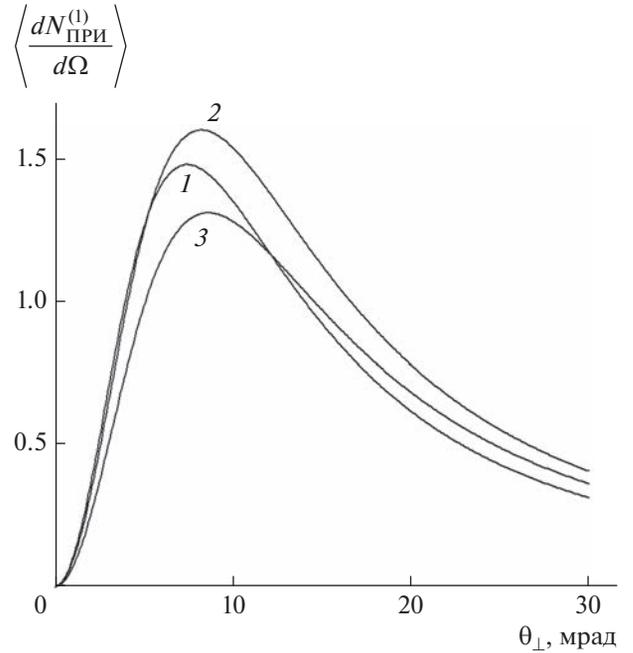


Рис. 3. Угловые плотности ПРИ для различного соотношения толщин слоев периодической структуры $l_2/l_1 = 0.5$ (1), 1.0 (2), 1.5 (3); $\gamma = 500$, $\psi_0 = 0.1$ мрад, $L = 2$ мкм.

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{dN_{\text{ДПИ}}^{(s)}}{d\Omega} \right\rangle &= \frac{e^2 \omega_B^3 T^2 L_{\text{ext}}^{(s)}}{2\pi^3 n^2} \varepsilon \sqrt{\varepsilon} \operatorname{th} \left(\frac{b^{(s)}}{\sqrt{\varepsilon}} \right) \frac{1}{\pi \psi_0^2} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Omega^{(s)2} \exp \left(-\frac{\Psi_{\perp}^2 + \Psi_{\parallel}^2}{\Psi_0^2} \right)}{\sigma^{(s)2} (\nu^{(s)} \sigma^{(s)} - 1)^2} d\Psi_{\perp} d\Psi_{\parallel}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{dN_{\text{ИНТ}}^{(s)}}{d\Omega} \right\rangle &= \frac{e^2 \omega_B^3 T^2 L_{\text{ext}}^{(s)}}{2\pi^4 n^2} \frac{1}{\pi \psi_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Omega^{(s)2}}{\sigma^{(s)2} (\sigma^{(s)} \nu^{(s)} - 1)} \times \\ &\times \int_{\sqrt{\varepsilon}}^{\infty} R_{\text{ИНТ}}^{(s)} d\xi^{(s)}(\omega) \exp \left(-\frac{\Psi_{\perp}^2 + \Psi_{\parallel}^2}{\Psi_0^2} \right) d\Psi_{\perp} d\Psi_{\parallel}, \end{aligned} \quad (9)$$

Выражения (7)–(9) позволяют исследовать влияние параметров мишени и электронного пучка на угловые плотности ПРИ, ДПИ и их интерференцию.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Используя полученные выражения (7)–(9), проведем численные расчеты угловой плотности излучения. Будем рассматривать когерентное рентгеновское излучение пучка релятивистских электронов, пересекающих мишень толщиной $L = 2$ мкм, состоящую из периодически расположенных слоев углерода и вольфрама (С–W) с пе-

риодом $T = l_1 + l_2 = 0.002$ мкм, для случая симметричного отражения, когда слои мишени параллельны поверхности мишени ($\delta = 0$, $\varepsilon = 1$). Положим угол между осью пучка релятивистских электронов и отражающими слоями (угол Брэгга) $\theta_B = 2.25^\circ$, тогда частота Брэгга $\omega_B = 8$ кэВ. Расчеты проведены для случая $s = 1$ (σ -поляризованные волны).

На рис. 2 представлены кривые, построенные по формуле (7), которые описывают угловые плотности параметрического рентгеновского излучения пучка релятивистских электронов с Лоренц-фактором $\gamma = 500$ для разных значений начальной расходимости электронного пучка ψ_0 . Размерность угловой плотности соответствует числу излученных фотонов на один электрон на стерадиан. Рис. 2 демонстрирует зависимость угловой плотности от расходимости электронного пучка. Из рисунка видно, что угловая плотность ПРИ в периодической слоистой среде в рассматриваемых условиях более чем на два порядка превышает угловую плотность в монокристалле. Это обусловлено большой шириной спектральной плотности ПРИ в периодической слоистой среде. На рис. 3 показана зависимость угловой плотности ПРИ от соотношений толщин слоев периодической структуры. Из рисунка следует, что для

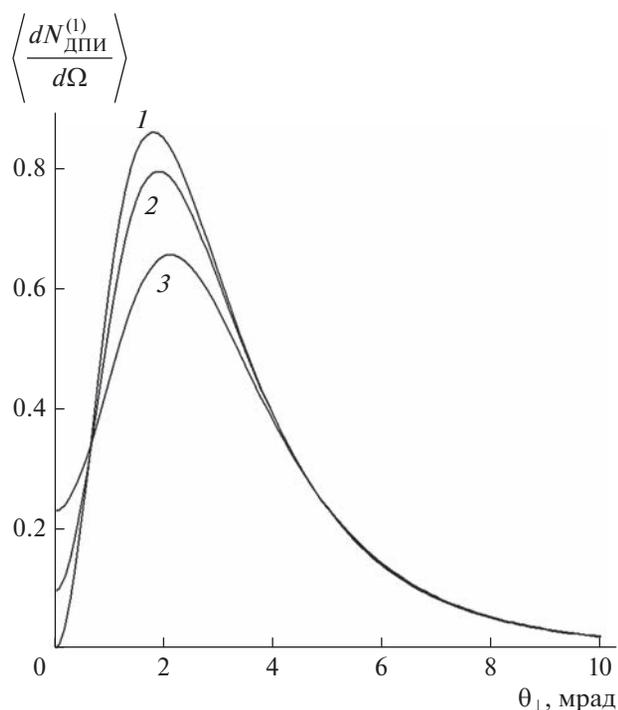


Рис. 4. Угловые плотности ДПИ при различной расходимости электронного пучка $\psi_0 = 0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3)

мрад; $\gamma = 500$, $r = \frac{l_2}{l_1} = 1$, $L = 2$ мкм.

постоянного периода слоев T при увеличении толщины вольфрама l_2 и уменьшении толщины углерода l_1 угловая плотность ПРИ существенно уменьшается T .

На рис. 4 представлены построенные по формуле (8) кривые, описывающие угловую плотность ДПИ для различной расходимости электронного пучка. Рисунок показывает более существенную зависимость угловой плотности ДПИ от расходимости по сравнению с угловой плотностью ПРИ. Это связано с тем, что угловая плотность ДПИ имеет более узкое распределение, чем угловая плотность ПРИ. Из рис. 2 и 4 следует, что углы, соответствующие максимумам плотности ПРИ и ДПИ относительно вектора скорости релятивистского электрона, примерно равны 10 и 2 мрад соответственно. На рис. 5 представлены кривые, описывающие угловую плотность ДПИ при более высокой ($\gamma = 5000$) энергии релятивистских электронов, чем на рис. 4. Так можно сделать вывод, что с ростом энергии электрона значительно увеличивается угловая плотность ДПИ. Одновременно с этим можно наблюдать существенное увеличение чувствительности угловой плотности ДПИ к изменению угловой рас-

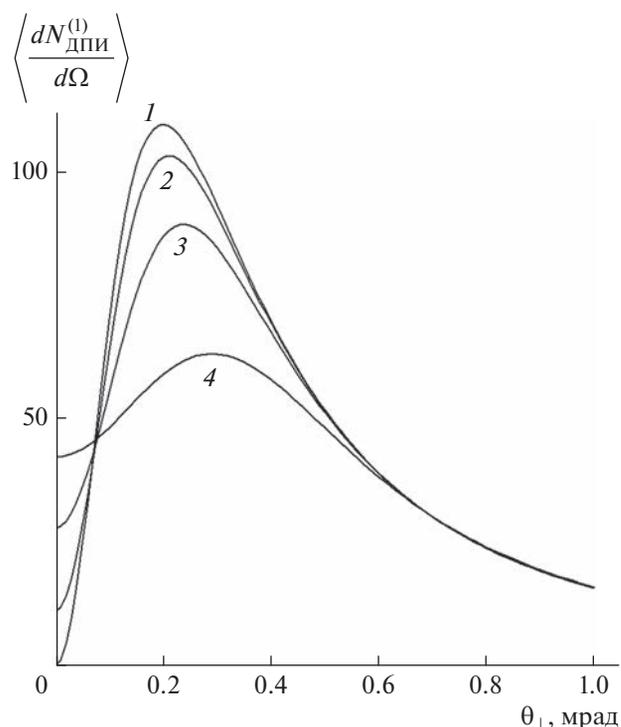


Рис. 5. Угловые плотности ДПИ при различной расходимости электронного пучка $\psi_0 = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 мрад (4); но при более высокой энергии (чем на рис. 4) релятивистских электронов: $\gamma = 5000$,

$r = \frac{l_2}{l_1} = 1$, $L = 2$ мкм.

ходимости электронного пучка. Из рис. 5 видно, что при $\psi_0 = 0.1$ мрад и $\psi_0 = 0$ мрад угловые плотности ДПИ существенно отличаются, что говорит о увеличении зависимости угловой плотности ДПИ от расходимости пучка электронов при увеличении энергии электронов. Это связано с существенным уменьшением угла излучения, соответствующего максимуму угловой плотности ДПИ, от 2 до 0.2 мрад при повышении энергии электронов. Так как угловая плотность ДПИ связана с расходимостью электронного пучка однозначно, то ее можно использовать для определения расходимости пучка на различных ускорителях электронов высокой энергии. На рис. 6 представлена зависимость угловой плотности ДПИ от соотношения толщин слоев мишени. Из рисунка следует, что, в отличие от ПРИ (рис. 3), уменьшение толщины вольфрама (и увеличение толщины углерода) при постоянном значении периода слоистой структуры приводит к уменьшению угловой плотности ДПИ.

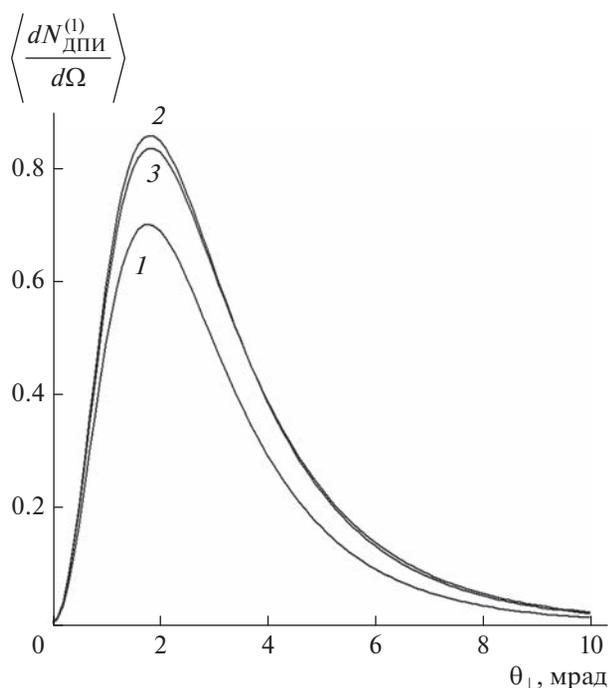


Рис. 6. Угловые плотности ДПИ для различного соотношения толщин слоев периодической структуры $l_2/l_1 = 0.5$ (1), 1.0 (2), 1.5 (3); $\gamma = 500$, $\psi_0 = 0.1$ мрад, $L = 2$ мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены ПРИ и ДПИ пучка релятивистских электронов, пересекающих мишень с периодической слоистой структурой в геометрии рассеяния Брэгга. Получены выражения, описывающие угловые плотности ПРИ, ДПИ и их интерференцию. Проведены численные расчеты угловых плотностей излучений при различных значениях параметров мишени и электронного пучка. Показана зависимость угловой плотности ПРИ от расходимости электронного пучка. Показана зависимость угловой плотности ПРИ от соотношений толщин слоев периодической структуры: при постоянном значении периода структуры с увеличением толщины вольфрама (и уменьшением толщины углерода) угловая плотность ПРИ заметно уменьшается. Показана существенная зависимость угловой плотности ДПИ от расходимости электронного пучка. Показано, что при увеличении энергии электронов возрастает зависимость угловой плотности ДПИ от расходимости электронного пучка. Показано, что в отличие от угловой плотности ПРИ, увеличение толщины слоя вольфрама (уменьшение толщины слоя углерода) приводит к увеличению угловой плотности ДПИ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-19-00316 (продление).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nasonov N.N., Kaplin V.V., Uglov S.R., Piestrup M.A. and Gary C.K. // Phys. Rev. E. 2003. V. 68. P. 3604.
2. Гарибян Г.М., Ши Я. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 930.
3. Барышевский В.Г., Феранчук И.Д. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 944.
4. Baryshevsky V.G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1997. V. 122. P. 13.
5. Artru X., Rullhusen P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 145. P. 1.
6. Nasonov N.N. // Phys. Lett. A. 1998. V. 246. P. 148.
7. Kaplin V.V., Uglov S.R., Zabaev V.N., Piestrup M.A., Gary C.K., Nasonov N.N., Fuller M.K. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 3647. <https://doi.org/10.1063/1.126735>
8. Блажевич С.В., Колосова И.В., Носков А.В. // ЖЭТФ. 2012. V. 141. P. 627.
9. Блажевич С.В., Гладких Ю.П., Носков А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 4. С. 99. <https://doi.org/10.7868/S0207352813030086>
10. Блажевич С.В., Носков А.В. // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. С. 267. <https://doi.org/10.7868/S0044451017080053>
11. Блажевич С.В., Москаленко Н.И., Коськова Т.В., Носков А.В., Ткаченко Е.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 12. С. 72.
12. Blazhevich S., Noskov A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 309. P. 70.
13. Блажевич С.В., Носков А.В. // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. С. 643.
14. Блажевич С.В., Бронникова М.В., Носков А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 9. С. 66.
15. Блажевич С.В., Дрыгина Ю.А., Шевчук О.Ю., Носков А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 6. С. 43.
16. Blazhevich S.V., Bronnikova M.V., Noskov A.V. // Phys. Lett. A. 2020. V. 384. Iss. 16. P. 126321.
17. Блажевич С.В., Люшина К.С., Носков А.В. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. Вып. 2. С. 242.
18. Блажевич С.В., Носков А.В. // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. Вып. 2(8). С. 267.
19. Алябьева М.В., Блажевич С.В., Горлов А.С., Носков А.В., Федосеев А.Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 62.
20. Шкурпат Д.О., Блажевич С.В., Горлов А.С., Носков А.В., Федосеев А.Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 7. С. 78.

On Influence of the Parameters of a Layered Target and Electron Beam on Diffracted Transition and Parametric X-Ray

S. V. Blazhevich¹, O. Yu. Shevchuk¹, A. V. Noskov^{1, 2, *}, A. E. Fedoseev¹

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

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

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

The paper considers parametric X-ray radiation (PXR) and diffracted transition radiation (DTR) of a beam of relativistic electrons crossing a target with a periodic layered structure in the Bragg scattering geometry. The general case of asymmetric electron reflection relative to the target surface is considered, that is, when the target layers occupy a place at right angles to its surface. Within the framework of the two-wave approximation of the dynamic theory of diffraction expressions are obtained that describe the angular densities of PXR, DTR and their interference. Computational calculations of the angular densities are carried out for various values of the target parameters and a variety of quantities. The density-to-flow ratio depends on the density and on the thickness-to-thickness ratio of the periodic structure. At a large electron value, the angular dependence of the DTR on the consumed mass increases.

Keywords: electron beam divergence, diffracted transition radiation, parametric X-ray radiation, relativistic electron.

УДК 531.728

О НЕКОТОРЫХ МЕТОДАХ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗОБРАЖЕНИЙ МАГНИТНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. А. Г. Темирязов^а, *, М. П. Темиряева^а

^аФрязинский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, 141190 Россия

*e-mail: temiryazev@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Рассмотрены некоторые факторы, влияющие на качество изображений, получаемых методом магнитно-силовой микроскопии. Основное внимание уделено ухудшению качества сканов, вызванному загрязнением зонда. Показано, что загрязнение может происходить как в процессе сканирования, так и при хранении зонда. Эти два разных источника загрязнения по-разному проявляются на изображениях, и для их устранения необходимо использовать различные методы. Одним из вероятных источников загрязнения зондов является гель, используемый в коробках для хранения и транспортировки зондов. Магнитное покрытие кантилеверов может являться катализатором химической реакции, приводящей к образованию жидких углеводородов. Жидкие загрязнители выступают в роли функционализаторов зонда. При отведении зонда от поверхности между ними может сохраняться механическая связь за счет молекулярных цепочек, адсорбированных на зонде. В зависимости от степени загрязнения наличие такой связи может приводить либо к появлению полос на изображении магнитной структуры, либо к полному исчезновению магнитного контраста. В настоящей работе выявлено, что модификация стандартной процедуры магнитных измерений – введение дополнительного отскока в двухпроходную методику, позволяет полностью устранить паразитное влияние данного эффекта.

Ключевые слова: магнитно-силовая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, органические загрязнители, гидрокарбонаты, процесс Фишера–Тропша, катализаторы.

DOI: 10.31857/S1028096023090121, **EDN:** ZMLJTO

ВВЕДЕНИЕ

Магнитно-силовая микроскопия (МСМ) [1–5] является одной из методик атомно-силовой микроскопии (АСМ) [6–8], которую вот уже 30 лет успешно используют при исследованиях доменной структуры наряду с магнитооптическими методами [9, 10] и Лоренцевой микроскопией [11–13]. Сильными сторонами МСМ является простота использования, высокое, по сравнению магнитооптическими методами, разрешение, возможность проводить измерения на воздухе и в присутствии внешних магнитных полей. В то же время, анализ данных, получаемых с помощью МСМ, может быть затруднен рядом факторов, влияющих на качество изображений. Самым серьезным из них является возможность изменения состояния исследуемого объекта под воздействием магнитного поля зонда [14–21]. Это заставляет в ряде случаев использовать зонды с меньшим магнитным моментом (что приводит к ухудшению чувствительности) или увеличивать расстояние меж-

ду зондом и образцом (что ухудшает разрешение). Это принципиальное ограничение, поскольку МСМ основана на наличии у зонда магнитного момента. Но есть и другие факторы, которые могут приводить к появлению артефактов на изображениях, хотя эти факторы нельзя рассматривать как недостатки методики. Они лишь требуют определенных действий по минимизации их влияния. К ним, например, можно отнести вклад электростатического взаимодействия, учет которого проведен в целом ряде работ [22–28]. В настоящей работе рассмотрен вопрос, на который обращают существенно меньшее внимание – влияние загрязнения зонда на качество МСМ изображений. Наши исследования показали, что этот вопрос совсем не тривиальный. Наличие загрязнения может приводить к полному исчезновению магнитного контраста, но никак не сказываться на топографическом изображении образца. Как показано ниже, небольшое изменение общепринятых методик измерений позволяет полно-

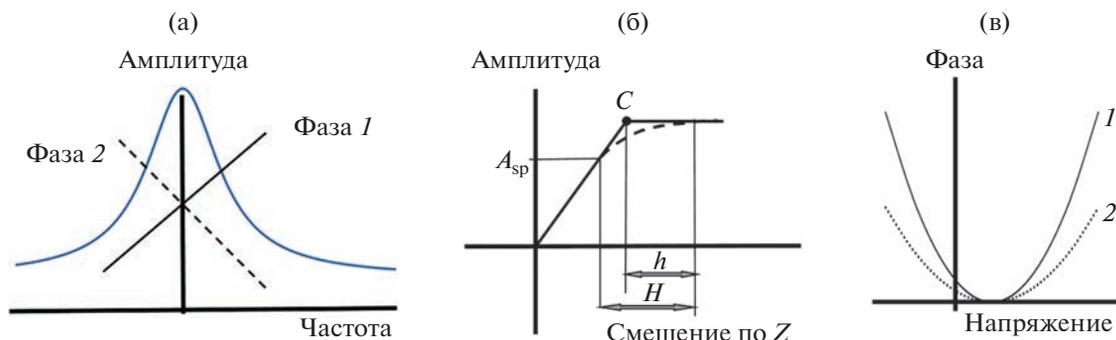


Рис. 1. Схемы, иллюстрирующие настройку параметров МСМ. Различные варианты зависимости фазы от частоты (а); пунктирная линия соответствует настройке приборов НТ-МДТ, АИСТ-НТ. Соотношение между высотами H и h (б); A_{sp} соответствует амплитуде первого прохода. Определение потенциала поверхности (в); линия 2 соответствует большему, чем линия 1, расстоянию до поверхности.

стью устранить паразитное влияние данного эффекта. Прежде чем перейти непосредственно к данным вопросам, мы рассмотрим основные принципы и проиллюстрируем некоторые общеизвестные положения МСМ, чтобы точно определить, что понимают под тем или иным термином, используемым в МСМ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Принцип работы МСМ основан на смещении резонансной частоты зонда под действием сил, действующих на него. Чтобы имелся вклад в смещение резонансной частоты от магнитного взаимодействия, необходимо, чтобы зонд обладал магнитным моментом, как правило, этого достигают за счет нанесения слоя ферромагнитного металла. Под действием магнитных полей рассеяния происходит сдвиг резонансной частоты зонда. При наличии в установке для проведения АСМ системы фазовой автоподстройки частоты этот сдвиг может быть непосредственно зарегистрирован. Однако чаще используют режим, когда зонд колеблется на фиксированной частоте, а измеряют изменение фазы колебаний (фазовое изображение). Магнитные изображения могут существенно различаться в этих двух случаях. В области, где зонд притягивается к поверхности образца, резонансная частота уменьшается. На частотном изображении эти области однозначно будут темными. Фазовое изображение зависит от настройки фазового детектора, фаза может нарастать или убывать с ростом частоты (рис. 1а). В атомно-силовых микроскопах ряда производителей (например, НТ-МДТ, АИСТ-НТ) уменьшению резонансной частоты соответствует увеличение фазы колебаний, то есть области притяжения будут светлыми на фазовых изображениях. Далее рассмотрен именно этот случай, поскольку наши измерения были выполнены на АСМ SmartSPM (АИСТ-НТ).

Чтобы исключить влияние сильного взаимодействия Ван-дер-Ваальса, зонд должен быть расположен на некотором расстоянии от поверхности. Наиболее часто используют методику двухпроходного сканирования, когда на первом проходе каждой линии полуконтактным методом снимается профиль рельефа поверхности образца. На втором проходе зонд поднимается на высоту H и повторяет измеренный профиль. Следует учесть, что при отрыве зонда от поверхности амплитуда его колебаний увеличивается. Мы считаем, что наиболее важной величиной для получения хорошего МСМ-изображения является не величина H , а расстояние h от поверхности до нижней точки осцилляций. Оптимально, чтобы это расстояние было не слишком большим, порядка 5–15 нм. Определить величину h можно из кривого подвода (рис. 1б). Точка C на изломе кривой подвода соответствует касанию поверхности иглой (зондом).

Необходимым условием получения хорошего МСМ-изображения является выравнивание электрических потенциалов зонда и поверхности образца. Часто данная операция необходима даже в случае проводящего заземленного образца, поскольку разница потенциалов может возникать за счет различия величины работы выхода магнитного покрытия зонда и образца. О наличии заметного рассогласования потенциалов может свидетельствовать отсутствие четко выраженного излома на кривой подвода (пунктирная линия на рис. 1б). Наиболее простым методом определения потенциала поверхности является снятие зависимости фазы колебаний от напряжения $\varphi(U)$ (рис. 1в). При выполнении данной операции зонд также приподнимают над поверхностью. Чем выше высота подъема, тем слабее зависимость $\varphi(U)$. Вершина параболы соответствует потенциалу поверхности образца.

Следует отметить, что артефакты, связанные с влиянием профиля поверхности образца на магнитное изображение чаще всего вызваны именно

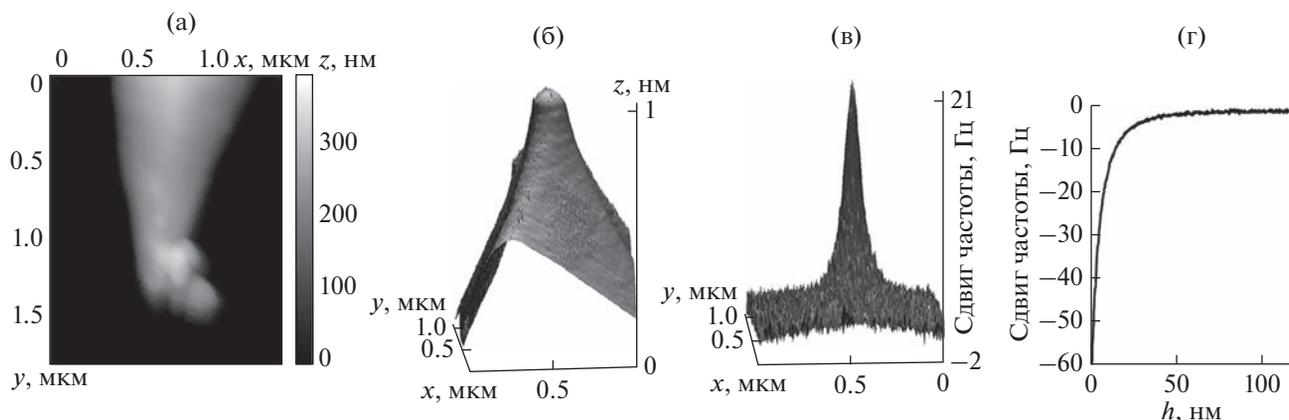


Рис. 2. АСМ-изображения кончиков двух зондов (а, б). Магнитный отклик (в); приведено инвертированное значение сдвига частоты. Зависимость сдвига частоты при увеличении расстояния до поверхности (г).

электростатическим взаимодействием. Проходя над узким выступом, зонд поднимается, усредненное по площади (в некотором пятне электростатического взаимодействия) расстояние до поверхности увеличивается, и фаза уменьшается. То есть, если на поверхности лежат наночастицы и при снятии фазового МСМ-изображения они все темные, скорее всего контраст определяется электростатическим взаимодействием. В противном случае это говорит о том, что все наночастицы намагничены в сторону, противоположную направлению намагниченности зонда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении МСМ-измерений достаточно часто бывают ситуации, когда контраст магнитного изображения резко падает или оно вообще пропадает. На топографическом изображении в этот момент не заметно особых искажений. Причиной может быть загрязнение кончика зонда. На рис. 2а приведен АСМ-изображение зонда, на котором видно, что вблизи острия зонда прилепена частица размером около 100 нм. При исследовании топографии образца наличие подобной частицы может почти не проявляться. Зонд с магнитным покрытием толщиной 30–40 нм, имеет радиус кривизны кончика около 40–50 нм. Таким образом, если на самом кончике будет находиться сферическая частица радиусом 50 нм, это никак не отразится на качестве сканирования поверхности. В то же время на втором проходе, при подъеме на высоту h , минимальное расстояние до магнитного слоя будет составлять $(h + 100)$ нм, что может существенно ослабить магнитный отклик. Особенно критично это будет при исследовании структур с малыми латеральными размерами. Для иллюстрации мы провели МСМ-измерения с двумя идентичными магнитными кантилеверами PPP-LM-MFMR Nanosensors. Один

из них использован в качестве зонда, второй – тестового образца. Используя вертикальную моду [29, 30], мы отсканировали АСМ-изображение зонда (рис. 2б). Далее, отступив от кончика зонда на расстояние $h = 10$ нм, провели измерения по плоскости (в режиме фиксированной высоты и получили магнитное изображение зонда (рис. 2в). После этого в точке, соответствующей максимуму смещения частоты резонанса, измерили зависимость сдвига резонансной частоты от высоты подъема зонда – рис. 2г. Как видно, с ростом расстояния магнитный отклик ослабевает очень существенно.

Альтернативой замены загрязненного зонда может быть попытка удалить частицу или хотя бы сдвинуть ее на боковую сторону иглы. Сделать это можно, перейдя в контактный режим, то есть, прижав зонд к поверхности, слегка его передвинуть. Как правило, подобная операция восстанавливает магнитный контраст, хотя и может привести к некоторой потере качества топографического изображения.

Более нетривиальным, хотя и очень частым дефектом магнитных изображений является появление полос в направлении быстрого сканирования (рис. 3а, 3б). Это выглядит так, как будто на некоторых линиях зонд на втором проходе задевает поверхность образца. Разобраться в этом вопросе помогает снятие кривых подвода. На рис. 4 видно, что при отводе зонда от поверхности на значительное расстояние фаза колебаний остается отрицательной (зонд отталкивается от поверхности). На расстоянии L эта связь разрывается, и при последующем подводе на малое расстояние уже не возникает. Объяснение этого можно связать с загрязнением зонда в процессе хранения. В работе [31] было показано, что поверхность кремниевых зондов полностью покрывается гидрофобные органическими загрязнителями, переносимые по воздуху из упаковки. Яркое проявление

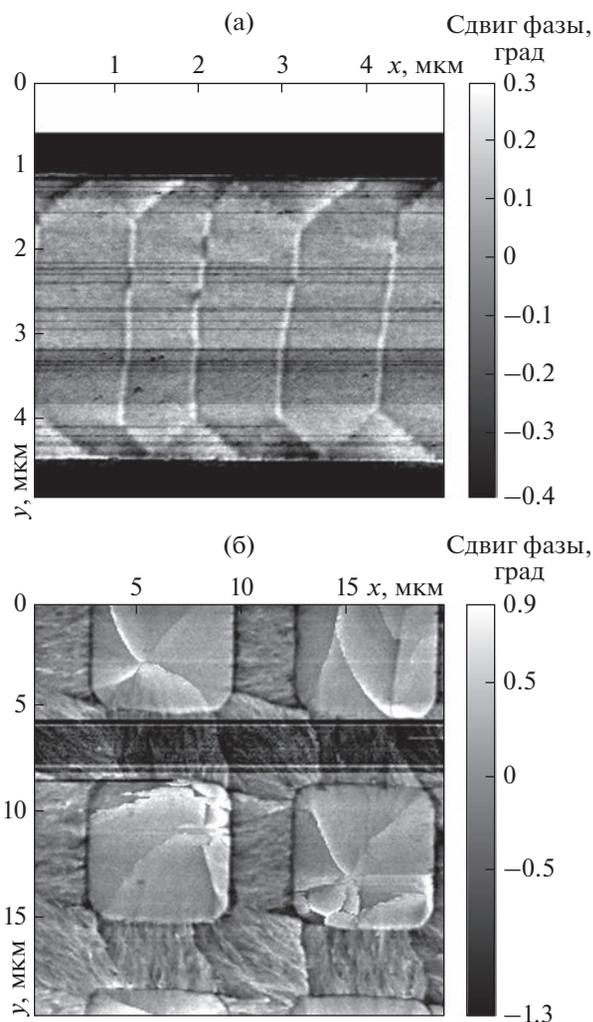


Рис. 3. Дефекты на МСМ-изображениях двух магнитных структур.

ние этого эффекта было продемонстрировано в работе [32], где использованы зонды с покрытием из платины-иридия. При контакте такого зонда с поверхностью в течение 2 ч жидкие загрязнители стекали с иглки, образуя пятно радиусом более 15 мкм.

Мы исследовали поверхность магнитных зондов от разных производителей. Оптические изображения показывают наличие различных типов самоупорядочения на чипе и консоли зонда — (рис. 5а–5в). В тех случаях, когда оптика не позволяет видеть особенности на поверхности, присутствие загрязнения выявляет АСМ-сканирование (рис. 5г–5е). Исследование химического состава подобных образований выходит за рамки настоящей работы. Можно предположить, что, как и в [31, 32], источником загрязнения зондов является гель, используемый в коробках для хранения и транспортировки зондов. Вероятно, в случае магнитных кантилеверов осаждение адсорбата имеет

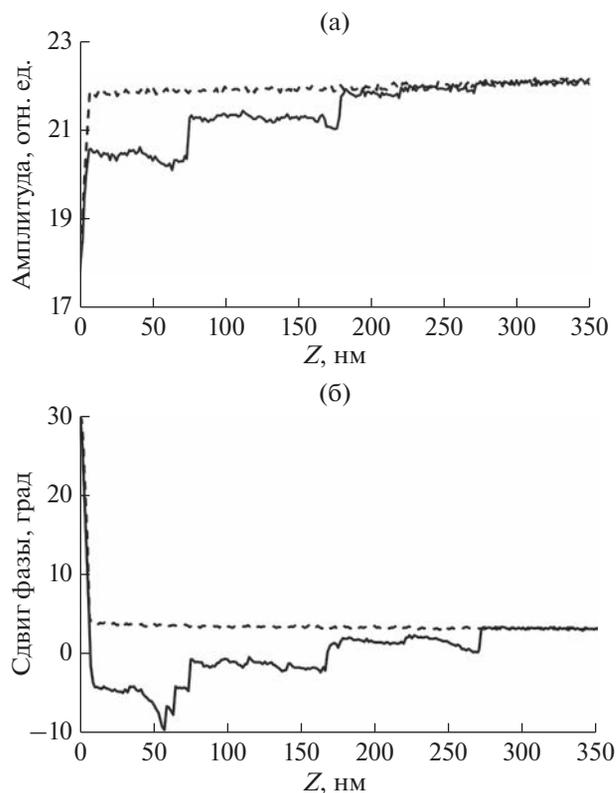


Рис. 4. Зависимости амплитуды (а) и фазы (б) при отводе (сплошные линии) и последующем подводе (пунктирные линии) зонда.

определенную специфику. Материалы, из которых изготавливают покрытия зондов, содержат, как правило, кобальт или железо. Эти вещества входят в состав катализаторов химической реакции (процесс Фишера–Тропша [33]), в результате которой образуются жидкие углеводороды. Наличием подобных загрязнителей вносят дополнительные сложности в процесс магнитных измерений. Следует отметить, что кривые подвода, приведенные на рис. 4, соответствуют очень сильному загрязнению зонда. Как правило, величина L несколько меньше и составляет несколько десятков нм, а особенности заметны прежде всего на фазовой кривой, амплитудные зависимости менее чувствительны к данному эффекту. Снимая серию кривых отвод–подвод, можно видеть, что значение L не совсем постоянно и меняется от эксперимента к эксперименту. Если при переходе ко второму проходу значение H оказывается меньше L , молекулярная цепочка между иглкой и образцом не разрывается и их взаимодействие определяется уже не столько магнитными силами, сколько упругими. Вследствие этого на фазовом магнитном изображении появляется темная линия. Вначале этот процесс носит случайный характер, по мере роста загрязнения отдельные линии сливаются в полосы и, в конце концов

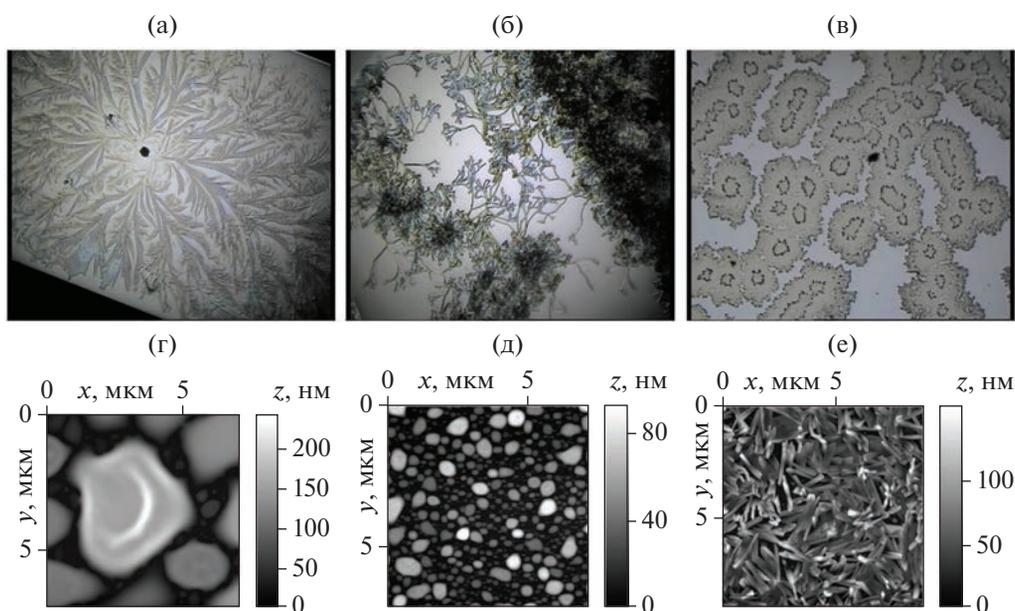


Рис. 5. Оптические изображения (а–в) и АСМ-сканы (г–е) поверхности различных зондов с магнитным покрытием.

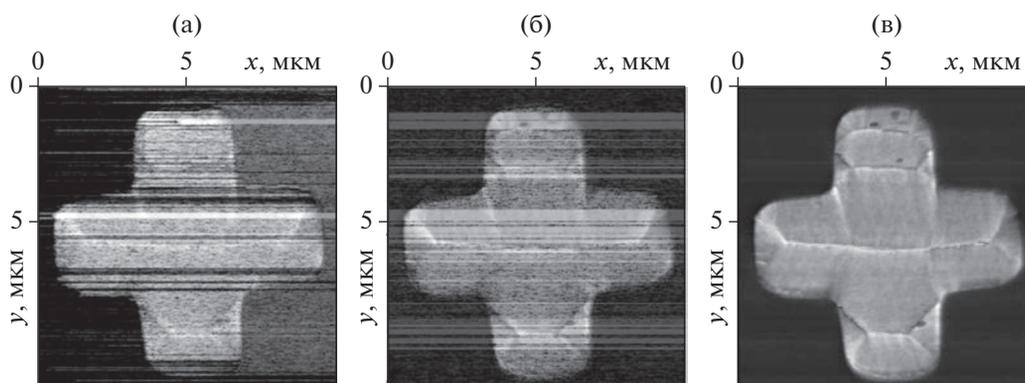


Рис. 6. МСМ-изображения, полученные при последовательном увеличении высоты отскока H_L .

изображение магнитной структуры полностью исчезает. Любопытно отметить, что, во-первых, заметных искажений на топографическом изображении образца в случае такого загрязнения не наблюдается, а, во-вторых, такой зонд можно продолжать использовать в МСМ, слегка изменив процедуру сканирования. Универсальным методом улучшения качества сканирования является введение в методику измерения дополнительной операции: между первым и вторым проходом следует обеспечить отскок – подъем зонда на значительную высоту H_L , порядка 200–500 нм. Далее, после уменьшения высоты до H , но не допуская касания поверхности, можно выполнять второй проход. Для иллюстрации на рис. 6 приведены три магнитных скана, выполненных одним и тем же зондом, при одних и тех же параметрах сканирования (в том числе высоты h), но при по-

следовательном увеличении значения H_L . Отметим, что на втором скане магнитная структура видна на отдельных участках (полосках), поскольку величина H_L близка к L , разрыв связи происходит или не происходит случайным образом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что ухудшение качества МСМ-изображений может быть вызвано загрязнением поверхности зонда как при сканировании, так и в процессе его хранения. Жидкие загрязнители выступают в роли функционализаторов зонда. При отведении зонда от поверхности на расстояние в несколько сотен нм между ними может сохраняться механическая связь за счет молекулярных цепочек, адсорбиро-

ванных на зонде. Модификация стандартной процедуры МСМ-измерений – введение дополнительного отскока в двухпроходную методику – позволяет полностью устранить паразитное влияние данного эффекта. Отметим также, что и при использовании других методик МСМ следует учитывать возможность образования подобной связи. Так при сканировании по плоскости (в режиме постоянной высоты можно рекомендовать перед началом сканирования обеспечить отход зонда от поверхности на значительное расстояние.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin Y., Wickramasinghe H.K.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 1455.
<https://www.doi.org/10.1063/1.97800>
2. *Sáenz J.J., García N., Grütter P., Meyer E., Heinzlmann H., Wiesendanger R., Rosenthaler L., Hidber H.R., Güntherodt H.-J.* // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 4293.
<https://www.doi.org/10.1063/1.339105>
3. *Magnetic Microscopy of Nanostructures* // Ed. Hopster H., Oepen H.P. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
4. *Vokoun D., Samal S., Stachiv I.* // Magnetochemistry. 2022. V. 8. P. 42.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8040042>
5. *Kazakova O., Puttock R., Barton C., Corte-Leon H., Jaafar M., Neu V., Asenjo A.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 060901.
<https://www.doi.org/10.1063/1.5050712>
6. *Binnig G., Quate C.F., Gerber C.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 930.
<https://www.doi.org/10.1103/physrevlett.56.930>
7. *Noncontact Atomic Force Microscopy* // Ed. Morita S., et al. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2002.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-56019-4>
8. *Garcia R. Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy.* WileyVCH: Weinheim, 2010.
<https://www.doi.org/10.1002/9783527632183>
9. *Magneto-Optics* // Ed. Sugano S., et al. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
10. *Kimel A. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. P. 463003.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac8da0>
11. *Chapman J.N.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1984. V. 17. P. 623.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/17/4/003>
12. *Jin T., Lingyao K., Weiwei W., Haifeng D., Mingliang T.* // Chinese Phys. B. 2019. V. 28. № 8. P. 087503.
<https://www.doi.org/10.1088/1674-1056/28/8/087503>
13. *Zhang X., Nguyen K., Turgut E., Chen Z., Chang C., Shao Y., Fuchs G., Muller D.* // Microscopy Microanalysis. 2022. V. 28. Iss. S1. P. 1698.
<https://www.doi.org/10.1017/S1431927622006742>
14. *Mamin H.J., Rugar D., Stern J.E., Fontana R.E., Kasiraj P.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. P. 318.
<https://www.doi.org/10.1063/1.101898>
15. *Zhao T., Hou C., Fujiwara H., Cho H., Harrell J.W., Khapikov A.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 6484.
<https://www.doi.org/10.1063/1.372745>
16. *Grütter P., Liu Y., LeBlanc P., Dürig U.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 279.
<https://www.doi.org/10.1063/1.119519>
17. *Liu Y., Grütter P.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 7333.
<https://www.doi.org/10.1063/1.367825>
18. *Темирязов А.Г., Саунин С.А., Сизов В.Е., Темирязева М.П.* // Известия РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78. № 1. С. 78.
<https://www.doi.org/10.7868/S0367676514010219>
19. *Gartside J.C., Burn D.M., Cohen L.F., Branford W.R.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 32864.
<https://www.doi.org/10.1038/srep32864>
20. *Здоровейцев А.В., Дорохин М.В., Вихрова О.В., Демина П.Б., Кудрин А.В., Темирязов А.Г., Темирязева М.П.* // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 11. С. 2186.
<https://www.doi.org/10.21883/ftt.2016.11.43737.8k>
21. *Темирязов А.Г., Темирязева М.П., Здоровейцев А.В., Вихрова О.В., Дорохин М.В., Демина П.Б., Кудрин А.В.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 11. С. 2158.
<https://www.doi.org/10.21883/FTT.2018.11.46657.12NN>
22. *Yu J., Ahner J., Weller D.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 494.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1757029>
23. *Martínez-Martín D., Jaafar M., Pérez R., Gómez-Herreno J., Asenjo A.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 257203.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.257203>
24. *Li L.H., Chen Y.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 213904.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4903040>
25. *Jaafar M., Iglesias-Freire O., Serrano-Ramón L., Ibarra M.R., de Teresa J.M., Asenjo A.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2011. V. 2. P. 552.
<https://www.doi.org/10.3762/bjnano.2.59>
26. *Angeloni L., Passeri D., Reggente M., Mantovani D., Rossi M.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 26293.
<https://www.doi.org/10.1038/srep26293>
27. *Krivosov A., Junkers T., Möbius H.* // J. Phys. Commun. 2018. V. 2. P. 075019.
<https://www.doi.org/10.1088/2399-6528/aad3a4>
28. *Fuhrmann M., Musyanovych A., Thoelen R., von Bomhard S., Möbius H.* // Nanomaterials 2020. V. 10.

- P. 2486.
<https://www.doi.org/10.3390/nano10122486>
29. *Темiryазев А.Г., Борисов В.И., Саунин С.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 7. С. 93.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352814050163>
30. *Temiryazev A.G., Krayev A.V., Temiryazeva M.P.* // *Weilstein J. Nanotechnology.* 2021. V. 12. P. 1226.
<https://www.doi.org/10.3762/bjnano.12.90>
31. *Sirghi L., Kylián O., Gilliland D., Ceccone G., Rossi F.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 51. P. 25975.
<https://www.doi.org/10.1021/jp063327g>
32. *Ievlev A.V., Brown C., Burch M.J., Agar J.C., Velarde G.A., Martin L.W., Maksymovych P., Kalinin S.V., Ovchinnikova O.S.* // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. № 5. P. 3475.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.analchem.7b05225>
33. *Мордкович В., Синева Л., Кульчаковская Е., Асалиева Е.* // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 5. С. 23.
<https://www.doi.org/10.18412/1816-0387-2015-5-23-45>

Some Methods for Improving the Quality of Magnetic Force Microscopy Images

A. G. Temiryazev^{1, *}, M. P. Temiryazeva¹

¹*Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Fryazino Branch, Fryazino, 141190 Russia*

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

Some factors affecting the quality of magnetic force microscopy images are considered. The main attention is paid to the deterioration of the quality of scans caused by contamination of the probe. It is shown that contamination can occur both during scanning and during storage of the probe. These two different sources of contamination show up differently in images, and different methods must be used to eliminate them. A likely source of probe contamination is the gel used in probe storage and shipping boxes. The magnetic coating of cantilevers can be a catalyst for a chemical reaction leading to the formation of liquid hydrocarbons. The liquid contaminants act as probe functionalizers. When the probe is moved away from the surface, mechanical bonds can be maintained between them due to the molecular chains adsorbed on the probe. Depending on the degree of pollution, the presence of such a connection can lead either to the appearance of stripes in the image of the magnetic structure, or to the complete disappearance of the magnetic contrast. A modification of the standard procedure for magnetic measurements, i.e., the introduction of an additional bounce into the two-pass technique (lift mode), makes it possible to completely eliminate the parasitic influence of this effect.

Keywords: magnetic force microscopy, atomic force microscopy, scanning probe microscopy, MSM, AFM, SPM, organic pollutants, hydrocarbons, Fischer-Tropsch, catalysts.

УДК 539.22.082.79

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ РЕНТГЕНОИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ НЕСОВЕРШЕНСТВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

© 2023 г. Г. Р. Дрмеян^{a, b, *}, М. С. Василян^a

^aИнститут прикладных проблем физики Национальной академии наук Республики Армения,
Ереван, 0014 Республика Армения

^bШиракский государственный университет им. М. Налбандяна,
Гюмри, область Ширак, 3126 Республика Армения

*e-mail: drm-henrik@mail.ru

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.

После доработки 22.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Разработано, изготовлено и протестировано универсальное устройство для рентгеноинтерферометрического исследования структурных несовершенств в монокристаллах. Устройство может служить как для нанесения царапин на поверхности кристаллического блока интерферометра, так и для его изгиба. Предложена также технология для генерации дислокации в блоке интерферометра. Экспериментально доказано, что муаровые топографические картины, полученные с помощью двукратного рентгеновского интерферометра, зависят от ориентации отражающих плоскостей относительно дефекта (дислокации). Показано, что кратные интерферометры позволяют одновременно наблюдать изображения различных структурных несовершенств. Полученные результаты дают возможность судить о пространственной ориентации дефектов и распределении полей напряжений, вызванных этими дефектами, т.е. поля напряжений можно визуализировать в виде муаровых картин рентгеновских лучей. Результаты, полученные в работе, могут положить основу для решения обратной задачи, а именно восстановления полей механических напряжений в кристаллических блоках интерферометра с помощью расшифровки муаровых картин.

Ключевые слова: кратный интерферометр, муаровая топограмма, изгиб кристаллического блока, структурные дефекты, царапина, генерация дислокаций, деформационное поле.

DOI: 10.31857/S1028096023090030, EDN: ZLSYPX

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет проблема дефектообразования и влияния дефектов на физико-механические свойства материалов является одной из центральных проблем как для материаловедения, так и для физики конденсированных сред. Важнейшим достижением для решения этой проблемы следует считать создание рентгеновских интерферометров, применяемых для исследования структурных дефектов кристаллов неразрушающим способом. Высокая чувствительность муаровых картин к искажениям атомных плоскостей имеет большое значение для изучения дефектной структуры кристаллов [1–5]. Интерференционные картины, полученные с помощью интерферометров, называются муаровыми картинами, муаровыми узорами, муаровыми полосами или просто муарами. С помощью муаровых картин визуализируют дефекты, а методом рентгеноинтерферометрического муара определяют

количественные характеристики структурных нарушений совершенных кристаллов [6–9].

Очевидно, что муаровые картины существенно зависят от ориентации структурных дефектов относительно отражающих плоскостей, т.е. картины, полученные с помощью одного и того же интерферометра при использовании различных семейств атомных плоскостей, в общем случае должны отличаться друг от друга. Так как муаровые картины представляют собой интерференционные полосы, вызванные полем деформаций, которые обусловлены искажениями кристаллической решетки, они дают возможность судить об этих нарушениях. Действительно, как известно [10–12], дифракционные изображения фактически являются картинами таких дефектов (или их частей), которые приводят к смещениям в направлении нормалей к отражающим плоскостям. Другими словами, рентгеновские рефлексы “реагируют” на структурные дефекты только в том

случае, когда деформационные сдвиги атомов, вызванные этими дефектами, перпендикулярны атомным плоскостям, от которых в данный момент отражаются рентгеновские лучи.

Существуют различные рентгеноинтерферометрические способы исследования несовершенств кристаллов [13–17], однако во всех этих исследованиях использованы одинарные интерферометры, т.е. одно семейство отражающих плоскостей. Очевидно, что интерферограммы, полученные от одного семейства отражающих плоскостей, не дают полной картины несовершенств исследуемых кристаллов. Поэтому для более полного описания деформированного состояния кристаллов необходимо получить дефектограмму одного и того же кристалла с помощью хотя бы двух или трех семейств отражающих плоскостей с различной ориентацией. Если же блоки двукратного интерферометра содержат дефекты, ориентация которых относительно отражающих плоскостей разных семейств интерферометра различна, то интерференционные картины будут отличаться. Это даст возможность судить о пространственной ориентации дефектов и распределении деформаций, вызванных этими дефектами.

Казалось бы, этот сверхчувствительный метод с большим успехом может быть применен для исследования малых структурных несовершенств (нарушений) почти идеальных кристаллов. Однако применение рентгеновских дифракционных муаровых картин для исследования структурных нарушений кристаллов сильно ограничивается из-за трудностей однозначной расшифровки этих картин, т.е. однозначного определения месторасположения деформированного участка.

Ясно, что однозначная интерпретация изображения дефектов значительно облегчается, когда рентгенограммы получены в результате отражения от семейств симметрично-эквивалентных плоскостей, т.е. с помощью кратных интерферометров, где кратность интерферометра определяется числом семейств отражающих плоскостей, которые применяются при исследовании одного и того же дефекта в кристаллических блоках интерферометра.

В [18] впервые проводили исследования несовершенств кристаллов с применением двукратного интерферометра, где авторы ограничились получением муаровых топограмм с использованием разных семейств отражающих плоскостей и, несмотря на низкий контраст картин, экспериментально показали, что картины, полученные от одного и того же интерферометра, но с применением разных семейств отражающих плоскостей, совершенно не похожи друг на друга.

Итак, возникает острая необходимость разработки метода рентгеновской дифракционной стереометрической интерферографии, которая не

только повышает эффективность интерферометрических исследований несовершенств кристаллов, но и облегчает расшифровку дифракционных картин. С этой целью в настоящей работе приводятся результаты рентгеноинтерферометрических исследований несовершенств кристаллов с применением двукратного трехблочного интерферометра и разработанные схемы соответствующих экспериментов для применения таких интерферометров.

Так как рентгеновская муаровая картина является совокупностью изофазных линий и обусловлена установившимися структурными нарушениями в блоках интерферометра, при внесении в один из блоков интерферометра дефекта определенного типа (например, дислокации) появляется неоднородный фазовый сдвиг между наложенными волнами на входной поверхности анализатора, что приведет к изменению муаровой картины. Этот эффект имеет место также и тогда, когда в кристалле есть дефекты или дислокации, зарождающиеся в результате разных внешних воздействий.

Таким образом, метод рентгенодифракционного муара является довольно тонким и точным методом определения количественных характеристик структурных нарушений совершенных кристаллов, обусловленных различными внешними воздействиями. Поэтому дальнейшие более детальные рентгеноинтерферометрические исследования структурных несовершенств кристаллов, вызванных различными внешними воздействиями, являются актуальной задачей физики конденсированных сред.

Исследованию влияния различных видов внешних воздействий на структуру кристаллов рентгеноинтерферометрическими методами посвящен ряд работ [19–23]. Очевидно, что эти исследования с помощью анализа изменений интерференционных полос будут более эффективными, если полосы будут получены до и после таких воздействий. В частности, при исследовании структурных дефектов (например, дислокаций в кристаллическом блоке интерферометра), вызванных механическими напряжениями, необходимо иметь картину до и после внесения дислокаций.

Однако это требует использования специальных устройств и разработки специальных технологий для внесения дислокаций в блоки интерферометра, например, устройства для нанесения царапин на поверхность кристаллических блоков интерферометра и их изгиба. С этой целью разработаны, изготовлены и опробованы специальные устройства и разработана методика генерирования дислокаций в монокристаллических блоках интерферометра, которые имеют очень важное и практическое значение в области исследования структурных дефектов.

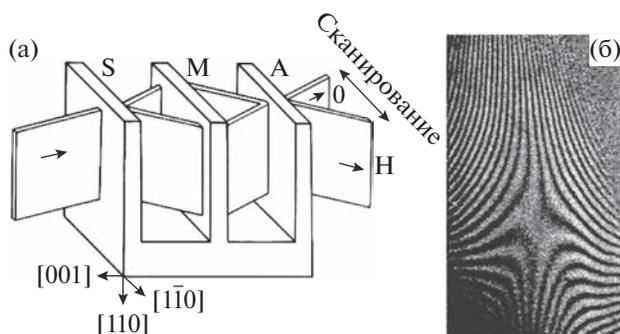


Рис. 1. Схема интерферометра и хода лучей в нем (а): S – блок-расширитель; М – зеркальный блок; А – блок-анализатор; О и Н – проходящие и отраженные пучки соответственно. Муаровая топограмма при отражении 220 (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментальных исследований зависимости изображения несовершенств в блоке интерферометра от ориентации отражающих плоскостей был изготовлен специальный интерферометр (рис. 1а), с помощью которого получены муаровые картины отражающих плоскостей (110) и $(1\bar{1}0)$. Как видно из рисунка, плоскости (110) перпендикулярны большим поверхностям интерферометра и параллельны его основанию, а плоскости $(1\bar{1}0)$ перпендикулярны как большим поверхностям, так и основанию.

Все экспериментальные исследования были проведены на кремниевых образцах, относящихся к кубической сингонии, где угол между симметрично-эквивалентными плоскостями (110) и $(1\bar{1}0)$ равен 90° . Для этого был изготовлен трехкристальный двукратный интерферометр из кремния с такими отражающими плоскостями, так как это удобное сочетание для двукратного интерферометра. Муаровая топографическая картина, полученная с помощью этого интерферометра и плоскости $(1\bar{1}0)$ с использованием второго порядка отражения, приведена на рис. 1б.

Вначале снимали муаровую топограмму для отражения $2\bar{2}0$ (рис. 1б), а для отражения 220 интерферометр поворачивали относительно оси [001] на 90° , муаровая картина при этом исчезала. Для преодоления этой проблемы был предложен новый способ интерферографии: рентгенодифракционная камера для рентгенографирования дефектов в кристалле (КРС) [24] поворачивалась относительно оси [001] на 90° , а интерферометр поворачивался в противоположном направлении на тот же угол (рис. 2). Тогда блоки интерферометра остаются вертикальными, но повернуты относительно пучка на 90° , и если при отражении $2\bar{2}0$ направление сканирования было горизон-

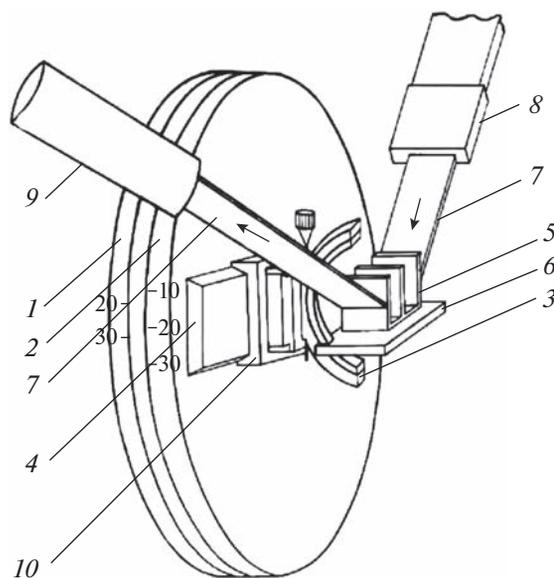


Рис. 2. Схема эксперимента для получения муаровых топограмм с использованием отражения 220: 1, 2 – лимбы рентгенодифракционной камеры КРС; 3 – гониометрическая головка; 4 – держатель гониометрической головки; 5 – интерферометр; 6 – столик; 7 – рентгеновский пучок; 8 – коллиматор; 9 – детектор; 10 – подставка для гониометрической головки.

тальным (рис. 1а), то при отражении 220 оно оказывается вертикальным (рис. 3а). При таком расположении камеры с интерферометром получали муаровую топограмму, которая показана на рис. 3б (муаровые топограммы (рис. 1б, 3б) снимали при сканировании интерферометра).

Для экспериментальных исследований структурных дефектов, вызванных механическими напряжениями, был разработан и изготовлен обычный трехблочный интерферометр из высококачественного монокристалла кремния с толщиной каждого блока приблизительно 0.8 мм. После изготовления были проведены рентгеновские исследования несовершенств блоков интерферометра с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_1$ и получены соответствующие муаровые топограммы. Затем были введены дислокации в блок-анализатор интерферометра. Источником для генерации дислокаций служила царапина, нанесенная на поверхность кристаллического блока. Для получения однородных по глубине царапин было разработано и изготовлено специальное устройство (рис. 4), так как плотность и распределение генерируемых дислокаций зависят от степени однородности царапин. После нанесения царапины кристаллический блок интерферометра подвергался механическому нагружению при температуре $600\text{--}700^\circ\text{C}$ путем четырехпопного изгиба (рис. 5).

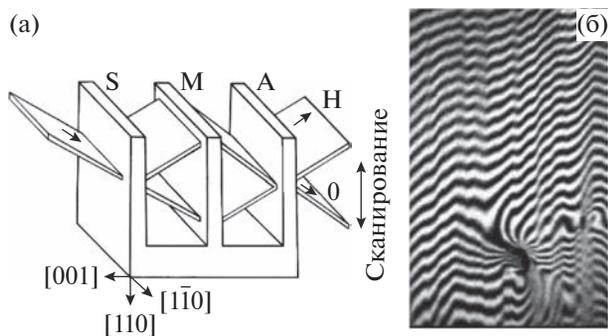


Рис. 3. Схема интерферометра и хода лучей в нем при использовании отражающих плоскостей (110) (а): S – блок-расширитель; М – зеркальный блок; А – блок-анализатор; О и Н – проходящие и отраженные пучки соответственно. Муаровая топограмма при использовании отражения 220 (б).

Сначала снимали муаровую топограмму интерферометра до внесения дислокаций (рис. 6а), а затем – после внесения (рис. 6б). После этого с помощью металлографического микроскопа была зафиксирована не только группа дислокаций, выстроенных вдоль царапины, но и определена протяженность группы. Сравнение топограмм (рис. 6а и 6б) показывает, что поле механических напряжений, генерированных дислокациями, сильно изменило муаровую топограмму.

Устройство для нанесения царапин на поверхность кристаллического блока интерферометра (рис. 4) состоит из платформы 1 с жестко прикрепленным к нему держателем 8. На платформе 1 находятся также поперечный 2 и продольный 12 столики, которые перемещаются на направляющих 3 и 4. На подложке 6, которая прикреплена четырьмя винтами 20 к столику, помещен образец 5 (блок интерферометра). Образец 5 со столиками перемещаются в взаимно перпендикулярных направлениях с помощью микровинтов 13 и 14. В отверстие направляющей головки 9 помещен патрон (калак) 21, который на верхнем конце имеет платформу 17 для гирь 10, а на нижнем конце с помощью держателя 11 прикреплен к стержню 19, на конце которого насажен рубиновый конусообразный выступ (игла) 22. Необходимая сила давления для обеспечения нужной глубины царапин обеспечивается подбором гирь 10.

После нанесения царапин на поверхность блока интерферометра осуществляли операцию его четырехопорного изгиба, для чего было использовано то же устройство, что и для нанесения царапин (рис. 4), но с некоторыми дополнительными деталями (рис. 5). Так, под стержень 19 была подставлена подложка с ножеобразными выступами 18, а нижняя поверхность блока интерферометра опиралась на два параллельно расположенных ножа 7. Юстировка образца была обеспечена

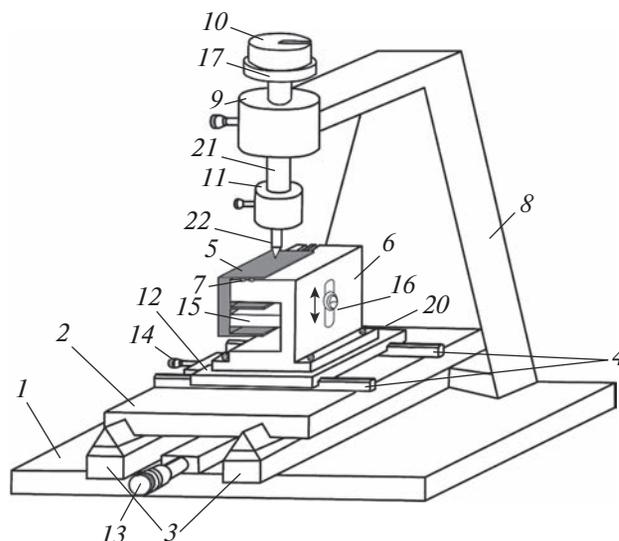


Рис. 4. Схема устройства для нанесения царапин на поверхность кристаллического блока интерферометра: 1 – платформа; 2 – поперечные столики; 3, 4 – направляющие; 5 – образец (блок интерферометра); 6 – подложка; 7 – ножи; 8 – держатель; 9 – направляющая головка; 10 – гиря; 11 – держатель; 12 – продольные столики; 13, 14, 16 – микровинты; 15 – опора; 17 – платформа для гирь; 20 – винты; 21 – патрон (калак); 22 – рубиновый конусообразный выступ (игла).

с помощью движущейся опоры 15 и винтов 13, 14, 16. Необходимую силу давления для изгиба обеспечил набор гирь 10, которые ставили на платформу 17. Затем устройство изгиба с интерферометром, блок которого находился под механическим давлением, было помещено в муфельную печь и в течение определенного времени было выдержано при температуре 600–700°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования и микрофотометрирование муаровых топограмм показали, что контраст муаровых картин, полученных с использованием отражения $1\bar{1}0$ лучше, чем контраст картин в случае отражения 110. Это объясняется тем, что в случае плоскостей $(1\bar{1}0)$ интерферируют лучи, проходящие через блоки на одинаковых высотах от основания, и, так как напряженность блоков меняется по высоте, интерферируют волны, содержащие почти одинаковую информацию о деформациях. В случае отражения 110 это условие нарушается, и поэтому контраст муаровых картин падает. Это объясняется тем, что под действием силы тяжести блоки интерферометра деформируются, и, следовательно, или нарушается “условие идеальной геометрии” (равенство межблочных расстояний), или получаются такие муаровые узоры, периоды которых меньше разрешения детектора. На рис. 16 приведена муаровая

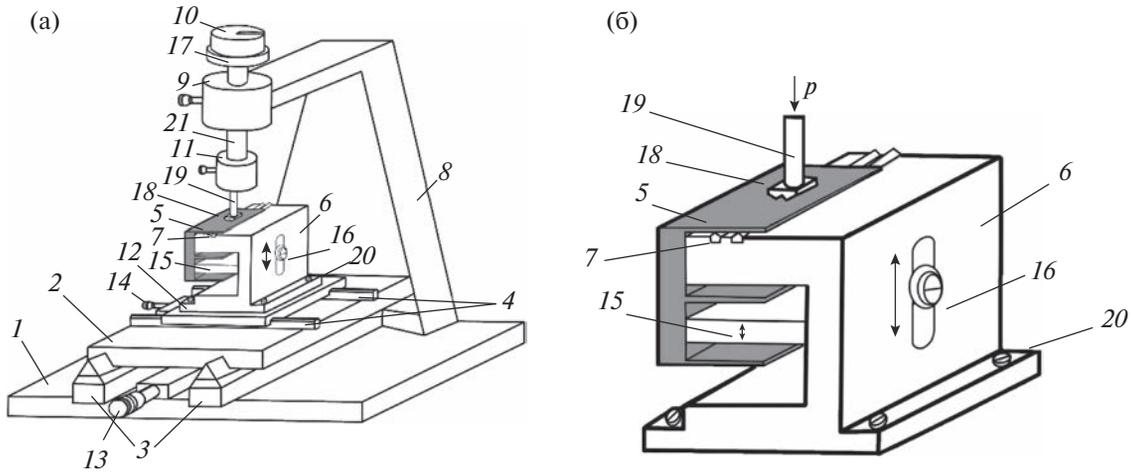


Рис. 5. Схема устройства для изгиба блока интерферометра (а): 1 – платформа; 2 – поперечные столики; 3, 4 – направляющие; 5 – образец (блок интерферометра); 6 – подложка; 7 – ножи; 8 – держатель; 9 – направляющая головка; 10 – гиря; 11 – держатель; 12 – продольные столики; 13, 14, 16 – микровинты; 15 – опора; 17 – платформа для гирь; 18 – ножеобразный выступ; 19 – стержень; 20 – винты; 21 – патрон (калак). Подставка для образца (б): 5 – образец (блок интерферометра); 6 – подложка; 7 – ножи; 15 – опора; 16 – микровинты; 18 – ножеобразный выступ; 19 – стержень; 20 – винты.

топограмма при отражении $2\bar{2}0$, а на рис. 3б – муаровая топограмма при отражении 220, на которой наблюдается наложение двух динамических эффектов – муаровых полос и линии сегрегации. На этих рисунках четко видно, что изображение дефекта (дислокации) сильно зависит от его ориентации относительно отражающих плоскостей. Это означает, что кратные интерферометры дают более полную картину несовершенств, исследуемых кристаллов. После зарождения дислокаций в блоке интерферометра с помощью металлографического микроскопа была определена средняя плотность дислокаций. Так, в центре царапины плотность дислокаций равна приблизительно $(1.2-1.5) \times 10^6 \text{ см}^{-2}$, при удалении от центра на расстояние 2 мм – $(2.1-2.5) \times 10^4 \text{ см}^{-2}$, а на расстоянии 4 мм – $\sim 5.2 \times 10^2 \text{ см}^{-2}$.

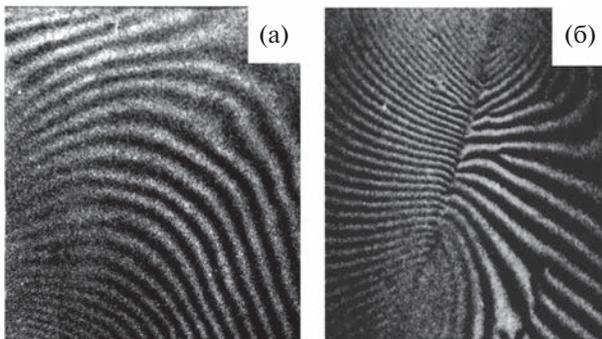


Рис. 6. Муаровая топограмма: а – исходная; б – после внесения дислокаций.

Из рис. 6б видно, что метод рентгеновского интерферометрического муара дает возможность прямого экспериментального изучения полей механических напряжений, созданных структурными дефектами кристаллической решетки, и является единственным прецизионным методом, позволяющим проводить прямые экспериментальные исследования структуры полей напряжений дислокационных ансамблей. Прерывающиеся муаровые полосы (вилкообразные участки) на топограммах позволяют четко подтвердить, что поля напряжений можно визуализировать.

ВЫВОДЫ

Внимательное изучение полученных топограмм позволяет сделать следующие выводы. Интерферометрические топографические картины зависят от ориентации отражающих плоскостей относительно дефекта, находящегося в одном из блоков интерферометра. Муаровые топограммы, полученные с использованием одного и того же интерферометра, но с разными семействами отражающих плоскостей, совершенно не похожи друг на друга (рис. 1б, 3б).

Кратные интерферометры позволяют выявить тонкие структуры рентгеновских дифракционных картин, т.е. одновременно наблюдать изображения различных несовершенств в кристалле. С помощью одного и того же двукратного интерферометра можно обнаружить и линии сегрегации, и полосы смещения, и муаровые картины различных несовершенств.

Предложенная схема эксперимента (рис. 2) позволяет с помощью одного и того же двукрат-

ного интерферометра получить муаровые топограммы с довольно высоким контрастом от двух взаимно перпендикулярных отражающих плоскостей благодаря тому, что блоки интерферометра в обоих случаях стоят вертикально. Эта схема легко осуществима, поскольку она спроектирована на базе рентгенодифракционной камеры КРС, которая реализует методы Ланга и Бормана с дополнением некоторых приспособлений.

Для более полного описания расположения дефектов в кристаллическом блоке необходимо увеличить кратность интерферометра — увеличить число отражающих плоскостей, принадлежащих одному и тому же семейству симметрично-эквивалентных отражающих плоскостей. Экспериментально доказано, что топографические картины, полученные с помощью одного и того же кратного интерферометра, и семейства симметрично-эквивалентных отражающих плоскостей, будут одинаковыми только в том случае, если кристаллы интерферометра идеальны, что подтверждено при получении топограмм от отдельных кристаллов (блоков) интерферометра, где в блоке-расщепителе выявилась дислокация. Распределение деформаций, вызванных линией дислокации, зависит от ориентации семейств отражающих плоскостей относительно этой линии.

Предложенное универсальное устройство (рис. 4) можно использовать как для нанесения царапин на поверхностях кристаллических блоков интерферометра, так и для их изгиба. Это полностью удовлетворяет условиям эксперимента: получение однородной по глубине царапины и тонкий четырехопорный изгиб кристаллических блоков интерферометра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lang A.R., Miuscov V.F.* // Appl. Phys. Let. 1965. V. 7. Iss. 8. P. 214.
<https://doi.org/10.1063/1.1754384>
2. *Lider V.V.* // Usp. Phys. Sciences. 2014. V. 57. Iss. 11. P. 1099.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0184.201411e.1217>
3. *Bonse U., Hart M.* // Z. Phys. 1966. B. 190. № 4. S. 455.
<https://doi.org/10.1007/BF01327264>
4. *Hart M.* // Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D). 1968. V. 1. Iss. 11. P. 1405.
<https://DOI.org/10.1088/0022-3727/1/11/303>
5. *Drmeyan H.R.* // Acta Crystallogr. A. 2004. V. 60. P. 521.
<https://doi.org/10.1107/S0108767304016502>
6. *Hart M.* // Phyllos. Mag. (Abingdon) 1972. V. 26. Iss. 4. P. 821.
<https://doi.org/10.1080/14786437208226958>
7. *Bonse U., Creff W., Materlik G.* // Rev. Phys. Appl. (Paris). 1976. V. 11. № 1. P. 83.
<https://doi.org/10.1051/rphysap:0197600110108300>
8. *Fezzaa K., Lee W-K. J.* // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. Iss. 2. P. 166.
<https://doi.org/10.1107/S0021889801002072>
9. *Drmeyan H.R., Mkhitarian S.A.* // Explor. Mater. Sci. Res. 2022. V. 3. Iss. 2. P. 124.
<https://doi.org/10.47204/EMSR.3.2.2022.124-129>
10. *Azaroff L.V., Kaplow R., Kato N., Weiss R.J., Wilson A.J.C., Young R.A.* // International Series in Pure and Applied Physics (1st Edition), N.Y.: McGraw—Hill Inc., 1974. P. 736.
11. *Ohler M., Hartwig J.* // Acta Crystallogr. A. 1999. V. 55. P. 413.
<https://doi.org/10.1107/s0108767398010514>
12. *Authier A.* Dynamical Theory of X-ray Diffraction. Oxford: Oxford Univ. Press, 2001. 680 p.
https://cds.cern.ch/record/1447864/files/9780198528920_TOC.pdf
13. *Creagh D.C., Hart M.* // Phys. Status Sol. 1970. V. 37. Iss. 2. P. 753.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19700370226>
14. *Christiansen G., Gerward L., Andersen L.A.* // J. Appl. Crystallogr. 1971. V. 4. Iss. 5. P. 370.
<https://doi.org/10.1107/S0021889871007222>
15. *Yoneyama A., Momose A., Seya E., Hirano K., Takeda T., Itaya Y.* // Rev. Sci. Instrum. 1999. V. 70. V. 12. P. 4582.
<https://doi.org/10.1063/1.1150116>
16. *Drmeyan H.R.* // J. Surf. Invest: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. Iss. 2. P. 336.
<https://doi.org/10.1134/S1027451015010292>
17. *Eyramjyan T.H., Mesropyan M.H., Mnatsakanyan T.S., Balyan M.K.* // Acta Crystallogr. A. 2020. V. 76. P. 390.
<https://doi.org/10.1107/S2053273320002314>
18. *Aboyan A.O., Khzardzhyan A.A., Bezirganyan P.H., Bezirganyan S.E.* // Phys. Status Sol. A. 1990. V. 118. Iss. 1. P. 11.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2211180102>
19. *Gerward L.* // Z. Physik. 1973. B. 259. S. 313.
<https://doi.org/10.1007/BF01395937>
20. *Chen W.M., McNally P.J., Shvyd'ko Y.V., Tuomi T., Danilewsky A.N., Lerche M.* // J. Cryst. Growth. 2003. V. 252. Iss. 1–3. P. 113.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00884-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00884-4)
21. *Yoshimura J.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 368.
<https://doi.org/10.1107/S2053273315004970>
22. *Drmeyan H.R.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Techn. 2020. V. 14. Iss. 6. P. 1270.
<https://doi.org/10.1134/S1027451020060282>
23. *Blagov A.E., Kocharyan V.R., Eliovich Ya.A., Targonsky A.V., Movsisyan A.E., Korzhov V.A., Shahverdyan A.V., Mkrtchyan A.H., Kovalchuk M.V.* // J. Contemporary Phys. (Armenian Academy of Sciences). 2022. V. 57. Iss. 2. P. 192.
<https://doi.org/10.3103/S1068337222020086>
24. X-Ray Technology. Handbook. Book 2 / Ed. Klyuev V.V. M.: Mashinostroenie, 1992. 368 p. https://www.stud-med.ru/klyuev-v-v-red-rentgenotehnika-sprav-ochnik-v-2-h-kn-kn-2_01441d20f04.html

Use of Special Devices for X-Ray Interferometric Investigation of Structural Imperfections in Single Crystals

H. R. Drmeyan^{1, 2, *}, M. S. Vasilyan¹

¹*Institute of Applied Problems of Physics of the National Academy of Science of the Republic of Armenia, Yerevan, 0014 Republic of Armenia*

²*Shirak State University after M. Nalbandyan, Gyumri, Shirak Marz, 3126 Republic of Armenia*

*e-mail: drm-henrik@mail.ru

A universal device for X-ray interferometric study of structural defects in single crystals has been designed, manufactured and tested. The device can serve both for scratching the surface of the interferometer crystal blocks and for bending it. A technology for generating dislocation in an interferometer block is also proposed. It has been experimentally proved that the moiré topographic patterns obtained using a double X-ray interferometer depend on the orientation of the reflection planes relative to the defect (dislocation). It is shown that multiple interferometers make it possible to simultaneously observe images of various structural imperfections. The results obtained make it possible to judge the spatial orientation of defects and the distribution of strain fields caused by these defects, i.e., strain fields can be visualized as X-ray moiré patterns. The results obtained in the work can form the basis for solving the inverse task, namely, the restoration of mechanical tension fields in the interferometer crystal blocks using the decoding of moiré patterns.

Keywords: multiple interferometers, moiré topogram, crystal block bending, structural defects, scratch, dislocation generation, strain field.

УДК 621.382:539.1.04

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -СВЕТОДИОДОВ

© 2023 г. О. В. Ткачев^а, С. М. Дубровских^{а, *}, К. Д. Кокшарова^а, А. В. Федорец^а

^аРоссийский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. академика Е.И. Забабахина, Снежинск, Челябинская область, 456770 Россия

*e-mail: dep5@vniitf.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 09.09.2022 г.

Принята к публикации 09.09.2022 г.

Представлены результаты исследования влияния нейтронного излучения на спектральные характеристики светодиодов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Определен механизм, ответственный за изменение спектра излучения светодиодов при воздействии нейтронов. Показана связь между радиационной чувствительностью спектральных характеристик активных областей образцов и составом твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Проведен аналитический расчет для оценки возможного максимального смещения спектра свечения светодиодов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ после нейтронного воздействия.

Ключевые слова: светодиод $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, спектр свечения, пиковая длина волны, квантовая яма, флуктуация индия, ширина запрещенной зоны, флуенс нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096023040192, **EDN:** JMXNSY

ВВЕДЕНИЕ

Спектр излучения является одной из основных характеристик полупроводниковых светодиодов и лазерных диодов, поэтому с времен появления первых образцов исследователей интересовало влияние ионизирующих излучений на спектральные характеристики данных приборов. В одной из первых работ [1] отмечено изменение спектра лазерных диодов, изготовленных на основе GaAs, в результате воздействия электронов и протонов. Облучение привело к расщеплению исходного спектра излучения на две группы мод, одна из которых сместилась в коротковолновую, а другая – в длинноволновую часть спектра относительно центральной длины волны до облучения. Авторы не дают объяснения данному факту. Более поздние работы также посвящены исследованию светоизлучающих структур и приборов, изготовленных главным образом на основе GaAs и его твердых растворов с Al и In. В [2–4] наблюдали коротковолновое смещение спектра излучения после облучения светодиодов и лазерных диодов на основе AlGaAs гамма-квантами изотопа ^{60}Co и быстрыми нейтронами. В [3] авторы связывают наблюдаемые изменения с размытием границ гетерослоев вследствие диффузии Al, вызванной воздействием комптоновских электронов, что приводит к росту ширины запрещенной зоны активной области. В [2, 4] наблюдаемое смещение в область меньших длин волн, по мнению исследователей,

вызвано гибелью хвостов плотности состояний в запрещенной зоне активной области. В современных работах исследовали спектры излучения лазерных диодов, на основе напряженных гетероструктур InGaAlP после воздействия гамма-квантов [5], спектры фотолюминесценции напряженных структур InGaAs после облучения быстрыми нейтронами [6] и импульсами УФ-излучения [7]. В [5] наблюдали коротковолновое смещение спектра, в [6, 7] – длинноволновое. Все исследователи связывают изменение спектра излучения напряженных структур с релаксацией механических напряжений в активной области структур.

В настоящее время широко используемым полупроводниковым материалом помимо GaAs является GaN и его твердые растворы. В [8], где представлены результаты исследования влияния нейтронного излучения на характеристики светодиодов и лазерных диодов на основе GaN и GaAs, показано, что радиационная стойкость светоизлучающих GaN-структур, оцениваемая по деградации квантового выхода, более чем на порядок выше аналогичных структур на основе GaAs. Полученные в [8] данные говорят о перспективе создания на основе нитрида галлия приборов оптоэлектроники, стойких к ионизирующему излучению. Следует отметить, что радиационная реакция светоизлучающих структур на основе GaN имеет ряд особенностей. Так, в [9] показано, что воздействие нейтронного излучения на све-

одиод GaN приводит к увеличению ширины спектра электролюминесценции и сдвигу его максимума в длинноволновую область шкалы оптического излучения. Влияние радиационного воздействия на спектральные характеристики светоизлучающих структур в ряде случаев может иметь принципиальное значение: например, при их использовании в системах накачки лазерных систем, где важно оптимальное перекрытие спектров излучения накачки и поглощения активной среды лазера.

При создании GaN-излучателей варьируют доли Al и In в твердых растворах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, что приводит к изменению ширины запрещенной зоны в диапазоне 0.8–6 эВ и, следовательно, позволяет получить различные спектры свечения. В случае излучателей видимого диапазона квантовые ямы выполнены на основе раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Активная область современной светодиодной структуры $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ состоит из нескольких квантовых ям $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ шириной 2–5 нм, разделенных барьерами GaN шириной ~10 нм, необходимых для снятия механических напряжений, которые вызваны рассогласованием решеток.

Целью настоящей работы было исследование влияния нейтронного излучения на спектральные характеристики светодиодов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в зависимости от доли In x в твердом растворе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве образцов были взяты светодиоды $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ фирмы Nichia с различным содержанием In в активной области прибора (значением x в твердом растворе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) и, следовательно, излучающих на различных длинах волн: 363 ± 1 нм (ультрафиолетовые), 445 ± 5 нм (синие) и 500 ± 5 нм (зеленые), по пять образцов каждого типа. Изначально содержание x было неизвестно, и его определяли в ходе исследований.

Необходимо отметить, что для исследования влияния облучения на спектральные характеристики были выбраны именно светодиоды, так как наличие у лазера резонатора, имеющего собственные частоты, накладывает дополнительные особенности на изменение спектральных характеристик: пиковая длина волны излучения лазерного диода может изменяться немонотонно. Так, например, пиковая длина волны имеет ступенчатую зависимость от температуры.

Исследуемые в работе образцы подвергали воздействию нейтронного излучения импульсного растворного ядерного реактора. Длительность импульса воздействия ~1 мс, средняя энергия нейтронов 0.8 МэВ.

Для повышения информативности исследований и достоверности получаемых результатов до и после нейтронного облучения спектр светодиодов контролировали при вариации температуры в диапазоне от –60 до 70°C. Спектры электролюминесценции светодиодов регистрировали с помощью компактного спектрометра, погрешность измерения длины волны составляла ±0.5 нм. Вариацию температуры обеспечивали термокамерой тепла/холода, погрешность установки температуры составляла ±1°C. Излучение светодиода выводили из камеры с помощью оптоволоконка. Для уменьшения возможного температурного отжига радиационных дефектов измерения всегда проводили, начиная с отрицательных температур. Как показали более ранние исследования, для облученных светодиодов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ характерен инжекционный отжиг радиационных дефектов. Для его минимизации светодиод запитывали одиночными импульсами тока длительностью 100 мкс. Также импульсное питание исключало дополнительный разогрев светодиода протекающим током.

В одном из экспериментов регистрацию спектра и выходной мощности светодиода осуществляли непосредственно после импульсного воздействия реактора. Светодиод располагался в канале активной зоны реактора в специальном термостате при температуре 0°C. Его излучение выводили из канала реактора в приборный бокс с помощью специального радиационно-стойкого оптоволоконка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены спектры зеленого светодиода, измеренные до облучения и через 1 мин после воздействия импульса нейтронного излучения. Из рисунка видно, что после воздействия импульса нейтронного излучения увеличивается ширина спектра светодиода, пиковая длина волны λ_{max} смещается в длинноволновую область. Дальнейшие измерения показали, что характеристики облученного светодиода частично восстанавливаются. Так, на рис. 2 и 3 представлены значения λ_{max} и относительной мощности излучения светодиода (A), зарегистрированные в разные моменты времени после воздействия нейтронного импульса. Из сравнения кинетики восстановления спектра и выходной мощности светодиода видно, что после воздействия импульса нейтронного излучения характеры релаксации пиковой длины волны и восстановления интенсивности схожи: наиболее интенсивная релаксация происходит в течение 10 мин после воздействия, в дальнейшем отжиг практически отсутствует. Остаточные изменения пиковой длины волны составили порядка 30% от наблюдавшихся непосредственно после воздействия.

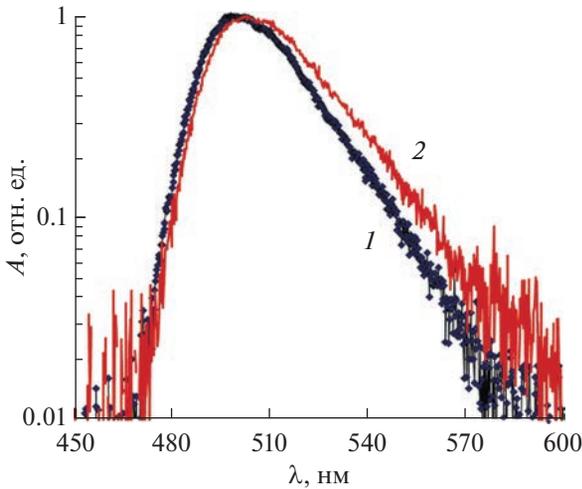


Рис. 1. Спектры зеленого светодиода: 1 – до облучения; 2 – через 1 мин после импульса нейтронного излучения ($\Phi_n = 2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$).

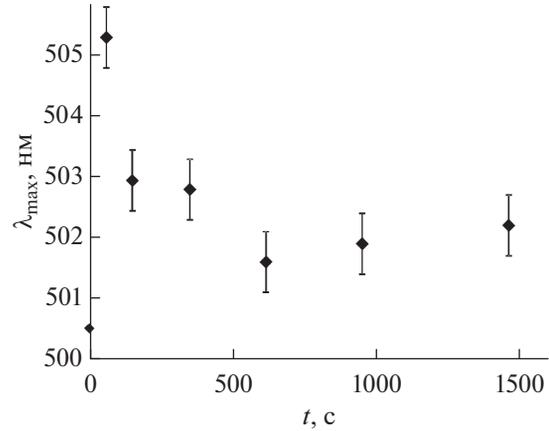


Рис. 2. Значения пиковой длины волны светодиода, зарегистрированные в различные моменты времени после воздействия импульса нейтронного излучения ($\Phi_n = 2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$), исходное значение $\lambda_{\text{max}} = 500.5 \text{ нм}$.

Результаты влияния нейтронного облучения на светодиоды различного спектра излучения, представленные далее, получены путем измерения в лабораторных условиях через трое суток после облучения – после завершения стадии быстрого отжига радиационных дефектов.

На рис. 4 представлены зависимости пиковой длины волны λ_{max} от температуры T светодиодов различного спектра излучения до облучения и после воздействия флуенса нейтронов $0.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. При нагреве светодиода наблюдалось увеличение пиковой длины волны и ширины спектра излучения. Увеличение пиковой длины волны обусловлено влиянием температуры на ширину запрещенной зоны полупроводника. На практике для учета данного эффекта используют формулу Варшни [10]. Как видно из рис. 4, при увеличении температуры образцов пиковая длина волны линейно возрастает. Влияние нейтронного облучения на зависимости Варшни для светодиодов разного спектра излучения различно: облучение приводит к параллельному сдвигу зависимости в сторону увеличения длин волн на $\approx 4 \text{ нм}$ для синего и $\approx 2.7 \text{ нм}$ для зеленого светодиода соответственно. В случае ультрафиолетового светодиода изменения зависимости в пределах погрешности измерений не наблюдаются.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изменение спектральных характеристик диодов по эффекту эквивалентно изменению ширины запрещенной зоны полупроводника, что, вообще говоря, при данных уровнях воздействия ($\Phi_n \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$) исключено, поскольку элементарные оценки показывают, что число структурных

дефектов составляет приблизительно $10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при концентрации атомов $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$, и такой концентрации дефектов недостаточно для значимого изменения ширины запрещенной зоны полупроводника [11]. Известно, что падение выходной мощности светоизлучающих структур при облучении быстрыми нейтронами в первую очередь связано с образованием структурных повреждений в активной области прибора [12]. Данные дефекты выступают центрами безызлучательной рекомбинации, что приводит к уменьшению внутренней квантовой эффективности структуры [13]. Схожий характер релаксации спектральных характеристик и интенсивности свечения светодиода после воздействия импульса нейтронов

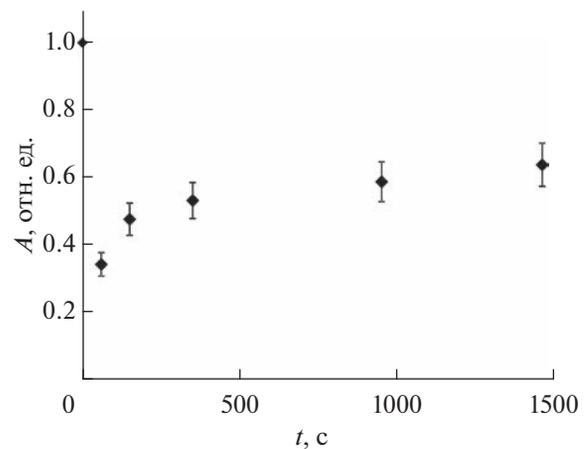


Рис. 3. Относительное изменение мощности излучения светодиода в различные моменты времени после воздействия нейтронного импульса ($\Phi_n = 2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$), исходное значение $A = 1 \text{ отн. ед.}$

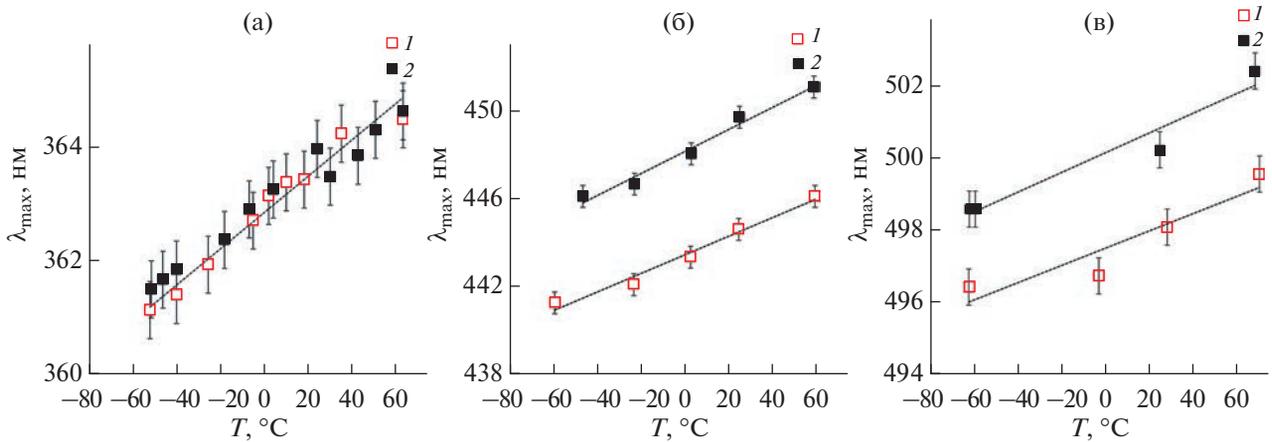


Рис. 4. Зависимости пиковой длины волны излучения ультрафиолетового (а), синего (б) и зеленого (в) светодиодов от температуры: 1 – до облучения; 2 – после воздействия флуенса нейтронов $0.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

(рис. 2, 3) свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения спектров светодиодов также связаны со структурными повреждениями. В более ранней работе [9] высказано предположение, принятое в настоящем исследовании в качестве рабочей гипотезы, что изменение спектра светодиодов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при воздействии нейтронного излучения обусловлено наличием неоднородностей в распределении индия – в виде доменов размером 3–5 нм [14, 15]. Эти скопления индия проявляют себя в квантовых ямах светодиодов как квантовые точки, в которых локализуются носители, что препятствует их безызлучательной рекомбинации с радиационными центрами. Таким образом, после облучения квантовая эффективность областей с большим содержанием индия (и меньшей шириной запрещенной зоны) менее подвержена деградации, чем областей, где индия меньше, что и является причиной смещения спектра электролюминесценции в длинноволновую область.

Определим влияние нейтронного излучения на спектральные характеристики светодиодов с различным составом растворов квантовых ям. Ширина запрещенной зоны $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ зависит от доли индия (x) согласно [10] как:

$$E_g = 3.42 - 2.65x - 2.4(1-x)x, \quad (1)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны [эВ].

На рис. 5 представлены полученные в экспериментах усредненные значения приращения пиковой длины волны ($\Delta\lambda$) электролюминесценции в зависимости от доли индия (x) в активной области приборов при облучении светодиода флуенсом нейтронов $0.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Каждая точка на рис. 5 получена путем усреднения данных по пяти образцам одного оптического диапазона. При обработке результатов долю индия определяли по выражению (1), полагая, что энергия фотонов оп-

тического излучения (без учета квантово-размерных эффектов) равна ширине запрещенной зоны E_g , а, следовательно, E_g [эВ] можно оценить, как

$$E_g \approx hc/\lambda_{\max} \approx 1.24/\lambda_{\max}, \quad (2)$$

где h – постоянная Планка [Дж · с], c – скорость света [м/с], λ_{\max} – пиковая длина волны излучения образца [мкм]. Из данных, представленных на рис. 5, видно, что величина сдвига пиковой длины волны зависит от состава твердого раствора, из которого выполнена активная область прибора, т.е. от содержания индия в слое $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Наиболее значимые изменения спектра наблюдаются для диодов с долей индия в квантовой яме $x \approx 0.13$ (синие) и составляют в среднем ≈ 4 нм. Для ультрафиолетовых светодиодов, изготовленных практически без индия ($x \approx 0.001$) изменения спектра отсутствуют. На рис. 6 представлены приращения пиковой длины волны $\Delta\lambda$ в зависимости от уровня воздействия для синих и зеленых светодиодов. С увеличением уровня нейтронного нагружения величина длинноволнового сдвига спектра $\Delta\lambda$ также возрастает, а производная этой характеристики уменьшается.

Как было отмечено выше, изменение спектра GaN-светодиодов при облучении нейтронами связано с наличием доменов индия, что может приводить к различным эффектам. В данных областях имеет место локальное уменьшение ширины запрещенной зоны, и в этих локальных потенциальных ямах могут локализоваться носители заряда, что препятствует их диффузии к центрам безызлучательной рекомбинации, созданных ионизирующим излучением, что, вероятно, имеет место в случае синих и зеленых светодиодов. Если гипотеза верна, то возможное максимальное смещение спектра определяется максимальными флуктуациями распределения индия в активной обла-

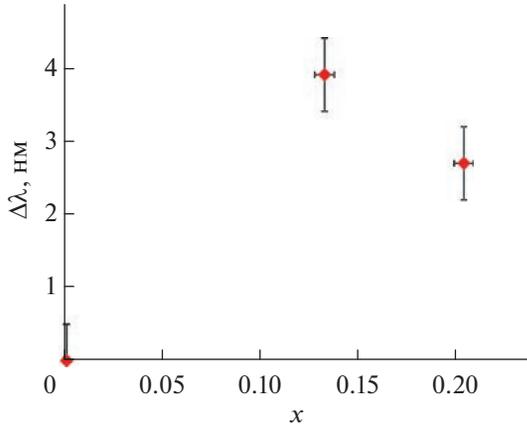


Рис. 5. Приращение пиковой длины волны светодиодов в зависимости от доли индия в активной области прибора при воздействии нейтронного излучения ($\Phi_n = 0.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

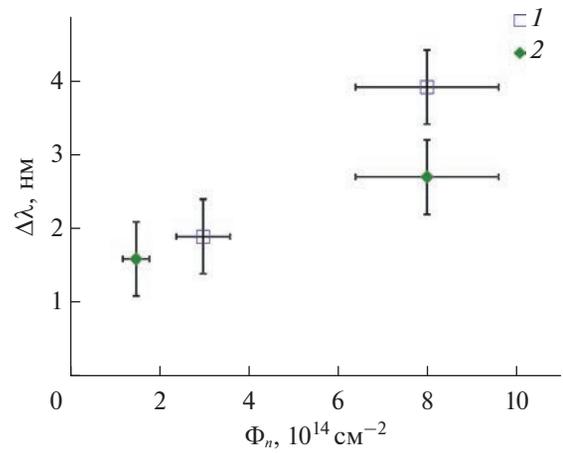


Рис. 6. Зависимость от флуенса нейтронов приращения пиковой длины волны светодиода: 1 – синего; 2 – зеленого.

сти прибора и, соответственно, флуктуациями ширины запрещенной зоны.

Для оценки величины неоднородностей в распределении индия используем предложенный А.Э. Юновичем и соавторами метод [16]. В качестве примера проводимых по нему расчетных оценок представим результаты для синего светодиода. Неоднородность в распределении индия оценивается из спектра свечения диода, а именно по его длинноволновой ветви, которая аппроксимируется выражением:

$$I(E) \sim [1 + \exp(-(E - E_g)/E_0)]^{-1}, \quad (3)$$

где E_0 – показатель экспоненциального спада, его величина характеризует флуктуацию эффективной ширины запрещенной зоны образца определенного спектра свечения, E_g – определяемая по выражению (2) ширина запрещенной зоны. На рис. 7 представлен спектр излучения синего светодиода до облучения и аппроксимация низкоэнергетической ветви спектра выражением (3). Из рисунка видно, что левая ветвь спектра удовлетворительно описывается выражением (3) при величине параметра $E_0 \approx 55 \times 10^{-3}$ эВ.

В общем случае изменение ширины запрещенной зоны определяется флуктуациями ширины квантовой ямы δD_w и флуктуациями индия в квантовой яме δx [16]:

$$\delta E_g = \sqrt{\delta E_{gw}^2 + \delta E_{gx}^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial E_g}{\partial D_w} \delta D_w\right)^2 + \left(\frac{\partial E_g}{\partial x} \delta x\right)^2}. \quad (4)$$

Энергию частицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме на нижнем энергетическом уровне, можно оценить выражением:

$E_{gw} = \pi^2 \hbar^2 / (2m_e D_w^2)$, где m_e – эффективная масса электрона в материале данного твердого рас-

твора [10]. Используя эту зависимость, оценим первый член выражения (4): $\delta E_{gw} = (\partial E_g / \partial D_w) \delta D_w = -\pi^2 \hbar^2 / (m_e D_w^3) \delta D_w$. Флуктуации ширины ямы δD_w определяются шероховатостью гетерограниц, и их мерой является постоянная решетки $a_{11} = 0.52$ нм. Наиболее типичная в гетероструктуре $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ширина квантовой ямы ~ 3 нм [17–20], однако, учитывая возможный технологический разброс разных производителей 2–5 нм, разумно взять среднее значение $D_w = 3.5$ нм. Таким образом, получаем $\delta E_{gw} \approx 46 \times 10^{-3}$ эВ. Из выражения (4), учитывая, что $\delta E_g \approx E_0$ [16], находим неопределенность энергии, вызванную неоднородным распределением состава (для синего светодиода): $\delta E_{gx} \approx 31 \times 10^{-3}$ эВ. Флуктуация ширины запре-

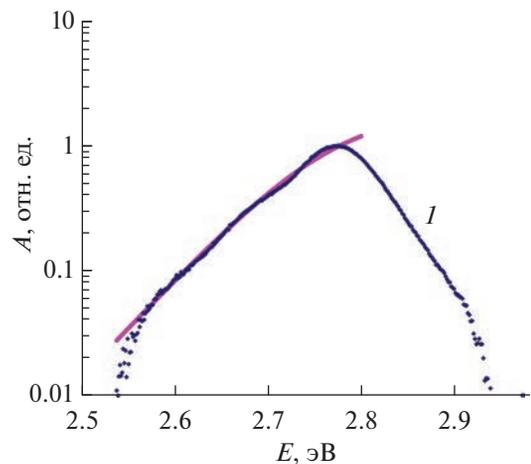


Рис. 7. Спектр излучения синего светодиода до облучения 1 и аппроксимация низкоэнергетической ветви выражением (3).

Таблица 1. Результаты расчетной оценки флуктуаций индия в активной области и величины максимального смещения спектра светодиодов

Светодиод	λ_{\max} , нм	x	E_0 , 10^{-3} эВ	δE_{gx} , 10^{-3} эВ	$\Delta\lambda$, нм
Ультрафиолетовый	363	0.001	48	15	1.6
Синий	447	0.14	55	31	4.9
Зеленый	498	0.20	58	36	7.2

щенной зоны определяет возможные величины изменений спектра. Дифференцируя выражение, связывающее длину волны фотона с его энергией, получим $\delta E_{gx} \approx (1.24/\lambda_{\max}^2)\Delta\lambda$. В случае $\lambda_{\max} = 0.447$ мкм и учитывая, что $\delta E_{gx} \approx 31 \times 10^{-3}$ эВ, получим $\Delta\lambda \approx 4.9$ нм. Таким образом, неоднородность в распределении индия синего светодиода может привести к максимальному смещению спектра на $\Delta\lambda \approx 4.9$ нм. Данный алгоритм расчетных оценок был применен также к одному из партии фиолетовых и зеленых светодиодов. Промежуточные параметры и конечная величина максимально возможного изменения спектра светодиодов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с различным содержанием In приведены в табл. 1.

При сравнении экспериментальных данных, представленных на рис. 5, 6, и результатов расчета, полученных на основании оценки флуктуации индия в активной области светодиода, видно, что в целом экспериментальные и расчетные данные не противоречат друг другу. Следует отметить, что, по расчетным оценкам наиболее существенные изменения спектров следует ожидать в случае зеленых светодиодов с максимальным содержанием индия в квантовых ямах, однако по результатам эксперимента наибольшие изменения претерпели спектральные характеристики синих светодиодов. Возможно, данные несоответствия связаны с различной степенью отжига радиационных дефектов в структурах с различным содержанием индия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что воздействие нейтронного излучения на светодиоды, выполненные на основе структур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, приводит к смещению пиковой длины волны оптического излучения образцов в длинноволновую область. Величина смещения зависит от доли индия в твердом растворе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, из которого изготовлена активная область структур. Например, при воздействии флуенсом нейтронов $\sim 10^{15}$ см $^{-2}$ на синий светодиод с содержанием In $x \approx 0.13$ пиковая длина волны смещается в среднем на ≈ 4 нм в длинноволновую область, тогда как в случае фиолетовых светодиодов ($x \approx 0.001$) смещение не наблюдается. Анализ спектров светодиодов до и

после нейтронного облучения показал, что наблюдаемый эффект вызван структурными повреждениями, обусловленными воздействием нейтронов и неравномерным распределением индия в квантовых ямах светодиода. В областях скопления индия имеет место локальное уменьшение ширины запрещенной зоны, и в этих потенциальных ямах могут локализоваться носители заряда, что препятствует их диффузии к центрам безызлучательной рекомбинации, созданных ионизирующим излучением. Аналитический расчет, проведенный в работе, показал хорошую согласованность с экспериментальными данными, что дает основание его использовать для оценки возможного максимального смещения спектра свечения светодиодов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, ожидаемого после воздействия нейтронного облучения.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Compton D.M.J., Cesena R.A.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1967. V. 14. № 6. P. 55.
<https://doi.org/10.1109/TNS.1967.4324775>
2. *Polimadei R.A., Share S., Epstein A.S., Lynch R.J., Sullivan D.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1974. V. 21. P. 96.
<https://doi.org/10.1109/TNS.1974.6498911>
3. *Hava S., Lam R.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. № 6. P. 2229.
<https://doi.org/10.1063/1.336364>
4. *Comparo J.C., Delcamp S.B., Frueholz R.P.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. № 11. P. 5323.
<https://doi.org/10.1063/1.350548>
5. *Hava S.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 1. P. 8.
<https://doi.org/10.1063/1.1419266>
6. *Байдусь Н.В., Вихрова О.В., Звонков Б.Н., Мальшева Е.И., Труфанов А.Н.* // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. Вып. 3. С. 370.
7. *Вихрова О.В., Данилов Ю.А., Звонков Б.Н., Калентьева И.Л., Нежданов А.В., Парафин А.Е., Хомицкий Д.В., Антонов И.Н.* // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. Вып. 12. С. 1336.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2020.12.50234.9484>
8. *Шукайло В.П., Ткачев О.В., Дубровских С.М., Басаргина Н.В., Ворожцова И.В.* // ВАНТ. Сер. Физика радиационного воздействия на РЭА. 2012. Вып. 4. С. 41.

9. Оболенский С.В., Шукайло В.П., Ткачев О.В., Дубровских С.М., Басаргина Н.В., Ворожцова И.В. // Вестн. ННГУ. 2012. № 6(1). С. 51.
10. Шуберт Ф. Светодиоды / Ред. Юнович А.Э. М.: Физматлит, 2008. 495 с.
11. Brudnyi V.N., Voiko V.M., Kolin N.G., Kosobutsky A.V., Korulin A.V., Brudnyi P.A., Ermakov V.S. // *Semiconductor Sci. Technol.* 2018. V. 33. № 9. P. 095011. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aad53b>
12. Johnston A.N. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2003. V. 50. № 3. P. 689. <https://doi.org/10.1109/TNS.2003.812926>
13. Рыжиков В.И. Контроль радиационной стойкости мощных светодиодов на основе широкозонных полупроводников: Дис. ... канд. тех. наук: 05.11.13. М.: МИРЭА, 2004. 100 с.
14. Сошников И.П., Лундин В.В., Усиков А.С., Калмыкова И.П., Леденцов Н.Н., Rosenauer A., Neubauer B., Gerthsen D. // *Физика и техника полупроводников.* 2000. Т. 34. Вып. 6. С. 647.
15. Gerthsen D., Hahn E., Neubauer B., Potin V., Rosenauer A., Schowalter M. // *Phys. Stat. Sol. C.* 2003. V. 0. № 6. P. 1668. <https://doi.org/10.1002/pssc.200303129>
16. Кудряшов В.Е., Мамакин С.С., Туркин А.Н., Юнович А.Э., Ковалев А.Н., Маняхин Ф.И. // *Физика и техника полупроводников.* 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 861.
17. Еришов Е.В., Иванов А.Ф., Найдин А.А., Рогачков О.А., Пермяков В.О., Фомина Е.В. // *Ядерная физика и инжиниринг.* 2013. Т. 4. № 1. P. 17. <https://doi.org/10.1134/S207956291301003X>
18. Пацульников А.Ф., Лундин В.В., Сахаров А.В., Заварин Е.Е., Усов С.О., Николаев А.Е., Сеницын М.А., Черкашин Н.А., Карпов С.Ю. // *Физика и техника полупроводников.* 2015. Т. 49. Вып. 11. С. 1563. <https://doi.org/10.1134/S1063782615110238>
19. Бочкарева Н.И., Шретер Ю.Г. // *Физика и техника полупроводников.* 2018. Т. 52. Вып. 7. С. 796. <https://doi.org/10.21883/FTR.2018.07.46055.8790>
20. Зиновьев Р.А. Исследование дефектов в GaN светодиодах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. М.: МИСиС, 2020. 147 с.

Neutron Irradiation Effect on the Spectral Characteristics of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LEDs

O. V. Tkachev¹, S. M. Dubrovskikh¹*, K. D. Koksharova¹, A. V. Fedorets¹

¹Russian Federal Nuclear Center – VNIITF (Federal State Unitary Enterprise “Russian Federal Nuclear Center – Zababakhin All-Russia Research Institute of technical Physics”, Snezhinsk, Chelyabinsk region, 456770 Russia

*e-mail: dep5@vniitf.ru

The results of studying the neutron irradiation effect on the spectral characteristics of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LEDs are presented. The mechanism responsible for the shift of the emission spectra maximum of LEDs under the neutron influence has been determined. The coherence is shown between the radiation sensitivity of the spectral characteristics of the sample active layers and the composition of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ solid solution. An analytical calculation has been carried out to estimate the possible maximum shift of the luminescence spectrum of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LEDs after neutron exposure.

Keywords: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED, luminescence spectrum, peak wavelength, quantum well, indium fluctuation, band gap, neutron fluence.

УДК 539.412:539.1.09

О ВОЗМОЖНОСТИ НАБЛЮДЕНИЯ ЭФФЕКТА КВАНТОВАНИЯ ОРБИТАЛЬНОГО МОМЕНТА ДВИЖЕНИЯ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ФОТОНОВ ПО ОПТОВОЛОКНУ

© 2023 г. Н. П. Калашников^а, *, А. С. Ольчак^а, **

^аНациональный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Москва, 115409 Россия

*e-mail: kalash@mephi.ru

**e-mail: asolchak@mephi.ru

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.

После доработки 20.08.2022 г.

Принята к публикации 20.08.2022 г.

Скорость распространения света (потока фотонов) в стекловолокне заметно меньше скорости света в вакууме. Это обстоятельство позволяет рассмотреть процесс распространения фотонов в так называемой сопутствующей системе отсчета. Использование этой системы позволяет, например, нагляднее и проще описать закономерности движения ультрарелятивистских заряженных частиц и гамма-квантов в упорядоченной среде (эффект каналирования). Такое рассмотрение помогает обнаружить некоторые простые, хотя и достаточно неожиданные макроскопические квантовые эффекты, которые могут проявляться при прохождении электромагнитного излучения по волоконным световодам. В частности, при распространении фотонов по оптоволокну, закрученному в спираль, при определенных параметрах спирали должен проявляться эффект квантования момента импульса фотона. Обратить внимание на возможность такого эффекта и является задачей этой статьи, содержащей формулировку условий и оценки параметров, при которых эффект квантования момента импульса фотонов, движущихся по спиральной траектории, можно наблюдать.

Ключевые слова: фотоны, квантование момента импульса, оптическое волокно, сопутствующая система отсчета, квантовая электродинамика, каналирование, релятивистская физика, скорость света, лазерное излучение, когерентность.

DOI: 10.31857/S1028096023030044, EDN: LGPOZF

ВВЕДЕНИЕ

Начнем с констатации нескольких общеизвестных фактов.

Лазеры испускают фотоны с определенным значением энергии и определенным вектором импульса. Фактически все испускаемые лазером фотоны, подчиняясь статистике Бозе–Эйнштейна, оказываются в одинаковых состояниях, описываемых одинаковыми волновыми функциями.

Процесс распространения оптического излучения в среде с точки зрения квантовой электродинамики [1, 2] представляет собой цепочку поглощений и испусканий фотонов атомами и молекулами среды, в результате чего средняя скорость распространения потока фотонов в среде снижается. В макроскопической оптике отношение скорости распространения фотонов в вакууме $c_0 = 3 \times 10^8$ м/с к скорости распространения электромагнитного излучения в среде $v < c_0$ назы-

вается коэффициентом преломления среды или оптической плотностью $n = c_0/v > 1$.

В прозрачной среде новые фотоны переизлучаются в том же, общем для потока лазерных фотонов, состоянии, не разрушая его когерентности. В современных оптоволоконных линиях связи достигнут исключительно высокий уровень прозрачности стекловолокна [3]. Лучшие волокна обеспечивают затухание проходящего излучения на уровне ~ 0.1 дБ/км, оптическая плотность волокна сохраняется на уровне $n \sim 1.5$, как в обычном стекле, что позволяет в должной мере проявляться эффекту полного внутреннего отражения излучения при прохождении по волокну. Скорость распространения света в волокне составляет лишь около $2/3c_0$ и все фотоны потока, сгенерированного лазером, продолжают сохранять когерентность и, фактически, единую волновую функцию, несмотря на регулярные акты поглощения и переиспускания.

Заметное отличие скорости потока когерентных фотонов в среде от скорости света в вакууме позволяет математически рассмотреть процесс его распространения в так называемой сопутствующей системе отсчета (ССО), эффективно используемой, например, при изучении процесса прохождения и взаимодействия со средой ультра-релятивистских заряженных частиц и гамма-квантов [4–6]. Такое рассмотрение позволяет заметить некоторые простые, хотя и достаточно неожиданные макроскопические квантовые эффекты, которые могут проявляться при прохождении оптических фотонов по волоконным световодам. Обратит внимание на такие эффекты и является целью этой статьи.

ПРОХОЖДЕНИЕ ПОТОКА ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПО СПИРАЛЬНОЙ ТРАЕКТОРИИ, НАБЛЮДАЕМОЕ ИЗ СОПУТСТВУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ОТСЧЕТА

Пусть поток лазерного излучения проходит по прямому световоду со скоростью $v = c_0/n \sim (2/3)c_0$, где n – оптическая плотность вещества световода. В ССО, движущейся вместе с фронтом потока фотонов, и сам фронт, и любая другая волновая поверхность, будут казаться неподвижными. Релятивистские эффекты замедления времени и сокращения длины при скорости системы отсчета $v \sim (2/3)c_0$ будут заметны, но не велики (Лоренц-фактор $\gamma = (1 - v^2/c_0^2)^{-1/2} \sim 1.3$). Соответственно, частоты ω фотонов, наблюдаемых в ССО, не будут сильно отличаться от их частоты ω_0 , наблюдаемой в лабораторной системе отсчета.

Теперь рассмотрим ситуацию, когда волокно спиралевидно закручено вокруг некоторой оси OZ и шаг спирали h много больше радиуса закрутки r ($h/r \gg 1$). Выберем центр отсчета ССО так, чтобы он двигался со скоростью, равной Z -компоненте скорости волнового фронта $v = (c_0/n)(1 + r^2/h^2)^{-1/2} \approx c_0/n$. В достаточно оптически плотной среде скорость распространения фотонов может оказаться сильно ниже c . Импульсы фотонов, наблюдаемых в этом случае в ССО, совпадут с поперечными (перпендикулярными оси OZ) компонентами импульсов фотонов, наблюдаемых из лабораторной системы, и составят

$$p = (\hbar\omega r/hc_0). \quad (1)$$

Скорость потока фотонов в ССО будет очень низкой по сравнению со скоростью света: $v = cr/h \ll c$.

Как известно, правила квантования орбитального момента импульса L , в квантовой механике требуют, чтобы его пространственные компоненты принимали лишь дискретные значения, строго кратные постоянной Планка [6, 7]: $L_z = m\hbar$,

($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Так квантуются орбитальные моменты движения электронов в атомах. Подобный эффект можно ожидать и при прохождении фотонов по оптоволокну. Момент импульса фотона при движении со скоростью v по окружности радиуса r равен $L_z = pr$, где импульс p определяется выражением (1). Соответственно, целым числам m должны быть равны величины

$$m = pr/\hbar = \omega_0 r^2/hc_0 = 2\pi r^2/h\lambda, \quad (2)$$

где ω_0 и λ – частота и длина волны фотона, проходящего по спирально закрученному волокну, в лабораторной системе отсчета.

ЭФФЕКТ КВАНТОВАНИЯ ОРБИТАЛЬНОГО МОМЕНТА ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ФОТОНА ПО СПИРАЛЬНОЙ ТРАЕКТОРИИ

Как следует из (2), отношение радиуса спиральной траектории r к ее шагу h должно принимать значения

$$r/h = mc_0/\omega_0 r = m\lambda/2\pi r. \quad (3)$$

Соответственно, должны возникать определенные квантовые особенности прохождения света по волокну в зависимости от выполнения условия (3). При невыполнении условия (3) проникновение луча в волокно должно быть затруднено, так как его соответствующая спиралевидная траектория становится квантово невозможной.

Авторы (теоретики) не берут на себя смелость судить о технической реализуемости эксперимента по наблюдению этого эффекта. И хотя только отметить, что, скорее всего, для наблюдения следствий описанного выше эффекта квантования момента импульса движущегося по спирали фотона не потребуется изготавливать особое волокно.

Отметим также, что теоретически траектория луча света внутри обычного промышленного оптоволокну сама может иметь спиралевидную форму, если пустить узкий луч под небольшим углом α к оси световода. Для современных световодов с диаметрами сердцевин $d \sim 10$ мкм условие (3) может быть выполнено, если использовать лазеры инфракрасного диапазона. Однако такая возможность требует дополнительного анализа, учитывающего технические характеристики конкретных лазеров и световодов.

ЗАВЕРШАЮЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Количественная оценка возможности наблюдения обсуждаемого эффекта квантования орбитального момента при прохождении фотонов по оптическому волокну требует аккуратного рассмотрения особенностей распространения лазерного излучения в волокне. Нужно оценить влия-

ние расходимости лазерного луча, дисперсию и степень коллимации. Нужно принять во внимание неоднородность оптической плотности реального волокна и конкретную геометрию распространения луча в световоде (прицельный параметр по отношению к оси световода, угол наклона к оси и т.п.). За выполнение таких расчетов имеет смысл браться на основе параметров конкретной экспериментальной установки. Авторы, однако, надеются, что приведенные в этом коротком сообщении соображения и простые оценки привлекут внимания экспериментаторов к принципиальной возможности наблюдения эффекта квантования момента импульса при распространении света по спиралевидной траектории в оптоволокне.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Программы «ПРИОРИТЕТ 2030».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berestecky V.B., Lifshitz E.M., Pitaevsky L.P.* Quantum Electrodynamics. Elsevier Publishers Ltd., 1982
2. *Chang W.* Principles of Lasers and Optics, 2005. ISBN-13: 978-0521642293 ISBN-10: 0521642299
3. *Бейли Д., Райм Э.* Волоконная оптика: теория и практика. Пер. с англ. М.: Кудиц-Пресс, 2008.
4. *Калашников Н.П., Ольчак А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 6. С. 79.
5. *Kalashnikov N.P., Olchak A.S.* // Journal of Surface Investigation X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. V. 12. № 2. P. 299
6. *Kalashnikov N.P., Olchak A.S.* // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022. V. 16. № 4. P. 659.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Том III. Квантовая механика. М.: Наука, 1989.

On the Possibility of Observing the Effect of Quantization of the Orbital Momentum, during the Passage of Laser Radiation through an Optical Fiber

N. P. Kalashnikov^{1, *}, A. S. Olchak^{1, **}

¹National Nuclear Research University MPhI, Moscow, 115409 Russia

*e-mail: kalash@mephi.ru

**e-mail: asolchak@mephi.ru

The speed of propagation of optical radiation in an optical fiber is noticeably lower than the speed of light in vacuum. This fact opens the possibility to consider the propagation of light in fiber in the so-called comoving frame of reference. This type of consideration proved to be very useful and helping, for example, in studying the motion of ultrarelativistic charged particles and gamma rays in ordered media (channeling effect). This type of consideration makes it possible to notice some simple, albeit rather unexpected, macroscopic quantum effects that can manifest themselves when laser radiation passes through optical fibers. In particular, when photons propagate along an optical fiber twisted into a helix, at certain parameters of the helix, the effect of quantization of the moment of the photon momentum should reveal itself. Attracting attention to the possibility of such an effect is the goal of this note, which contains the formulation of the conditions and estimates of the parameters under which the effect of quantization of the angular momentum of photons moving along a spiral trajectory should be observed.

Keywords: photons, angular momentum quantization, optical fiber, comoving reference frame, quantum electrodynamics, channeling, relativistic physics, speed of light, laser radiation, coherence.