

ISSN 0023-4761

Том 69, Номер 1

Январь - Февраль 2024



# КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 1, 2024

Колонка главного редактора 3

## ОБЗОРЫ

Автоионные источники для исследования и модификации структуры аморфных и кристаллических материалов  
*Ю. В. Петров, О. Ф. Вывенко* 5

Мезоскопическое несоответствие — новый взгляд на эпитаксию наноструктур  
*Д. И. Бажанов* 21

## ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Формирование полярной сегнетоэлектрической фазы в пленках  $\text{HfO}_2$  в зависимости от условий отжига и химических свойств примесей  
*А. В. Бугаев, А. С. Конашук, Е. О. Филатова* 28

## РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Структура доменных и антифазных границ в  $\kappa$ -фазе оксида галлия  
*О. Ф. Вывенко, А. С. Бондаренко, Е. В. Убийвовк, С. В. Шапенков, А. И. Печников, В. И. Николаев, С. И. Степанов* 34

## СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Электронное строение комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  и химическое состояние его атомов по данным фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химических расчетов  
*П. М. Корусенко, А. В. Королева, А. А. Верецагин, К. П. Катин, О. В. Петрова, Д. В. Сивков, О. В. Левин, А. С. Виноградов* 40

## КРИСТАЛЛОГРАФИЯ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Особенности кристаллической структуры гидроксилapatита кальция в нативной костной ткани  
*А. А. Павлычев, К. О. Брыкалова, А. В. Корнеев, А. А. Черный, Н. Н. Корнилов* 50

## ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Проявление гидридных фазовых превращений в водородопроницаемости поликристаллического титана и циркония  
*Е. А. Денисов, В. А. Дмитриев* 57

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Стимулированное электронным пучком образование люминесцентных углеродных комплексов в гексагональном нитриде бора  
*Ю. В. Петров, О. Ф. Вывенко, О. А. Гогина, С. Ковальчук, К. Болотин* 65

Исследование свойств поверхностных акустических волн в монокристалле ниобата лития с пленкой диоксида кремния методом конечных элементов  
*О. Л. Балышева, А. С. Койгеров, Б. Ц. Ракшаев* 71

Структура и свойства сегнетоэластика  $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_2)_4$  из первых принципов  
*А. Ю. Белов, Л. Ф. Кирпичникова* 79



---

## ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

|                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Изучение влияния барьерных слоев Si и Be на кристаллизацию многослойного рентгеновского зеркала Cr/Sc                                                                   |     |
| <i>А. В. Соломонов, С. С. Сахоненков, Е. О. Филатова</i>                                                                                                                | 84  |
| Структура и электропроводность тонких пленок нитрида алюминия на кремнии                                                                                                |     |
| <i>Н. В. Базлов, О. Ф. Вывенко, Н. В. Ниязова, И. М. Котина, М. В. Трушин, А. С. Бондаренко</i>                                                                         | 91  |
| Спин-поляризованные состояния в электронной структуре Pt(111) и графен/Pt(111)                                                                                          |     |
| <i>А. А. Гогина, А. А. Рыбкина, А. В. Тарасов, А. М. Шикин, А. Г. Рыбкин</i>                                                                                            | 99  |
| Исследование поверхностного магнетизма в системах на основе $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ с использованием магнитооптического эффекта Керра                                |     |
| <i>Д. А. Глазкова, Д. А. Естюнин, А. С. Тарасов, Н. Н. Косырев, В. А. Комаров, Г. С. Патрин, В. А. Голяшов, О. Е. Терещенко, К. А. Кох, А. В. Королёва, А. М. Шикин</i> | 105 |
| Люминесценция оксидных пленок, полученных молекулярным напылением                                                                                                       |     |
| <i>А. П. Барабан, В. А. Дмитриев, А. В. Дрозд, Ю. В. Петров, И. Е. Габис, А. А. Селиванов</i>                                                                           | 111 |
| Синтез тонкой пленки металлгидрида $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ на никелевой подложке                                                                                      |     |
| <i>А. П. Барабан, А. П. Войт, И. Е. Габис, Д. И. Елец, А. А. Левин, Д. А. Зайцев</i>                                                                                    | 119 |
| Адсорбция молекулярного кислорода на N-графен                                                                                                                           |     |
| <i>К. А. Бокай, О. Ю. Вилков, Д. Ю. Усачев</i>                                                                                                                          | 127 |

---

## НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

|                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Плотность незаполненных электронных состояний сверхтонких слоев дибром-биантрацена на поверхности послойно выращенного ZnO                                                     |     |
| <i>А. С. Комолов, Э. Ф. Лазнева, В. С. Соболев, С. А. Пишенинчук, Н. Л. Асфандиаров, Е. В. Жижин, Д. А. Пудиков, Е. А. Дубов, И. А. Пронин, Ф. Дж. Акбарова, У. Б. Шаропов</i> | 134 |
| Эффект самосборки наночастиц при плазменном разряде в капиллярном электроде                                                                                                    |     |
| <i>А. М. Яфясов, В. Б. Божевольнов, В. Ю. Михайловский</i>                                                                                                                     | 140 |
| Начальные этапы образования железомарганцевых корок на дне мирового океана                                                                                                     |     |
| <i>А. А. Новакова, С. И. Панфилов, В. В. Авдонин, Е. А. Жегалло</i>                                                                                                            | 144 |

---

## РОСТ КРИСТАЛЛОВ

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Кинетические характеристики кристаллизации в модельном растворе синовиальной жидкости в присутствии органических примесей |     |
| <i>О. А. Голованова</i>                                                                                                   | 153 |

---

## ИСТОРИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| Это она — диссимметрия — творит явления |     |
| <i>Н. М. Шагина</i>                     | 161 |

---

## НЕКРОЛОГИ

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| Сергей Алексеевич Пикин (08.04.1941–12.01.2024) | 167 |
|-------------------------------------------------|-----|

---

---

## КОЛОНКА ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

DOI: 10.31857/S0023476123700030, EDN: WZTBII

Уважаемые читатели!

Редколлегия журнала “Кристаллография” продолжает публикацию тематических номеров, посвященных изучению структуры, состава и свойств как неорганических, так и органических материалов.

Предлагаемый вашему вниманию выпуск, посвященный 300-летию со дня основания Санкт-Петербургского государственного университета, знакомит с исследованиями, выполненными при участии сотрудников кафедры электроники твердого тела физического факультета СПбГУ.

История кафедры и пути ее развития на многие годы были определены талантом, устремлениями и личностями ее первых руководителей — академиков Петра Ивановича Лукирского и Александра Алексеевича Лебедева. Однокашники, талантливейшие физики, абсолютно разные как по своим человеческим качествам, так и подходам к решению научных проблем, основали и предопределили современное развитие кафедры электроники твердого тела.

Работы П.И. Лукирского в области фотоэмиссии и мягкого рентгеновского излучения послужили основанием для образования 30 августа 1930 г. кафедры рентгенооскопии и электричества под его руководством, история которой прослеживается до наших дней. Впоследствии она была переименована в кафедру электрофизики, а затем в кафедру электроники твердого тела. В 1947 г. ее возглавил выдающийся советский физик академик Александр Алексеевич Лебедев. Научным кредо А.А. Лебедева была многоплановость проводимых исследований путем привлечения и разработки наиболее современных экспериментальных методик исследования материалов твердотельной электроники — полупроводников, диэлектриков, металлов, их контактов (межфазовых границ) и поверхностей.

Существенным моментом в развитии кафедры стало, начиная с 1990 г., тесное сотрудничество с бурно развивающимся международным синхротронным физическим сообществом.

Апофеозом такого сотрудничества стала организация уникальной Российско-Германской лаборатории синхротронного излучения (Russian-German Beam Line, RGBL) на новом накопителе BESSY II в Берлине. Автором идеи и мотором ее реализации была профессор кафедры электроники твердого тела Вера Константиновна Адамчук. О сложности задачи говорит то, что решение о создании RGBL принималось на уровне правительств ФРГ и России. Официально лаборатория была открыта в 2001 г. В 2000-х гг. докторские диссертации защитили Е.О. Филатова (2000) и А.М. Шикин (2001), в которых значительный объем работ уже составили исследования с использованием синхротронного излучения. Многие выпускники лаборатории стали активными и востребованными сотрудниками различных научных центров. Среди них стоит особо отметить С.Л. Молодцова, который активно участвовал в процессе формирования лаборатории и ее модернизации, и в настоящее время является научным директором центра лазера на свободных электронах.

К настоящему времени на кафедре электроники твердого тела сформировался коллектив, обладающий уникальными, даже по мировым стандартам, интеллектуальными и методическими возможностями изучения электронной и атомной структуры твердых тел в объеме, на поверхности и на межфазных границах различного типа, низкоразмерных систем, квазидвумерных систем и наноструктурированных материалов. Такая многоплановость проводимых исследований стала и остается “фирменным знаком” кафедры, предъявляющим повышенные требования к уровню образования и уровню проводимых научных исследований.

Основной “продукцией” кафедры являются подготовленные для нужд страны высококвалифицированные специалисты по изучению электронного строения, состава и свойств неорганических и органических материалов, а также кадры высшей научной квалификации — кандидаты и доктора наук. За весь период своего существования

кафедра подготовила более 2000 специалистов, более 200 кандидатов и 31 доктора наук, которые в дальнейшем достойно проявили себя в отечественных высших учебных заведениях, в академических и отраслевых научных центрах.

Представленные статьи отражают лишь часть проводимых на кафедре исследований. Тем не менее их содержание дает достаточное представление о широте тематики и имеющемся уровне

квалификации исследователей, широко известных мировому научному сообществу.

*Главный редактор, член-корреспондент РАН*

*Профессор М.В. Ковальчук*

*Приглашенный редактор тематического выпуска*

*кандидат физико-математических наук*

*В.А. Дмитриев*

## АВТОИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. Ю. В. Петров<sup>1,\*</sup>, О. Ф. Вывенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: y.petrov@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 30.06.2023 г.

Описаны системы со сфокусированным ионным пучком, использующие газовые автоионные источники. В историческом контексте рассмотрены принципы работы таких источников и способы их формирования, эффективная область ионизации в которых определяется размерами одного атома. Описываемые системы имеют широкий спектр приложений как в области сканирующей ионной микроскопии в сочетании с различными аналитическими методами, так и в области модификации с высоким разрешением электрических, оптических, магнитных и других свойств материалов. Такая модификация основана на ионно-индуцированном изменении структуры материала и наиболее ярко выражена в кристаллических полупроводниках, сверхпроводниках и магнетиках.

DOI: 10.31857/S0023476124010029, EDN: tgmyya

### ОГЛАВЛЕНИЕ

#### Введение

1. История появления и развития автоионных источников
2. Принцип работы газовых автоионных источников
3. Ионно-оптическая колонна
4. Применение газовых автоионных источников в ионной микроскопии
5. Применение сфокусированных ионных пучков для управления свойствами материалов

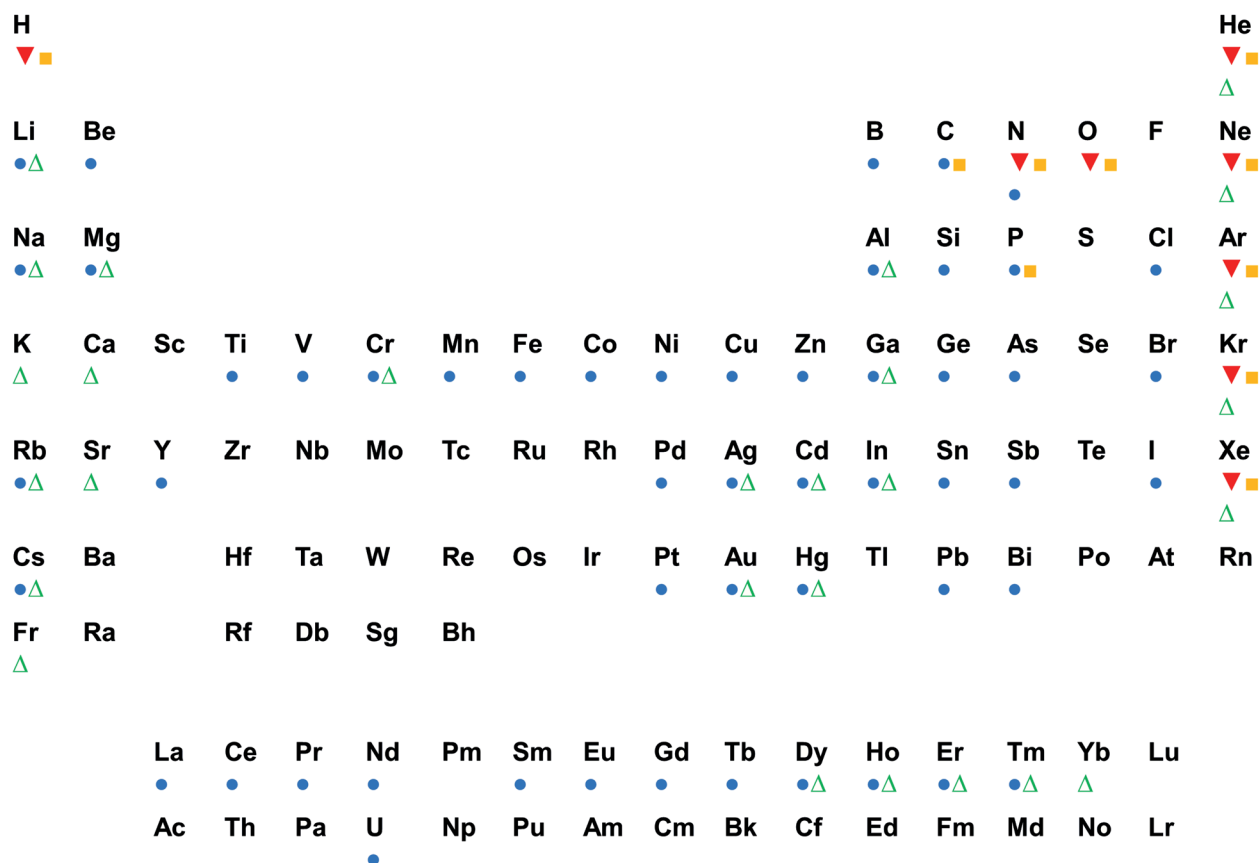
#### Заключение

### ВВЕДЕНИЕ

Системы со сфокусированным ионным пучком широко применяются для субмикронной обработки поверхности различных материалов, а также в различных методах анализа с высоким пространственным разрешением и сегодня являются одним из самых популярных инструментов в области нанотехнологий [1]. Такие системы включают в себя источники ионов, систему ионной оптики и камеру для образца с набором детекторов, необходимых для получения изображения

поверхности и контроля процесса обработки. Использование разнообразных детекторов и систем ионной оптики, а также сочетание с растровым электронным микроскопом позволяет расширить возможности применения сфокусированных ионных пучков, однако именно от типа источника ионов и того, какие именно ионы используются, зависят предельно достижимые параметры ионного пучка и процессы взаимодействия ионов с веществом. К настоящему моменту в системах со сфокусированным ионным пучком широко применяют источники ионов нескольких типов: электрогидродинамические (жидкометаллические, с ионной жидкостью) [2–4], плазменные (индуктивно связанная плазма) [5, 6], газовые автоионные [6–8] и источники с магнитной (магнитооптической) ловушкой [9]. На рис. 1 приведена периодическая система химических элементов, на которой согласно данным [2–23] отмечены элементы, применяемые в источниках ионов соответствующих типов.

Как несложно видеть, наибольшее разнообразие ионов может быть получено с помощью электрогидродинамических источников, использующих чаще всего расплавы различных металлов и сплавов (жидкометаллические источники). В серийно выпускаемых системах со сфокусированным



**Рис. 1.** Химические элементы, применяемые в источниках ионов разных типов: ■ — на основе газовой плазмы [5, 6, 10–16], ▼ — газовые автоионные источники [6–8, 17–22], • — электрогидродинамические [2–4, 23], Δ — с магнитооптической ловушкой [9].

ионным пучком наиболее широко распространены жидкометаллические источники ионов галлия. В силу высокой популярности источники такого типа, принципы их работы и особенности применения наиболее подробно описаны в литературе, в частности в обзоре [2].

В случае газов, в первую очередь инертных, используются либо плазменные, либо газовые автоионные источники. Источники ионов с индуктивно связанной плазмой применяются в серийных системах со сфокусированным ионным пучком и, хотя они не так широко распространены, как жидкометаллические источники, позволяют получить значительно больший ток ионного пучка. При использовании тяжелых ионов, таких как ксенон, можно существенно повысить скорость распыления материала, что дает значительный выигрыш во времени обработки при необходимости удаления большого количества материала [5, 6]. Газовые автоионные источники, напротив, ограничены максимальным током пучка, но позволяют достичь рекордно высокого пространственного разрешения [8], чем и объясняется интерес к системам с источниками такого типа.

Системы с магнитооптической ловушкой хотя и обладают конкурентноспособными параметрами ионного пучка, но в силу технической сложности самого источника не используются в серийно выпускаемых системах со сфокусированным ионным пучком. Особенности источников такого типа и примеры их использования представлены в обзоре [9].

Применение систем со сфокусированным ионным пучком в современном материаловедении требует от исследователя знаний и представлений об их возможностях и характеристиках в сравнении с источниками различного типа. С этой целью в работе проведено краткое сравнение разных ионных источников и представлены примеры их основного применения. Для решения исследовательских и технологических задач с максимальным пространственным разрешением наиболее интересными представляются системы с газовым автоионным источником. Однако число опубликованных на русском языке работ, посвященных этой теме, весьма ограничено. Настоящая работа должна заполнить имеющийся пробел и ознакомить читателя с краткой историей развития и принципами



работы газовых автоионных источников и основными направлениями применения систем со сфокусированным ионным пучком на основе таких источников.

## 1. ИСТОРИЯ ПОЯВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ АВТОИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ

В основе работы газовых автоионных источников лежит явление автоионизации, или ионизации газа в сильном электрическом поле. Это явление было описано Э. Мюллером в середине прошлого века [24–26]. Для достижения больших значений напряженности электрического поля в качестве анода использовано металлическое острие с минимально возможным радиусом кривизны, находящееся в объеме, заполненном газом при низком давлении (рис. 2). В результате туннелирования и перехода электронов с валентных орбиталей атомов газа на свободные орбитали в металле атомы ионизируются и ускоряются в направлении электрического поля от острия.

Одним из важнейших результатов работ Э. Мюллера стало создание автоионного микроскопа, или полевого ионного проектора, который позволил наблюдать структуру поверхности острия-анода с атомарным разрешением. В основе его работы лежит идея увеличения напряженности электрического поля и, как следствие, вероятности туннелирования вблизи атомарных выступов на поверхности. В результате образующиеся ионы ускоряются в направлении от атомарного выступа, а каждый атом играет роль точечного источника, испускающего свой узкий пучок ионов (рис. 2). В работах Мюллера впервые была показана возможность создания ионного источника, минимальный размер которого сравним с размерами атома. Именно такие источники позволяют достичь наилучших результатов в настоящее время.

Развитие идеи использования автоионизации для создания ионных источников связано в первую очередь с попытками сконструировать ионный микроскоп, который аналогично существующим на тот момент электронным микроскопам позволял бы получать увеличенное изображение исследуемого объекта, содержащее дополнительную информацию, связанную с особенностями взаимодействия ионов с веществом. На основе этой идеи группа под руководством Р. Леви-Сетти сконструировала первый сканирующий просвечивающий протонный микроскоп с автоионным источником [7]. И хотя этот микроскоп работал при токе ионного пучка на несколько порядков ниже, чем современные системы, уже тогда были продемонстрированы изображения ряда биологических объектов, что позволило говорить о возможных перспективах дальнейшего применения газовых автоионных источников в микроскопии.

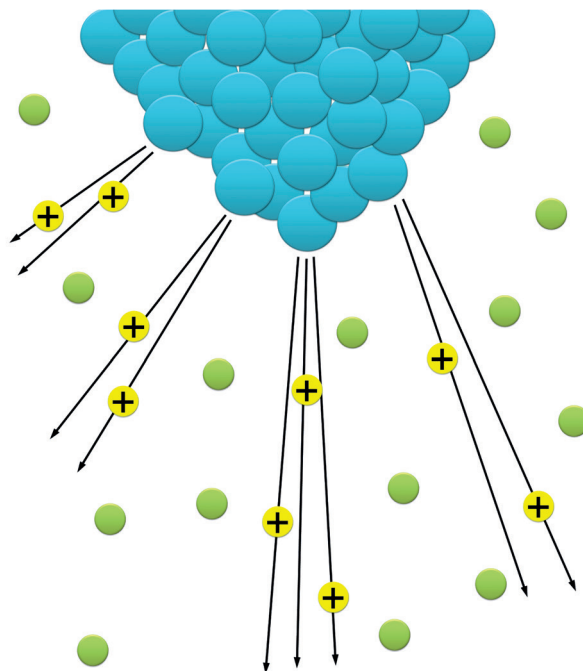


Рис. 2. Автоионизация газа вблизи металлического острия.

В дальнейшем Дж. Орлофф и Л. Свенсон выполнили ряд работ, посвященных развитию газовых автоионных источников [17, 27, 28], в которых они показали, что можно достичь высокой яркости источника, а в сканирующем ионном микроскопе — разрешения в несколько десятков нанометров при токе в несколько пикоампер. Позже Г. Аллан и Дж. Легге использовали газовый автоионный источник в протонном микроскопе [29, 30] и показали, что можно достичь разрешения в несколько нанометров при токе до нескольких десятков пикоампер. Также необходимо отметить работы группы З. Кальбитцера, в которых было описано так называемое сверхострие с малым радиусом кривизны, благодаря которому возможен виртуальный размер источника меньше радиуса кривизны острия [18, 31, 32].

В начале этого века основные типы источников ионов благородных газов, в том числе газовые автоионные источники, были описаны в обзоре В. Тондаре [33], который пришел к выводу, что газовые автоионные источники наиболее многообещающие для применения в системах со сфокусированным ионным пучком ввиду высокой яркости, а основным их недостатком является низкая стабильность по сравнению с плазменными или жидкометаллическими источниками.

Поскольку уменьшение радиуса кривизны острия, используемого в качестве автоионного источника, приводило к увеличению его яркости,

естественным шагом в дальнейшем развитии автоионных источников было уменьшение радиуса кривизны острия до размеров одиночного атома. Методы получения одиночного атома (или нескольких атомов) на вершине острия, обладающего достаточной стабильностью для практического использования в системах со сфокусированным ионным пучком, были разработаны лишь в начале XXI в.

Идеологически наиболее простым и исторически первым методом получения такого источника является метод термополевого формирования вольфрамового острия. Еще в работах Мюллера [26] было описано изменение формы острия под влиянием сильного электрического поля. В дальнейшем идея использования термополевого формирования острия для получения одиночных атомов вольфрама на вершине острия была развита В.Г. Павловым [34, 35], а также группой американских авторов [36, 37], использовавших трехатомный источник при создании сканирующего ионного гелиевого микроскопа. Коммерциализация и выпуск в серию этого прибора, как можно видеть из обсуждаемых ниже работ, сыграли значительную роль в развитии приложений систем со сфокусированным ионным пучком, использующих газовый автоионный источник.

Альтернативный метод получения одноатомных источников был разработан в группе Т. Цоня [38–42]. В его основе лежит самоупорядочение атомов благородных металлов (Pd, Pt, Ir) на поверхности вольфрама (111) при нагреве. В результате такого упорядочения атомы адсорбата выстраиваются в трехгранную пирамиду, на вершине которой и размещается одиночный атом, используемый в качестве точечного источника, на котором происходит автоионизация газа. Несмотря на высокую яркость и приемлемую стабильность таких источников, широкого распространения они не получили, вероятно, ввиду необходимости использования благородных металлов в процессе их получения.

Еще один альтернативный метод получения одноатомных источников был разработан в группе Р. Волкова [43]. Он основан на травлении острия вольфрама азотом в сильном электрическом поле. В дальнейшем этот же метод был применен для травления иридиевого острия кислородом [44]. В результате взаимодействия адсорбированного газа с материалом острия в сильном электрическом поле атомы металла отрываются от поверхности, что приводит к уменьшению радиуса кривизны острия вплоть до формирования одноатомной вершины. Этот же метод подготовки одноатомных ионных источников применяли в одной из компаний – производителей оборудования [21, 45], но об использовании газовых автоионных источников в серийных приборах этого производителя на сегодня ничего не известно.

Таким образом, после развития методов формирования острия с атомарно-острой вершиной были достигнуты высокая яркость и минимально возможные размеры газовых автоионных источников. В результате стало возможным производство систем со сфокусированным ионным пучком, обладающих субнанометровым разрешением [8].

## 2. ПРИНЦИП РАБОТЫ ГАЗОВЫХ АВТОИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ

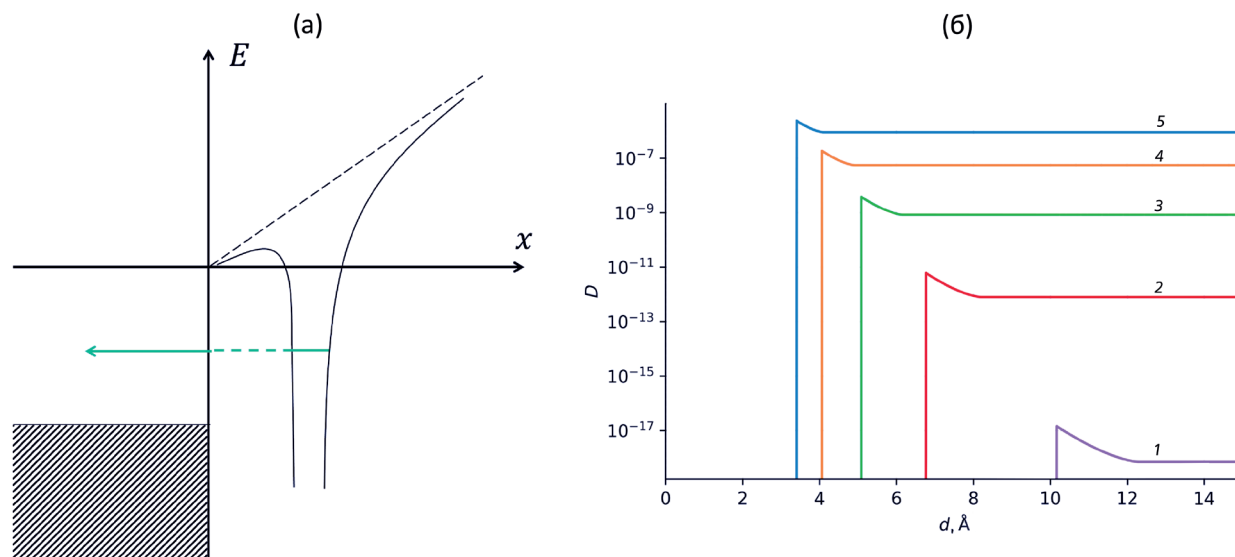
В основе явления автоионизации лежит туннелирование электронов сквозь узкий потенциальный барьер, возникающий вблизи поверхности металла в сильном электрическом поле (рис. 3а). Из квантовой механики хорошо известно, что вероятность туннелирования возрастает при уменьшении высоты и ширины потенциального барьера. Для оценки прозрачности потенциального барьера можно воспользоваться квазиклассическим приближением в одномерном случае:

$$D = \exp \left\{ - \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{8m}{\hbar^2} (V(x) - E)} dx \right\}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса электрона,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $E$  – полная энергия электрона,  $V(x)$  – потенциальная энергия электрона. В простом случае атома водорода

$$V(x) = -\frac{e^2}{|x - x_0|} + e\epsilon x - \frac{e^2}{4x} + \frac{e^2}{x + x_0}. \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое описывает энергию электрона в поле кулоновского потенциала ядра атома, находящегося на расстоянии от поверхности металла, второе слагаемое – энергию электрона в электрическом поле напряженностью  $\epsilon$ , а третье и четвертое слагаемые – энергию взаимодействия электрона с зарядами-изображениями электрона и иона соответственно. Исходя из формулы (1) можно предположить, что при уменьшении расстояния между металлом и атомом вероятность ионизации должна увеличиваться, но также нельзя забывать о том, что часть уровней в металле уже заполнена электронами (заштрихованная область на рис. 3а). В случае, когда потенциал ионизации газа больше, чем работа выхода электрона из металла, в отсутствие электрического поля энергия валентных электронов атома соответствует энергии заполненных уровней в металле, а значит, туннелирование и переход на эти уровни запрещены согласно принципу Паули. Во внешнем электрическом поле уровни валентных электронов атома расположены выше, поэтому электрон может туннелировать и переходить на свободные уровни в металле. Для заданной напряженности электрического поля существует минимальное расстояние,



**Рис. 3.** Энергетическая схема, описывающая процесс ионизации атома в сильном электрическом поле вблизи поверхности металла (а). Расчетные зависимости прозрачности потенциального барьера  $D$  от расстояния  $d$  (б) при напряженности электрического поля: 200 (1), 300 (2), 400 (3), 500 (4), 600 МВ/см (5).

на котором может иметь место туннелирование. Оно соответствует случаю, когда уровень энергии электрона атома совпадает с уровнем Ферми металла. С одной стороны, при повышении напряженности электрического поля данное расстояние уменьшается, а значит, уменьшается соответствующая ширина потенциального барьера и возрастает вероятность ионизации. С другой стороны, при увеличении расстояния от поверхности уровень энергии электрона в атоме окажется выше энергии электрона в вакууме, а значит, при туннелировании электрон будет переходить на уровень в вакууме, а не в металле. В этом случае прозрачность потенциального барьера зависит только от напряженности электрического поля, но не от расстояния до поверхности.

Расчетные значения прозрачности барьера в зависимости от расстояния до поверхности приведены на рис. 3б при нескольких значениях напряженности электрического поля. Из рисунка видно, что максимальная прозрачность барьера достигается в узкой области расстояний и падает примерно на порядок при увеличении расстояния до поверхности на  $1 \text{ \AA}$ , именно в этой области наиболее эффективно происходит ионизация. Увеличение напряженности электрического поля в 3 раза приводит к увеличению прозрачности барьера более чем на 10 порядков.

Исходя из сказанного выше можно прийти к выводу, что повышением напряженности электрического поля можно добиться сколь угодно большого ионного тока, но не стоит забывать, что само металлическое острие может разрушиться под действием полевой десорбции атомов металла.

Из рис. 3б件но, что размеры области эффективной ионизации увеличиваются при росте напряжения, приложенного к острию. Ионизация может происходить уже не только вблизи некоторых выступающих атомов, но и на расстояниях больше межатомного, так что отдельные атомы острия уже не являются обособленными точечными источниками, а автоионное изображение острия смазывается. В связи с этим в автоионной микроскопии было введено понятие “поле наилучшего изображения”, под которым подразумевают напряженность электрического поля, при которой достигают наилучшего разрешения изображения поверхности острия. Эта напряженность поля характерна для каждого газа [26]. На практике чаще используют понятие “напряжение наилучшего изображения” (Best Image Voltage, BIV), поскольку экспериментально измеряют приложенное напряжение, а не напряженность электрического поля. Очевидно, что напряжение наилучшего изображения зависит не только от используемого газа, но и от радиуса кривизны острия. Для одноатомного источника, т.е. острия с одиночным атомом на вершине, напряжением наилучшего изображения можно считать напряжение, при котором достигается максимальная плотность тока ионов, т.е. минимальное размытие изображения атома в режиме автоионного проектора [44]. Именно это напряжение является рабочим напряжением газовых автоионных источников в системах со сфокусированным ионным пучком.

Рассмотрим подробнее процесс попадания атомов в область с высокой вероятностью ионизации. Первоначально можно предположить, что



отдельные атомы попадают в область эффективной ионизации в результате случайного теплового блуждания. Однако уже в первых работах на эту тему было показано, что приток атомов или молекул газа на поверхность острия превышает значения, ожидаемые на основе молекулярно-кинетической модели. Дело в том, что атомы или молекулы газа, находящиеся вокруг острия, поляризуются в сильном электрическом поле и приобретают дипольный момент. В неоднородном электрическом поле диполи затягиваются в область с большей напряженностью, т.е. к острию, что увеличивает приток газа. Кроме того, атомы и молекулы, адсорбированные на боковой поверхности острия, дрейфуют в электрическом поле по поверхности к его вершине. Необходимо учитывать, что атомы газа обладают конечной тепловой скоростью, поэтому могут, отразившись от поверхности острия, выйти за пределы области эффективной ионизации, а затем вновь вернуться, затягиваемые неоднородным электрическим полем. При понижении температуры острия уменьшается тепловая скорость десорбирующихся атомов, вследствие чего повышается вероятность их ионизации. Согласно результатам [20, 21, 32] при определенной температуре наблюдается максимальный ионный ток, что связывают с конкурирующими процессами дрейфа молекул по поверхности и десорбции атомов газа с поверхности острия. Для большинства инертных газов, согласно данным литературы, температура, соответствующая максимальному току ионов, находится в диапазоне 20–70 К, поэтому для максимальной эффективности источников необходимо использовать системы охлаждения.

Основной характеристикой источников ионов является приведенная (нормализованная) яркость:

$$\beta = \frac{I}{S\Omega V}, \quad (3)$$

где  $I$  — сила тока ионов,  $S$  — площадь источника,  $\Omega$  — телесный угол расходимости ионного пучка,  $V$  — ускоряющее напряжение. В случае если ток ионной эмиссии неравномерно распределен по площади и/или углам, отношение (3) заменяется дифференциалом:

$$\beta = \frac{d^2 I}{dS d\Omega V}. \quad (4)$$

Эта величина является инвариантом на протяжении идеальной оптической системы, поэтому позволяет определить соотношение между параметрами пучка после фокусировки. Яркость газовых автоионных источников с одиночным атомом на вершине находится в диапазоне  $10^8$ – $10^9$  А·м<sup>-2</sup>·ср<sup>-1</sup>, что примерно на 3 порядка величины выше, чем в жидкометаллических источниках ионов, наиболее распространенных в системах со сфокусированным ионным пучком.

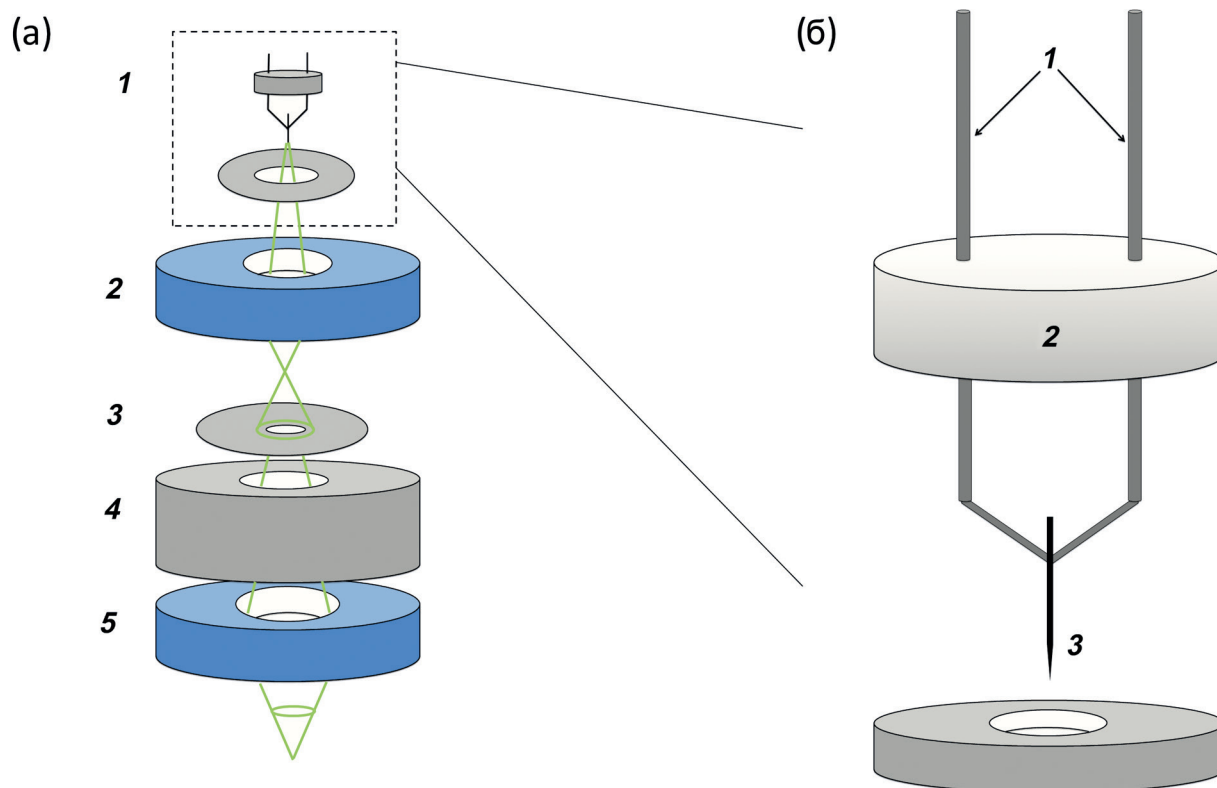
### 3. ИОННО-ОПТИЧЕСКАЯ КОЛОННА

Основу систем со сфокусированным ионным пучком составляет ионно-оптическая колонна. На рис. 4а приведена общая схема ионно-оптической колонны с газовым автоионным источником. В верхней части колонны находится ионная пушка (1). Расположенная дальше оптическая система обычно включает в себя конденсорную линзу (2), диафрагму (3), которая служит для ограничения угловой расходимости пучка, отклоняющую систему (систему сканирования) (4), объективную линзу (5). Помимо этих элементов в ионно-оптической колонне могут присутствовать системы компенсации астигматизма и дополнительные отклоняющие системы для юстировки пучка. Схема ионной пушки более подробно приведена на рис. 4б.

Поскольку основные методы изготовления однокатодных источников требуют высокой температуры, нагрев источника осуществляется пропусканием тока через V-образную проволоку, которая соединена с электродами (1), вмонтированными в изолятор (2). На вершине V-образной проволоки устанавливают острие (3), вершина которого и служит источником ионов. Напряжение, необходимое для ионизации, прикладывают между острием и электродом-экстрактором (4). В наиболее простом варианте исполнения ионной пушки экстрактор заземлен, а напряжение ионизации является ускоряющим напряжением и определяет энергию ионов. Схема с незаземленным экстрактором позволяет независимо изменять разность потенциалов между острием и экстрактором (напряжение ионизации) и разность потенциалов между острием и корпусом прибора (ускоряющее напряжение), добиваясь стабильной ионизации для разных значений ускоряющего напряжения.

Вся ионно-оптическая колонна находится в вакууме, причем наиболее высокие требования предъявляются к уровню вакуума в ионной пушке. Присутствие остаточных атмосферных газов может приводить к окислению поверхности источника, что негативно сказывается на эффективности эмиссии, а в случае одноатомного источника приводит к его разрушению, а также затрудняет формирование нового источника. Типичные значения давления остаточных газов в ионной пушке составляют  $\sim 10^{-9}$ – $10^{-7}$  Па.

Ионизация в пушке происходит при давлении рабочего газа в диапазоне  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  Па. При увеличении давления растет ионный ток, но одновременно с этим повышается вероятность десорбции атомов с вершины острия под действием налетающих молекул газа, что в случае одноатомных источников приводит к их быстрому разрушению. Можно заметить, что давление рабочего газа на 3–5 порядков выше давления остаточных газов в ионной пушке. Соответственно, чистота



**Рис. 4.** Схема ионно-оптической колонны (а): 1 – ионная пушка, 2 – конденсорная линза, 3 – диафрагма, 4 – отклоняющая система, 5 – объективная линза. Схема ионной пушки (б): 1 – токовые электроды, 2 – изолятор, 3 – острие, 4 – экстрактор.

рабочего газа должна быть такой, чтобы избежать дополнительного загрязнения поверхности источника. Поскольку в большинстве газовых автоионных источников ток эмиссии повышается при понижении температуры, в пушку дополнительно вводят элементы для охлаждения, на которых может происходить конденсация остаточных газов и примесей из рабочего газа. В результате в пушке накапливаются молекулы примесей, потенциал ионизации которых отличается от потенциала ионизации рабочего газа, вследствие чего стабильность работы источника ухудшается. Исходя из этого чистота используемого газа должна быть не хуже 99.999%.

В отличие от магнитной электронной оптики в системах со сфокусированным ионным пучком используют электростатические оптические элементы. В качестве конденсорной и объективной линз применяют трехэлектродные электростатические линзы, а в качестве отклоняющих систем и компенсаторов астигматизма – квадрупольные и октупольные системы электродов. Ограничивающая диафрагма представляет собой металлическую пластину с отверстиями разных диаметров, одно из которых устанавливают на оптической оси системы.

Ионы, испускаемые источником, проходя через ионно-оптическую колонну, формируют сфокусированный ионный пучок, т.е. изображение источника ионов. В идеальной ионно-оптической колонне размеры сфокусированного ионного пучка определяются выражением

$$d = Md_0, \quad (5)$$

где  $M$  – увеличение ионной колонны, которое зависит от фокусных расстояний линз,  $d_0$  – виртуальный размер источника ионов, который рассчитывают, используя выражение (3), он определяется яркостью источника и углом сходимости пучка при данном токе ионов:

$$d_0 = \sqrt{\frac{4I}{\beta\pi^2\alpha^2V}}. \quad (6)$$

В реальной оптической системе присутствуют aberrации и дифракционное размытие, связанное с волновыми свойствами ионов, так что результирующий размер сфокусированного ионного пучка:

$$d = \sqrt{(Md_0)^2 + \left(C_s \frac{\alpha^3}{2}\right)^2 + \left(C_{cr} \frac{\Delta E}{E} \alpha\right)^2 + \left(0.61 \frac{\lambda}{\alpha}\right)^2}, \quad (7)$$

здесь  $C_s$  и  $C_{cf}$  — коэффициенты сферической и хроматической аберрации соответственно,  $\alpha$  — угол сходимости ионного пучка,  $\frac{\Delta E}{E}$  — относительный

разброс значений энергии ионов,  $\lambda$  — длина волны иона. На практике при больших углах сходимости основной вклад в минимальный размер пучка вносит сферическая аберрация, а при малых углах — размер источника, обратно пропорциональный углу. Хроматическая аберрация в системах с газовым автоионным источником, как правило, мала, поскольку при низких температурах источника мал разброс электронов по энергии. Для одноатомного источника ионов гелия при ускоряющем напряжении 30 кВ и типичном угле сходимости порядка долей миллирадиана оценка по формуле (7) дает размер сфокусированного пучка менее 1 нм при токе до 20 пА [8].

Таким образом, при использовании газовых автоионных источников с высокой яркостью и малым углом сходимости удастся добиться субнанометрового размера сфокусированного ионного пучка, что обеспечивает высокое разрешение ионной микроскопии и обработки ионным пучком.

#### 4. ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВЫХ АВТОИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ В ИОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Разработка одноатомных источников ионов в начале 2000-х гг. позволила говорить о возможности создания сканирующего ионного микроскопа с субнанометровым разрешением. Такой прибор был разработан и запущен в серийное производство под названием гелиевого ионного микроскопа [36]. Позднее в конструкцию прибора была добавлена возможность использования не только ионов гелия, но ионов неона [46]. Кроме гелиевого ионного микроскопа были разработаны аналогичные микроскопы с источниками ионов азота [22, 47] и водорода [21, 45], которые, насколько известно, не были выпущены в серийное производство.

Принцип формирования изображения в данном микроскопе повторяет принцип формирования изображения в растровых электронных микроскопах. Общая схема устройства сканирующего ионного микроскопа и внешний вид гелиевого ионного микроскопа представлены на рис. 5. Описанная в предыдущем разделе ионно-оптическая колонна (1) может быть использована для фокусировки ионного пучка на поверхности образца и сканирования, но для получения изображения необходимо регистрировать возбуждаемый ионным пучком сигнал. Основным детектором для регистрации сигнала в ионном микроскопе (2) так же, как и в растровом электронном микроскопе, является сцинтилляционный детектор вторичных

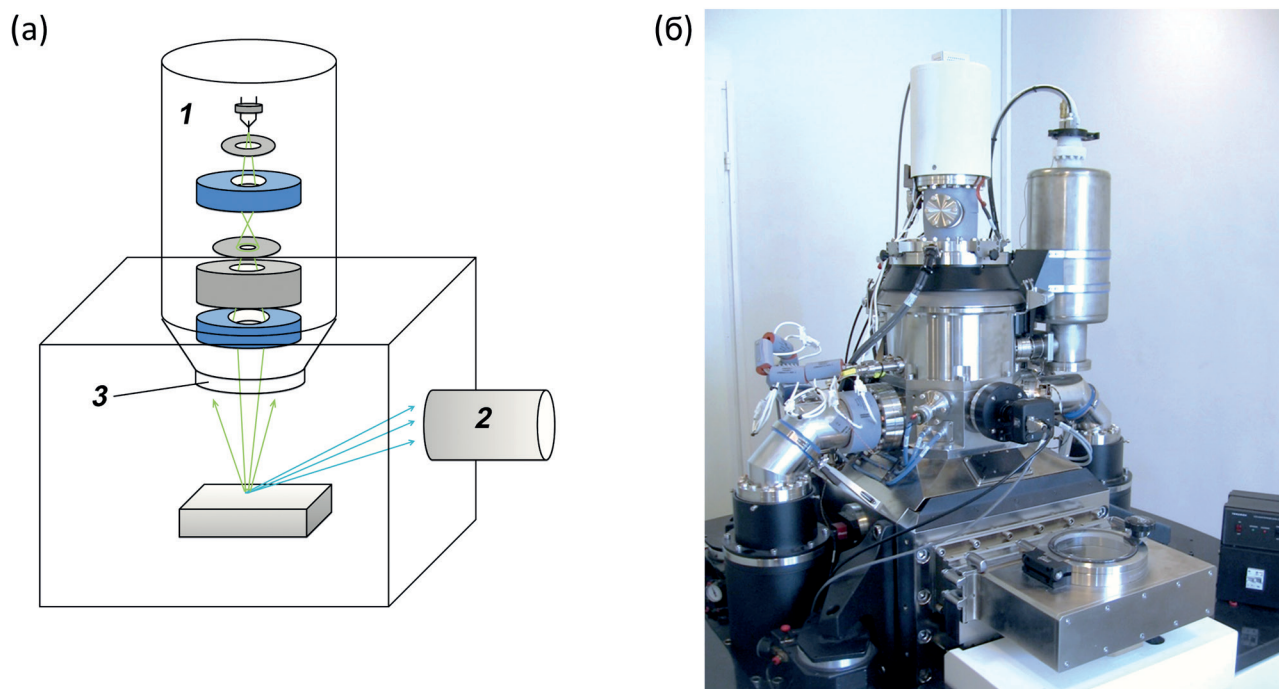
электронов типа Эверхарта—Торнли [48]. Строго говоря, возбуждаемые ионным пучком электроны правильнее назвать ионно-индуцированными, а не вторичными, поскольку первичный пучок не является электронным, но термин “вторичные”, перенесенный из электронной микроскопии, можно считать устоявшимся в ионной микроскопии, поэтому в дальнейшем будем его использовать.

Основными отличиями вторичных электронов, возбуждаемых в ионной микроскопии, от вторичных электронов в электронной микроскопии, как было показано экспериментально [49–52], а также методами численного моделирования [53], являются меньшая энергия вторичных электронов и более узкое распределение электронов по энергии. Это приводит к тому, что на регистрируемый сигнал оказывают существенное влияние изменения работы выхода и потенциала, связанного с накоплением заряда на поверхности при исследовании диэлектрических материалов [52, 54, 55]. При использовании этих особенностей сигнала вторичных электронов в ряде работ была разработана идея метода фильтрации вторичных электронов по энергии для усиления контраста [50, 51, 56, 57], а также показана возможность профилирования распределения легирующей примеси в полупроводниках [58–60].

Помимо детектора вторичных электронов ионный микроскоп может быть оборудован детектором для регистрации обратно рассеянных ионов (3), выход которых может содержать информацию о составе и кристаллографической ориентации исследуемого образца [61]. Здесь необходимо отметить, что в отличие от обратно рассеянных электронов выход обратно рассеянных ионов зависит от атомного номера исследуемого материала немонотонно [62], что может приводить к неоднозначности интерпретации получаемых изображений. Поэтому сигнал обратно рассеянных ионов редко используют на практике для анализа контраста материалов. При исследовании кристаллов эффект каналирования приводит к заметному снижению выхода обратно рассеянных ионов, что позволяет получить дополнительную информацию о кристаллографической ориентации образца [49, 63, 64]. В частности, в [63, 64] была продемонстрирована возможность получения карты ориентации зерен поликристаллического образца на основании серии снимков, полученных при разных углах падения ионного пучка.

По мере распространения приборов с газовым автоионным источником развивались дополнительные аналитические методы микроскопии, как перенесенные по аналогии из электронной микроскопии, так и основанные на ионно-лучевых методах анализа. На базе решений из электронной микроскопии были реализованы такие методы анализа, как просвечивающая и сканирующе-просвечивающая ионная микроскопия [65–70],





**Рис. 5.** Схема сканирующего ионного микроскопа (а): 1 — ионно-оптическая колонна, 2 — детектор вторичных электронов, 3 — детектор обратно рассеянных ионов. Внешний вид сканирующего гелиевого ионного микроскопа (б).

отражательная ионная микроскопия [51, 71], ионно-люминесценция [72–75], а аналогично имеющимся ионно-лучевым методам были реализованы методы спектроскопии обратного рассеяния ионов [76, 77] и вторично-ионной масс-спектропии [77–80].

Таким образом, в первую очередь благодаря высокому разрешению, обусловленному высокой яркостью, системы со сфокусированным ионным пучком, использующие газовые автоионные источники, получили распространение как сканирующие ионные микроскопы, т.е. устройства, применяемые для исследования и диагностики с высоким пространственным разрешением. Однако ионная микроскопия не является единственным направлением применения автоионных источников. Как будет показано дальше, применение таких систем для модификации свойств материалов позволяет реализовать широкий спектр уникальных технологических операций, недоступных для систем другого типа.

## 5. ПРИМЕНЕНИЕ СФОКУСИРОВАННЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ МАТЕРИАЛОВ

Методы управляемой модификации свойств материалов основаны на таких процессах, как образование ионно-индуцированных дефектов и распыление материала ионной бомбардировкой. Сечения объема взаимодействия ионов с веществом

при различной энергии, применяемой в системах со сфокусированным ионным пучком, полученные с помощью численного моделирования методом Монте-Карло [81], приведены на рис. 6. Из рисунка видно, что глубина проникновения ионов может достигать сотен нанометров, как и латеральные размеры объема взаимодействия, причем размеры области взаимодействия увеличиваются с ростом энергии ионов и уменьшаются при увеличении массы налетающего иона, как и при увеличении массы атомов мишени. Поскольку воздействие ионами на материал происходит во всем объеме взаимодействия, пространственное разрешение такого воздействия определяется размерами этого объема, которые могут значительно превышать характерные размеры сфокусированного ионного пучка при использовании одноатомного газового автоионного источника. Тем не менее в приповерхностной области материала число актов рассеяния иона еще невелико, поэтому латеральное размытие области взаимодействия также невелико. Особенно хорошо это заметно в случае легких ионов, таких как ионы гелия. Таким образом, при облучении тонких пленок, в которых рассеяние ионов по толщине не приводит к заметному увеличению сечения области взаимодействия, можно достичь разрешения обработки ионным пучком, сравнимого с размерами сфокусированного ионного пучка.

Наиболее широко применяемым методом обработки материалов сфокусированным ионным

пучком является ионное распыление. Для его реализации широко применяют системы с жидкометаллическим источником ионов галлия, однако размеры ионного пучка, достижимые для таких систем, обычно составляют не менее нескольких нанометров, а разрешение распыления — порядка десятков нанометров, что обусловлено рассеянием тяжелых ионов. Как было показано в [82], разрешение распыления ионным пучком улучшается по мере уменьшения массы ионов, поэтому для получения максимального разрешения система с одноатомным источником ионов гелия оптимальна. Недостатком легких ионов в данном случае является малый выход распыления, т.е. число атомов материала, выбиваемых одним ионом. Выход распыления для ионов гелия примерно на 2 порядка меньше, чем для ионов галлия. Исходя из этого можно заключить, что системы с одноатомным газовым источником легких ионов в области распыления сфокусированным ионным пучком являются инструментом для прецизионной обработки с рекордным разрешением, но низкой производительностью.

Среди работ, посвященных распылению различных материалов с использованием сфокусированного пучка ионов гелия, стоит выделить работы по созданию наноструктур на основе графена [83–88], плазмонных наноструктур [89–91], пор в органических мембранах [92] и мембранах на основе нитрида кремния [93–96], в которых было показано, что при распылении тонких пленок сфокусированным пучком легких ионов можно достичь разрешения менее 3 нм.

Одним из первых материалов, на которых были предприняты попытки получить рекордное разрешение ионного распыления, был графен. В ходе работ по изготовлению графеновых наноструктур и исследованию их свойств выяснилось, что свойства графена существенно изменяются при облучении ускоренными ионами [97–99] в результате образования точечных дефектов. Это позволило создавать структуры с новыми свойствами не только с помощью распыления ионами, но и посредством локального ионного облучения [88, 100–102]. Одним из результатов исследования графеновых наноструктур, созданных с использованием сфокусированных ионных пучков, стала демонстрация краевых состояний, возникающих вокруг отверстия в графене [103]. Впоследствии методы локальной обработки сфокусированным ионным пучком с высоким разрешением были развиты и для других 2D-материалов [104–106].

Поскольку при облучении сфокусированным ионным пучком образуются радиационные дефекты, а системы с одноатомным газовым автоионным источником позволяют достичь рекордного разрешения, дальнейшим и наиболее перспективным, на наш взгляд, направлением развития

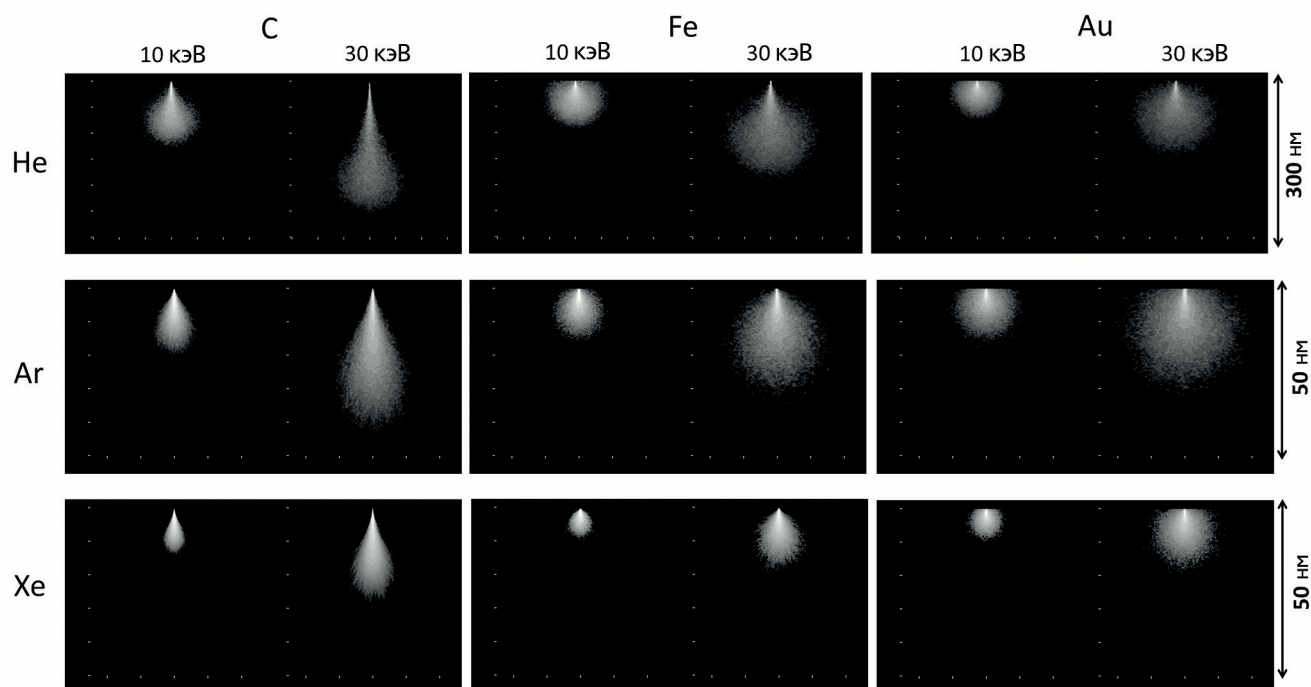
для применения таких систем является локальное управление свойствами материалов за счет ионного облучения. К настоящему времени известно о примерах управления электрофизическими, химическими, магнитными и оптическими свойствами различных материалов с помощью систем со сфокусированным ионным пучком.

Изменение в результате ионного облучения химических свойств, таких как скорости растворения или химического травления, может быть использовано для создания наноструктур с помощью последующей химической обработки. Наиболее распространенным вариантом применения изменяющейся скорости растворения облучаемого материала является ионно-лучевая литография, описанная для ионов водорода в [107], где с помощью пучка ионов из ускорителя было получено разрешение в несколько десятков нанометров. При использовании системы с одноатомным газовым автоионным источником и тонких пленок силсеквиоксана водорода (HSQ) в качестве резиста в [108] было достигнуто разрешение менее 6 нм, а в [109] — 4 нм. Полученные значения сравнимы с рекордным разрешением, достижимым в электронно-лучевой литографии, а роль эффекта близости в ионно-лучевой литографии может быть даже меньше, чем в электронно-лучевой [110]. Все это свидетельствует о перспективности применения ионно-лучевой литографии с использованием одноатомных газовых автоионных источников для создания наноструктур с рекордным разрешением.

Помимо изменения скорости растворения материала в результате ионного облучения возможно изменение скорости химического травления. Так, в серии работ [111, 112] было показано локальное увеличение скорости химического травления нитрида и диоксида кремния при облучении сфокусированным пучком ионов гелия, а также продемонстрирована возможность создания таким способом пор с размерами ~10 нм в мембранах нитрида кремния [113] и отдельных наноструктур из диоксида кремния с размерами менее 20 нм [114].

Кроме непосредственного изготовления наноструктур с помощью уже упомянутых методов распыления сфокусированным ионным пучком или ионно-лучевой литографии возможно создание функциональных устройств за счет локального изменения свойств в результате ионного облучения. Геометрическая форма объекта сохраняется, а под действием ионного облучения структура материала изменяется. Наиболее чувствительными к такому воздействию оказались кристаллические полупроводники, в частности их оптические свойства. В работах по исследованию возбуждения ионнолюминесценции [72, 75] было показано, что интенсивность люминесценции, возбуждаемой ионным пучком в таких полупроводниках, как GaN и GaP, заметно падает в процессе возбуждения уже при





**Рис. 6.** Сечения объема взаимодействия ионов с веществом, рассчитанные методом Монте-Карло: горизонтальный ряд соответствует иону, указанному слева от ряда (He, Ar, Xe); вертикальный ряд из пар изображений соответствует материалу мишени (C, Fe, Au). В каждой паре левое изображение рассчитано для энергии ионов 10 кэВ, правое – 30 кэВ. Размер области расчета для ионов гелия – 300 нм, а для ионов аргона и ксенона – 50 нм.

дозах  $\sim 10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что вероятнее всего обусловлено генерацией ионно-индуцированных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. В дальнейшем с использованием эффекта локального внедрения центров безызлучательной рекомбинации с помощью ионного облучения в квантовых ямах InGaAs/GaAs была продемонстрирована возможность управления шириной экситонного резонанса [115]. На основе этого эффекта путем облучения периодических структур была создана экситонная дифракционная решетка [116, 117].

Отдельного упоминания заслуживает применение сфокусированных ионных пучков для локального управления свойствами тонких сверхпроводящих пленок. Эффект перехода сверхпроводника в состояние нормального металла и даже изолятора под действием облучения ионами известен достаточно давно [118], однако лишь появление систем со сфокусированным ионным пучком субнанометрового размера позволило применить этот эффект, чтобы создать в тонкой сверхпроводящей пленке YBaCuO джозефсоновский переход без нарушения ее целостности [119]. С помощью разработанного метода в [120, 121] удалось изготовить СКВИД-магнитометр. Аналогичным образом был изготовлен джозефсоновский переход на основе диборида магния [122].

Особый интерес в последние годы вызывает возможность управлять магнитными свойствами материалов посредством облучения сфокусированным ионным пучком [121, 123–132]. Как уже было сказано выше, наилучшего разрешения обработки ионным пучком можно достичь в тонких пленках, и одним из наиболее подходящих объектов для такой обработки являются пленки, состоящие из чередующихся слоев кобальта и платины и обладающие перпендикулярной магнитной анизотропией. Впервые управление магнитными свойствами такой пленки с помощью сфокусированного пучка ионов гелия было продемонстрировано в [123]. В дальнейшем было показано, что облучение сфокусированным пучком ионов гелия приводит к уменьшению коэрцитивности и перпендикулярной магнитной анизотропии кобальт-платиновых пленок вплоть до смены типа анизотропии на “легкую плоскость” [124]. С помощью локального облучения сфокусированным ионным пучком областей с размерами порядка десятков нанометров в [125, 126] удалось создать в таких пленках искусственную решетку магнитных скирмионов, а в [127] была показана возможность формирования антиферромагнитных доменов. Впоследствии на решетке магнитных скирмионов был продемонстрирован топологический эффект Холла [128]. Кроме того, при использовании

локального управления магнитной анизотропией кобальт-платиновых пленок с помощью сфокусированного ионного пучка был создан элемент магнитной памяти на основе спин-орбитальной передачи вращательного момента [129]. Еще одним материалом, облучение которого ионами приводит к интересным изменениям магнитных свойств, является железо-алюминиевый сплав  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ . В его кристаллической структуре плоскости атомов железа разделены плоскостями атомов алюминия в большом количестве, поэтому ферромагнитные свойства проявляются весьма слабо [121]. Облучение сфокусированным ионным пучком приводит к разупорядочению структуры — образуются области взаимодействующих атомов железа, и возникает наведенный ферромагнетизм [121, 130]. Образующиеся при локальном облучении ионами неона ферромагнитные домены наблюдались в [130, 131], а в [132] — ферромагнитный резонанс в аналогично облученных структурах.

Таким образом, не вызывает сомнений, что системы со сфокусированным ионным пучком на основе одноатомных газовых автоионных источников нашли широкое применение в модификации свойств различных кристаллических и аморфных материалов посредством изменения их структуры и позволили получить ряд уникальных результатов, недостижимых другими имеющимися сегодня методами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассматривая историю появления и развития одноатомных газовых автоионных источников и их применения в системах со сфокусированным ионным пучком, мы постарались охватить максимально широкий диапазон возможных приложений. Несмотря на это, за рамками рассмотрения остались метод осаждения ионным облучением из газовой фазы [133–136], исследования биологических объектов методами ионной микроскопии [137], а также ряд других приложений, что лишь подкрепляет вывод о широком применении описываемых приборов.

Одноатомные источники ионов были созданы благодаря особенностям реконструкции формы кристаллов в сильном электрическом поле, и в данном случае имеем дело с достижением принципиального предела минимального размера источника, так что дальнейшего улучшения разрешения сфокусированного ионного пучка можно добиться благодаря совершенствованию элементов ионно-оптической колонны. Разрешение анализа и обработки материалов, достижимое с использованием сфокусированных ионных пучков, принципиально ограничивается размерами области взаимодействия, в которой происходит рассеяние ионов. Но лишь при субнанометровом размере сфокусированного ионного пучка именно процессы рассеяния

начинают играть роль ограничивающего фактора, так что достижение рекордных разрешений возможно при увеличении энергии ионов и использовании ионов легких элементов, таких как водород и гелий. Легкие ионы в силу малой массы обладают низкой эффективностью воздействия на материалы по сравнению с более тяжелыми ионами, что может привести к значительному увеличению времени, требуемому для обработки структур на большой площади. С этой точки зрения несомненным преимуществом обладают системы, имеющие возможность использования нескольких газов с различными массами ионов, и газовые автоионные источники позволяют реализовать это на практике. Таким образом, системы со сфокусированным ионным пучком на основе одноатомных газовых автоионных источников прочно заняли нишу приборов для анализа и обработки материалов, обладающих рекордным разрешением, а круг задач, решаемых с их помощью, продолжает расширяться.

В работе использованы результаты, полученные с помощью оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению “Нанотехнологии” Научного парка СПбГУ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gianuzzi L.A., Stevie F.A.* Introduction to Focused Ion Beams. New York: Springer, 2005. 357 p. <https://doi.org/10.1007/b101190>
2. *Мажаров П., Дудников В.Г., Толстогузов А.В.* // Успехи физ. наук. 2020. Т. 190. № 12. С. 1293. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.09.038845>
3. *Bischoff L., Mazarov P., Bruchhaus L. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3. P. 021101. <https://doi.org/10.1063/1.4947095>
4. *Толстогузов А.Б., Белых С.Ф., Гуров В.С. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 1. С. 5. <https://doi.org/10.7868/S0032816215010115>
5. *Smith N.S., Skoczylas W.P., Kellogg S.M. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. V. 24. № 6. P. 2902. <https://doi.org/10.1116/1.2366617>
6. *Smith N.S., Notte J.A., Steele A.V.* // MRS Bull. 2014. V. 39. P. 329. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.53>
7. *Escovitz W.H., Fox T.R., Levi-Setti R.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 1975. V. 72. P. 1826. <https://doi.org/10.1073/pnas.72.5.1826>
8. *Hlawacek G., Götzhäuser A.* Helium Ion Microscopy. Cham: Springer, 2016. 526 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9>
9. *McClelland J.J., Steele A.V., Knuffman B. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3. P. 011302. <https://doi.org/10.1063/1.4944491>
10. *Nabhiraj P.Y., Menon R., Mohan Rao G. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 621. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.04.069>

11. *Montaser A., Chan S.K., Koppelaar D.W.* // Anal. Chem. 1987. V. 59. № 8. P. 1240.  
<https://doi.org/10.1021/ac00135a038>
12. *Menon R., Nabhiraj P.Y., Bhandari R.K.* // Vacuum. 2013. V. 97. P. 71.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.04.008>
13. *Oishi K., Okumoto T., Iino T. et al.* // Spectrochim. Acta. B. 1994. V. 49. № 9. P. 901.  
[https://doi.org/10.1016/0584-8547\(94\)80079-0](https://doi.org/10.1016/0584-8547(94)80079-0)
14. *Muramatsu M., Kitagawa A.* // Rev. Sci. Instrum. 2012. V. 83. P. 02B909.  
<https://doi.org/10.1063/1.3671744>
15. *Gushenets V.I., Bugaev A.S., Oks E.M. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2012. V. 83. P. 02B311.  
<https://doi.org/10.1063/1.3672112>
16. *Hahto S.K., Hahto S.T., Kwan J.W. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2003. V. 74. P. 2987.  
<https://doi.org/10.1063/1.1571973>
17. *Orloff J., Swanson L.W.* // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 6026. <https://doi.org/10.1063/1.326679>
18. *Jousten K., Böhringer K., Børret R. et al.* // Ultramicroscopy. 1988. V. 26. P. 301.  
[https://doi.org/10.1016/0304-3991\(88\)90229-X](https://doi.org/10.1016/0304-3991(88)90229-X)
19. *Жуков В.А., Калбитцер З.* // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. С. 21.
20. *Kuo H.-S., Hwang I.-S., Fu T.-Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 063106.  
<https://doi.org/10.1063/1.2844851>
21. *Shichi H., Matsubara S., Hashizume T.* // Microsc. Microanal. 2019. V. 25. P. 105.  
<https://doi.org/10.1017/S1431927618016227>
22. *Schmidt M.E., Yasaka A., Akabori M. et al.* // Microsc. Microanal. 2017. V. 23. P. 758.  
<https://doi.org/10.1017/s1431927617000502>
23. *Fedkiwa T.P., Lozano P.C.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2009. V. 27. P. 2648.  
<https://doi.org/10.1116/1.3253604>
24. *Müller E.W., Bahadur K.* // Phys. Rev. 1956. V. 102. P. 624.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.624>
25. *Müller E.W.* // Adv. Electron. Electron Phys. 1960. V. 13. P. 83.  
[https://doi.org/10.1016/S0065-2539\(08\)60210-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2539(08)60210-3)
26. *Мюллер Э., Цонь Т.* Автоионная микроскопия (принципы и применение). М.: Металлургия, 1972. 360 с.
27. *Orloff J.H., Swanson L.W.* // J. Vac. Sci. Technol. 1975. V. 12. P. 1209.  
<https://doi.org/10.1116/1.568497>
28. *Orloff J.H., Swanson L.W.* // J. Vac. Sci. Technol. 1978. V. 15. P. 845.  
<https://doi.org/10.1116/1.569610>
29. *Allan G.L., Legge G.J.F., Zhu J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1988. V. 34. P. 122.  
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90374-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90374-6)
30. *Colman R.A., Allan G.L., Legge G.J.F.* // Rev. Sci. Instrum. 1992. V. 63. P. 5653.  
<https://doi.org/10.1063/1.1143396>
31. *Borret R., Jousten K., Bohringer K. et al.* // J. Phys. Appl. Phys. 1988. V. 21. P. 1835.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/21/12/031>
32. *Kalbitzer S., Knoblauch A.* // Appl. Phys. A. 2004. V. 78. P. 269.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-003-2218-1>
33. *Tondare V.N.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2005. V. 23. P. 1498.  
<https://doi.org/10.1116/1.2101792>
34. *Павлов В.Г.* // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 5. С. 912.
35. *Павлов В.Г.* // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 8. С. 1504.
36. *Morgan J., Notte J., Hill R. et al.* // Microscopy Today. 2006. V. 14. P. 24.  
<https://doi.org/10.1017/S1551929500050240>
37. *Ward B.W., Notte J.A., Economou N.P.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. V. 24. P. 2871.  
<https://doi.org/10.1116/1.2357967>
38. *Fu T.-Y., Cheng L.-C., Nien C.-H. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 113401.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.113401>
39. *Kuo H.-S., Hwang I.-S., Fu T.-Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 063106.  
<https://doi.org/10.1063/1.2844851>
40. *Lai W.-C., Lin C.-Y., Chang W.-T. et al.* // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 255301.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6ed3>
41. *Kuo H.-S., Hwang I.-S., Fu T.-Y. et al.* // Nano Lett. 2004. V. 4. P. 2379.  
<https://doi.org/10.1021/nl048569b>
42. *Chang W.-T., Hwang I.-S., Kuo H.-S. et al.* // Microsc. Microanal. 2013. V. 19. P. 382.  
<https://doi.org/10.1017/S1431927613003905>
43. *Rezeq M., Pitters J., Wolkow R.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 204716.  
<https://doi.org/10.1063/1.219853>
44. *Urban R., Wolkow R.A., Pitters J.L.* // Helium Ion Microscopy / Ed. Hlawacek G., Götzhäuser A. Springer, 2016. P. 31.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9_2)
45. *Matsubara S., Shichi H., Kawanami Y. et al.* // Microsc. Microanal. 2016. V. 22. P. 614.  
<https://doi.org/10.1017/S1431927616003925>
46. *Notte J., Faridur Rahman F.H.M., McVey S. et al.* // Microsc. Microanal. 2010. V. 16. P. 28.  
<https://doi.org/10.1017/S1431927610061477>
47. *Schmidt M.E., Ogawa S., Mizuta H.* // MRS Adv. 2018. V. 3. P. 505.  
<https://doi.org/10.1557/adv.2018.33>
48. *Everhart T.E., Thornley R.F.M.* // J. Sc. Instrum. 1960. V. 37. P. 246.  
<https://doi.org/10.1088/0950-7671/37/7/307>



49. Петров Ю.В., Вывенко О.Ф., Бондаренко А.С. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 9. С. 109.
50. Petrov Yu., Vyvenko O. // Proc. SPIE. 2011. V. 8036. P. 80360O.  
<https://doi.org/10.1117/12.886347>
51. Petrov Yu.V., Vyvenko O.F. // Helium Ion Microscopy / Ed. Hlawacek G., Götzhäuser A. Springer, 2016. P. 119.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9_5)
52. Anikeva A.E., Petrov Yu.V., Vyvenko O.F. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2064. P. 020001.  
<https://doi.org/10.1063/1.5087657>
53. Ishitani N., Yamanaka T., Inai K. et al. // Vacuum. 2009. V. 84. P. 1018.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.12.010>
54. Petrov Yu.V., Anikeva A.E., Vyvenko O.F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 425. P. 11.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.04.001>
55. Ohya K. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2014. V. 32. P. 06FC01.  
<https://doi.org/10.1116/1.4896337>
56. Михайловский В.Ю., Петров Ю.В., Вывенко О.Ф. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 2. С. 93.
57. Stehling N., Masters R., Zhou Y. et al. // MRS Commun. 2018. V. 8. P. 226.  
<https://doi.org/10.1557/mrc.2018.75>
58. Jepson M.A.E., Inkson B.J., Rodenburg C. et al. // Europhys. Lett. 2009. V. 85. P. 46001.  
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/85/46001>
59. Rodenburg C., Jepson M.A.E., Inkson B.J. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 241. P. 012076.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/241/1/012076>
60. Chee A.K.W., Boden S.A. // Ultramicroscopy. 2016. V. 161. P. 51.  
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.10.003>
61. Bell D.C. // Microsc. Microanal. 2009. V. 15. P. 147.  
<https://doi.org/10.1017/S1431927609090138>
62. Kostinski S., Yao N. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 064311.  
<https://doi.org/10.1063/1.3549016>
63. Veligura V., Hlawacek G., van Gastel R. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2012. V. 3. P. 501.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.3.57>
64. Hlawacek G., Veligura V., van Gastel R. et al. // Helium Ion Microscopy / Ed. Hlawacek G., Götzhäuser A. Springer, 2016. P. 205.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9_9)
65. Notte J., Hill R., McVey S.M. et al. // Microsc. Microanal. 2010. V. 16. P. 599.  
<https://doi.org/10.1017/S1431927610093682>
66. Zweifel L.P., Shorubalko I., Lim R.Y.H. // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 1918.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05754>
67. Woehl T.J., White R.M., Keller R.R. // Microsc. Microanal. 2016. V. 22. P. 544.  
<https://doi.org/10.1017/S1431927616000775>
68. Kavanagh K.L., Herrmann C., Notte J.A. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. V. 35. P. 06G902.  
<https://doi.org/10.1116/1.4991898>
69. Mousley M., Eswara S., De Castro O. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1648.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.10.160>
70. Serralta E., Klingne N., De Castro O. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 11. P. 1854.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.11.167>
71. Petrov Yu.V., Vyvenko O.F. // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 1125.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.6.114>
72. Boden S.A., Franklin T.M.W., Scipioni L. et al. // Microsc. Microanal. 2012. V. 18. P. 1253.  
<https://doi.org/10.1017/S1431927612013463>
73. Veligura V., Hlawacek G., Jahn U. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 183502.  
<https://doi.org/10.1063/1.4875480>
74. Veligura V., Hlawacek G., van Gastel R. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. V. 26. P. 165401.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/16/165401>
75. Veligura V., Hlawacek G. // Helium Ion Microscopy / Ed. Hlawacek G., Götzhäuser A. Springer, 2016. P. 325.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9_14)
76. Heller R., Klingner N., Hlawacek G. // Helium Ion Microscopy / Ed. Hlawacek G., Götzhäuser A. Springer, 2016. P. 265.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9_12)
77. Klingner N., Heller R., Hlawacek G. et al. // Ultramicroscopy. 2016. V. 162. P. 91.  
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.12.005>
78. Wirtz T., Vanhove N., Pillatsch L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 041601.  
<https://doi.org/10.1063/1.4739240>
79. Pillatsch L., Vanhove N., Dowsett D. et al. // App. Surf. Sci. 2013. V. 282. P. 908.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.088>
80. Wirtz T., Dowsett D., Philipp P. // Helium Ion Microscopy / Ed. Hlawacek G., Götzhäuser A. Springer, 2016. P. 297.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9_13)
81. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 1818.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
82. Klingner N., Hlawacek G., Mazarov P. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 11. P. 1742.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.11.156>
83. Bell D.C., Lemme M.C., Stern L.A. et al. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 455301.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/45/455301>



84. Lemme M.C., Bell D.C., Williams J.R. et al. // ACSNano. 2009. V. 3. P. 2674.  
<https://doi.org/10.1021/nn900744z>
85. Kalhor N., Boden S.A., Mizuta H. // Microelectron. Eng. 2014. V. 114. P. 70.  
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.09.018>
86. Iberi V., Vlasiouk I., Zhang X.-G. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 11952.  
<https://doi.org/10.1038/srep11952>
87. Deng Y., Huang Q., Zhao Y. et al. // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 045302.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/4/045302>
88. Archanjo B.S., Fragneaud B., Cancado L.G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 193114.  
<https://doi.org/10.1063/1.4878407>
89. Wang Y., Abb M., Boden S.A. et al. // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 5647.  
<https://doi.org/10.1021/nl403316z>
90. Zhang C., Li J., Belianinov A. et al. // Nanotechnology. 2020. V. 31. P. 465302.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abae99>
91. Kuznetsov A.I., Miroshnichenko A.E., Fu Y.H. et al. // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 3104.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms4104>
92. Emmrich D., Beyer A., Nadzeyka A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 163103.  
<https://doi.org/10.1063/1.4947277>
93. Sawafte F., Carlsen A.T., Hall A.R. // Sensors. 2014. V. 14. P. 8150.  
<https://doi.org/10.3390/s140508150>
94. Carlsen A.T., Briggs K., Hall A.R. et al. // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 085304.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa564d>
95. Marshall M.M., Yag J., Hall A.R. // Scanning. 2012. V. 34. P. 101.  
<https://doi.org/10.1002/sca.21003>
96. Zahid O.K., Hall A.R. // Helium Ion Microscopy / Ed. Hlawacek G., Götzhäuser A. Springer, 2016. P. 447.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9\\_18](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9_18)
97. Латышев Ю.И., Орлов А.П., Фролов А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. С. 242.  
<https://doi.org/10.7868/S0370274X13160066>
98. Fox D., Zhou Y.B., O'Neill A. et al. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 335702.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/33/335702>
99. Iberi V., Ievlev A.V., Vlasiouk I. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 125302.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/12/125302>
100. Araujo E.N.D., Brant J.C., Archanjo B.S. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 245414.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.245414>
101. Nanda G., Hlawacek G., Goswami S. et al. // Carbon. 2017. V. 119. P. 419e425.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.062>
102. Zhou Y., Maguire P., Jadwiszczak J. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 325302.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/32/325302>
103. Latyshev Yu.I., Orlov A.P., Volkov V.A. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 7578.  
<https://doi.org/10.1038/srep07578>
104. Fox D.S., Zhou Y., Maguire P. et al. // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 5307.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01673>
105. Stanford M.G., Pudasaini P.R., Belianinov A. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 27276.  
<https://doi.org/10.1038/srep27276>
106. Iberi V., Liang L., Ievlev A.V. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 30481.  
<https://doi.org/10.1038/srep30481>
107. Watt F., Breese M.B.H., Bettiol A.A. et al. // Mater. Today. 2007. V. 10. P. 20.  
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70129-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70129-3)
108. Sidorkin V., van Veldhoven E., van der Drift E. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2009. V. 27. P. L18.  
<https://doi.org/10.1116/1.3182742>
109. Li W.-D., Wu W., Stanley Williams R. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2012. V. 30. P. 06F304.  
<https://doi.org/10.1116/1.4758768>
110. Kalhor N., Alkemade P.F.A. // Helium Ion Microscopy / Ed. Hlawacek G., Götzhäuser A. Springer, 2016. P. 395.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9_16)
111. Petrov Y.V., Sharov T.V., Baraban A.P. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 349. P. 90.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.02.054>
112. Petrov Y.V., Grigoryev E.A., Sharov T.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 418. P. 94.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.01.011>
113. Petrov Y.V., Ubyivovk E.V., Baraban A.P. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2064. P. 030012.  
<https://doi.org/10.1063/1.5087674>
114. Petrov Y.V., Grigoryev E.A., Baraban A.P. // Nanotechnology. 2020. V. 31. P. 215301.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6fe3>
115. Kapitonov Yu.V., Shapochkin P. Yu., Petrov Yu.V. et al. // Phys. Status. Solidi. B. 2015. V. 252. P. 1950.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.201451611>
116. Kapitonov Yu.V., Shapochkin P. Yu., Beliaev L. Yu. et al. // Opt. Lett. 2015. V. 41. P. 104.  
<https://doi.org/10.1364/OL.41.000104>
117. Shapochkin P. Yu., Petrov Yu.V., Eliseev S.A. et al. // J. Opt. Soc. Amer. A. 2019. V. 36. P. 1505.  
<https://doi.org/10.1364/JOSAA.36.001505>
118. White A.E., Short K.T., Dynes R.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. P. 1010.  
<https://doi.org/10.1063/1.100652>
119. Cybart S.A., Cho E.Y., Wong T.J. et al. // Nature Nanotechnol. 2015. V. 10. P. 598.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2015.76>

120. *Cho E.Y., Ma M.K., Huynh C. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. P. 252601.  
<https://doi.org/10.1063/1.4922640>
121. *Cybart S.A., Bali R., Hlawacek G. et al. // Helium Ion Microscopy / Ed. Hlawacek G., Götzhäuser A. Springer, 2016. P. 415.*  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9_17)
122. *Kasaei L., Melbourne T., Manichev V. et al. // AIP Adv.* 2018. V. 8. P. 075020.  
<https://doi.org/10.1063/1.5030751>
123. *Fowley C., Diao Z., Faulkner C.C. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. P. 195501.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/19/195501>
124. *Татарский Д.А., Гусев Н.С., Михайловский В.Ю. и др. // ЖТФ.* 2019. Т. 89. С. 1674.  
<https://doi.org/10.21883/JTF.2019.11.48327.135-19>
125. *Sapozhnikov M.V., Vdovichev S.N., Ermolaeva O.L. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 042406.  
<https://doi.org/10.1063/1.4958300>
126. *Sapozhnikov M.V., Petrov Yu.V., Gusev N.S. et al. // Materials.* 2020. V. 13. P. 99.  
<https://doi.org/10.3390/ma13010099>
127. *Samad F., Hlawacek G., Arekapudi S.S.P.K. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 119. P. 022409.  
<https://doi.org/10.1063/5.0049926>
128. *Sapozhnikov M.V., Gusev N.S., Gusev S.A. et al. // Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 054429.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.054429>
129. *Kurian J., Joseph A., Cherifi-Hertel S. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 122. 032402.  
<https://doi.org/10.1063/5.0131188>
130. *Röder F., Hlawacek G., Wintz S. et al. // Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 16786.  
<https://doi.org/10.1038/srep16786>
131. *Nord M., Semisalova A., Kákay A. et al. // Small.* 2019. V. 15. P. 1904738.  
<https://doi.org/10.1002/smll.201904738>
132. *Cansever H., Anwar Md.S., Stienen S. et al. // Sci. Rep.* 2022. V. 12. P. 14809.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-15959-0>
133. *Chen P., van Veldhoven E., Sanford C.A. et al. // Nanotechnology.* 2010. V. 2. 455302.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/45/455302>
134. *Alkemade P.F.A., Miro H. // Appl. Phys. A.* 2014. V. 117. P. 1727.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-014-8763-y>
135. *Shorubalko I., Pillatsch L., Utke I. // Helium Ion Microscopy / Ed. Hlawacek G., Götzhäuser A. Springer, 2016. P. 355.*  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9_15)
136. *Córdoba R., Ibarra A., Mailly D. et al. // Beilstein J. Nanotechnol.* 2020. V. 11. P. 1198.  
<https://doi.org/10.3762/bjnano.11.104>
137. *Joens M.S., Huynh C., Kasuboski J.M. et al. // Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 3514.  
<https://doi.org/10.1038/srep03514>

## МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ НЕСООТВЕТСТВИЕ – НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ЭПИТАКСИЮ НАНОСТРУКТУР

© 2024 г. Д. И. Бажанов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: dima@kintech.ru

Поступила в редакцию 19.02.2023 г.

После доработки 19.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

Напряжения и деформации, возникающие из-за мезоскопического несоответствия на границах раздела, могут оказывать разнообразное влияние на свойства поверхностей и осажденных на них наноструктур. Представлен краткий обзор причин возникновения и последствий мезоскопического несоответствия на металлических поверхностях и показано, как оно влияет на рост, структуру и морфологию тонких пленок и наноструктур на ранних стадиях эпитаксии.

DOI: 10.31857/S0023476124010036, EDN: tfqcrn

### ОГЛАВЛЕНИЕ

#### Введение

1. Методика теоретических расчетов и анализа данных

2. Соответствие результатов теоретических расчетов с экспериментальными измерениями

#### Заключение

### ВВЕДЕНИЕ

Сегодня, после ста лет активных исследований напряжений и деформаций на поверхностях, представление о том, что последние играют решающую роль в определении динамики морфологии и роста как поверхности, так и находящихся на них наноструктур, кажется почти тривиальным. Например, пониженная координация поверхностных атомов, которая может приводить к сокращению межатомных расстояний и реконструкции поверхности, проявляется в еще более явном виде для наноструктур на поверхности, вызывая в них и в подложке сложные и высокоанизотропные поля деформаций.

В настоящее время под обобщающим названием “мезоскопическое несоответствие” (*mesoscopic misfit* или *mismatch*) принято понимать деформации поверхностей и наноструктур на них, вызванные многочисленными эффектами, связанными с конечными размерами системы или принципиальным несовпадением параметров решетки составляющих ее материалов [1]. В [1] попытались объединить результаты и внести некоторый порядок

в современное понимание того, как и когда возникает мезоскопическое несоответствие в наноструктурах на металлических поверхностях и какое оно оказывает воздействие на морфологию, рост, электронные и магнитные свойства системы. С развитием концепции мезоскопического несоответствия сегодня стало очевидным его влияние в масштабах длины от сотен нанометров до нескольких ангстрем. Этот диапазон следует иметь в виду, говоря “мезоскопический”, хотя для большей части обсуждаемых эффектов он может быть сужен до пределов от единиц до десятков нанометров.

Несмотря на то что современное понимание возможных истоков теории мезоскопического несоответствия пока нельзя считать полным, сама идея о том, что напряжения и деформации поверхности играют фундаментальную роль в определении свойств последней, была высказана более века назад в работах Гиббса [2]. В начале XX в., в период интенсивного развития кристаллографии, когда впервые один кристаллический материал был выращен на поверхности другого (процесс, для которого термин “эпитаксия” был введен Руайе [3]), напряжение на границе раздела кристаллических материалов обычно рассматривалось как результат только “естественного несоответствия” (на основе различия постоянных кристаллической решетки двух материалов). Понимание того, что напряжение является мерой избыточности, которую поверхность будет стремиться устранить, чтобы минимизировать свою энергию, потребовало хорошей предсказательной теории, способной достаточно точно учесть влияние напряжения и деформаций на величину поверхностной энергии.

На основании определений напряжения и деформации, данных Гиббсом [2], Херрингом [4], Шаттлюортом [5] и др., было разработано последовательное теоретическое описание для поверхностей, показывающее, что они могут быть сильно анизотропными и неоднородными.

В конце 1920-х гг. Леннард-Джонс и Дент [6] выдвинули три замечательных утверждения:

- физика атомных масштабов может привести к равновесному сокращению длин связей на поверхности кристалла;

- нормальная к поверхности кристалла составляющая результирующего напряжения приводит к сокращению межслоевых расстояний вблизи поверхности;

- поверхность подвергается растягивающему напряжению вследствие несоответствия между равновесными длинами связи на поверхности и в объеме кристалла.

Эти три утверждения оказались исключительно оригинальными для того времени и, вероятно, стали одной из первых попыток атомистического описания поверхностных напряжений и деформаций. В классической работе Полинга на основе квантово-механических соображений [7] был установлен набор более общих правил, относящихся к связям посредством электронных пар и касающихся, в частности, прочности связей в зависимости от природы одноэлектронных собственных функций. Одно общее утверждение, следующее из этих правил, может быть выражено в простой формулировке: чем меньше связей у атома, тем сильнее каждая из них.

В 50-е гг. XX в., когда эксперименты по дифракции электронов с высоким разрешением доказали, что сжатие решеток в мелких металлических кристаллах действительно происходит и зависит от их размера, теоретическое предсказание, выдвинутое Леннардом-Джонсом, Дентом и Полингом, стало преобладающим объяснением такого рода экспериментальных наблюдений. Достоверное экспериментальное определение сжатия решетки также позволило получать значения поверхностного напряжения для различных материалов.

Благодаря появлению в 90-е гг. XX в. локальных зондовых методов (например, сканирующей туннельной микроскопии – СТМ), позволяющих исследовать свойства поверхности в реальном атомном масштабе, стало ясно, что как возникновение мезоскопического несоответствия, так и возможные его последствия не полностью оценены. Было отмечено, что даже атомы легких элементов при адсорбции на поверхность могут вызывать сложные сдвиги окружающих поверхностных атомов. Этот результат указывал на то, что свойства связи на атомном уровне играют ключевую роль в определении локальных сил и, следовательно, морфологии

системы. СТМ-измерения продемонстрировали, что конкуренция между поверхностными и объемными напряжениями (так называемые *деформационные релаксации*) может привести к росту разветвленных островков на начальной стадии эпитаксии меди на поверхности Ni(001) или к эффекту формирования островков правильной формы при высокой температуре [8].

Концепция *мезоскопического несоответствия* строилась и разрабатывалась для устранения недостатков континуальной теории упругости, которая долгое время была фактически основной в описании искажений границ раздела. В классической континуальной теории снятие напряжений описывается на основе “макроскопического”/естественного несоответствия решеток  $m_0$ :

$$m_0 = (a_{ads} - a_s) / a_{ads},$$

где  $a_{ads}$  и  $a_s$  – равновесные длины связи материалов адсорбата и поверхности.

Следовательно, если  $m_0 > 0$  ( $m_0 < 0$ ), несоответствие приводит к сжатию (растяжению) адсорбированной структуры. Однако, если адсорбированная система имеет “мезоскопические” размеры (в несколько сотен атомов или меньше), действительные длины связей в ней сильно отличаются от длин связей в объемах соответствующих кристаллов. Неоднородная в пространстве зависимость длин межатомных связей от масштаба атомных длин приводит к *мезоскопическому несоответствию, которое возникает в структурах конечных размеров, варьируется в субнанометровом масштабе (в зависимости не только от естественного несоответствия, но и от локального окружения конкретных атомов) и часто приводит к сложным трехмерным полям деформаций как в адсорбированной структуре, так и в подложке* [1]. Даже при гетероэпитаксии, считавшейся хорошо изученной в рамках континуальной теории упругости, некоторые эффекты невозможно было понять без рассмотрения несоответствия как существенно локального, мезоскопического свойства системы. Например, если растягивающее напряжение можно ожидать в рамках естественного несоответствия в таких системах, как Fe, Co, Ni и Cu на поверхности W(110) в режиме роста субмонослоя, то по факту сжимающее напряжение было обнаружено экспериментально для таких гетероэпитаксиальных систем [9]. Стало неожиданностью наблюдение внутрислоевых осцилляций параметра решетки, обнаруженных методом дифракции быстрых электронов. При эпитаксии кобальта на поверхности Cu(001) в режиме псевдоморфного роста в растущих монокристаллических слоях кобальта происходило периодическое “поджатие” для полупроводниковых покрытий поверхности [10]. Поэтому одновременно с экспериментальными измерениями проходили теоретические изыскания с целью улучшения макроскопического подхода континуальной



теории упругости для описания первых стадий эпитаксиального роста. Керн и Мюллер выступили за использование так называемого “активного несоответствия” – поправки к естественному несоответствию, учитывающей пониженную координацию атомов на краях наноструктуры [11]. Главная идея заключалась в том, что атомы на краях наноструктуры должны стремиться к релаксации своих позиций, чтобы увеличить энергию своих связей путем максимизации числа ближайших соседей.

## 1. МЕТОДИКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И АНАЛИЗА ДАННЫХ

Основополагающие работы по развитию концепции мезоскопического несоответствия появились лишь в начале 2000-х гг. Первые ключевые расчеты были проведены на основе разработанной уникальной методики, получившей название *квази-первопринципной молекулярной динамики*, с применением усовершенствованных многочастичных потенциалов [12, 13]. Результаты исследований впервые показали:

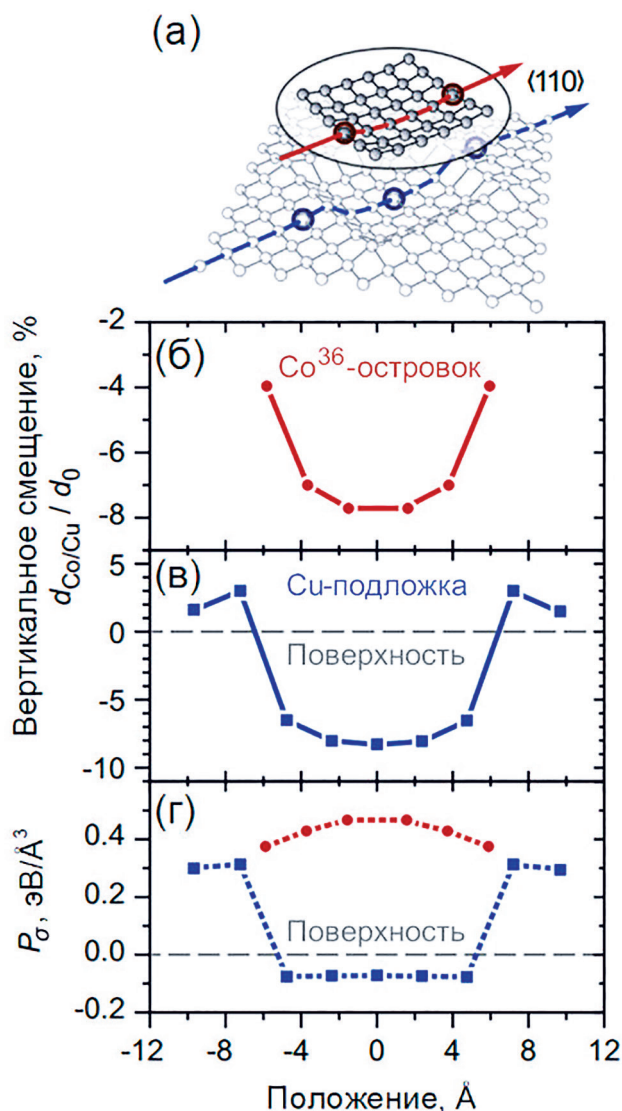
- не только напряжения и деформации в адсорбированной структуре определяют ее форму и механизм роста, но и деформация подложки является механизмом снятия напряжений в ней, оказывая порой решающее воздействие на процесс эпитаксии и его энергетику;

- напряжения и деформации сильно зависят от локального окружения (т.е. от формы и размера адсорбированной наноструктуры);

- мезоскопическое несоответствие не должно являться исключительным свойством гетероэпитаксиальных систем, но должно также существовать в гомоэпитаксиальных системах – утверждение, позднее доказанное экспериментально и обобщившее понятие мезоскопического несоответствия для произвольной системы независимо от ее химического состава.

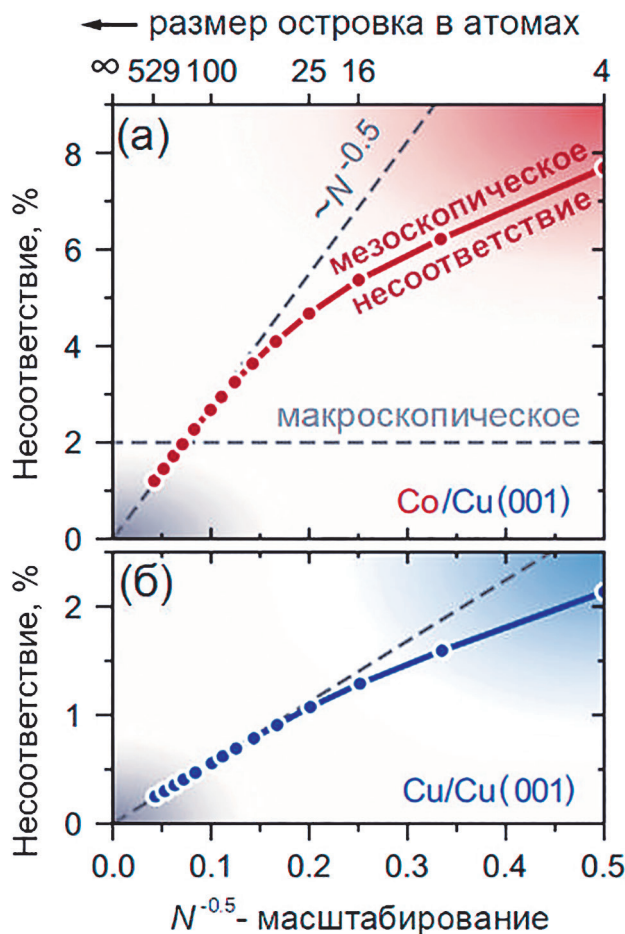
Таким образом, была однозначно установлена первостепенная важность “локального”/“мезоскопического” подхода к несоответствию, в противоположность естественному несоответствию, опирающемуся (в духе континуальной теории упругости) на объемные макроскопические значения.

В качестве иллюстрации мезоскопического несоответствия и деформационных релаксаций в эпитаксиальных наноструктурах на рис. 1 показаны смещения атомов в островке  $\text{Co}^{36}$  и в прилегающем участке подложки вдоль направления поверхности  $\text{Cu}(001)$  [13]. Из рисунка видно, что помимо выраженных внутрислойных релаксаций в системе имеются сильные внеплоскостные смещения. Атомы подложки под островком вдавлены вниз, в то время как по краям островка они приподняты. Среднее относительное



**Рис. 1.** Эскиз системы (квадратный островок  $\text{Co}^{36}$  на поверхности  $\text{Cu}(001)$ ) и трехмерное представление релаксаций (а). Вертикальное смещение атомов кобальта в островке (б) и атомов меди (в) в верхнем слое подложки вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ . Расстояние между слоями  $d_0 = 1.8075 \text{ \AA}$ , постоянная решетки меди  $a_0 = 3.615 \text{ \AA}$ . Гидростатическое напряжение в том же островке и слое подложки (г) [12]. Рисунок адаптирован из [1].

смещение, определяемое из анализа длин связей, в слое подложки под кластером в плоскости поверхности отрицательно, т.е. атомная структура подложки находится под действием напряжения сжатия. Описанные релаксационные эффекты также были установлены в структурах  $\text{Co}$  на  $\text{Cu}(111)$ , где убедительно показали общую применимость концепции мезоскопического несоответствия к различным структурам, сформированным на ранних стадиях эпитаксии тонких пленок.



**Рис. 2.** Эволюция среднего мезоскопического несоответствия  $m = (r_b - r_0)/r_0$  для квадратных островков кобальта (а) и меди (б) как функции размера островка  $N$  (число атомов, растет справа налево);  $r_b$  и  $r_0$  — средние длины связей в островке и объеме кристалла меди соответственно [13]. Рисунок адаптирован из [1].

Кроме того, на основе проведенных расчетов был впервые предоставлен доступ к локальной (атомного уровня) картине напряжений и деформаций, который даже современные экспериментальные методы не могут пока обеспечить в достаточной степени. Так, на рис. 1г показано атомарно разрешенное гидростатическое напряжение  $P_\sigma = \text{Tr}(\sigma_{\alpha\beta})$  в островках  $\text{Co}^{36}$  и в поверхностном слое  $\text{Cu}$  [13]. Как видно из рисунка, атомный слой меди вблизи края островка испытывает сильное растягивающее (положительное) напряжение, в то время как слой подложки под островком испытывает сжимающее (отрицательное) гидростатическое напряжение. Различное растягивающее напряжение наблюдается в центре и на крае кластера, что указывает на необходимость рассматривать несоответствие с мезоскопической, а не с макроскопической точки зрения.

Однако более важным оказалось то, что гомоэпитаксиальные структуры также подвержены закономерностям при деформационных релаксациях, которые во многом схожи со случаем гетероэпитаксии [1]. Этот результат не соответствовал общепринятому представлению о согласованности решеток островка и подложки в рамках классического континуально-упругого подхода к гомоэпитаксии, мотивируя необходимость перехода к более полной мезоскопической картине несоответствия. На рис. 2 представлен пример расчета мезоскопического несоответствия в квадратных островках кобальта и меди моноатомной толщины на поверхности  $\text{Cu}(001)$  в зависимости от их размеров как средней длины связи в таких кластерах с учетом полной релаксации системы [14]. *Мезоскопическое несоответствие при этом определяется как  $m = (r_b - r_0)/r_0$  ( $r_b$  и  $r_0$  — средние длины связей в островке и объеме кристалла  $\text{Cu}$  соответственно). Видно, что между небольшими островками кобальта и медной подложкой (гетероэпитаксиальная система) оно заметно больше, чем макроскопическое  $m_0 = (a_{\text{Co}} - a_{\text{Cu}})/a_{\text{Co}} \approx 0.02$  (где  $a_{\text{Cu}}$  и  $a_{\text{Co}}$  — характерные размеры длин связей в кристаллах меди и кобальта), и отлично от нуля для медных островков (гомоэпитаксиальная система). Это связано с тем, что средняя длина связи в островках меньше, чем в объеме ГЦК-кристалла меди, что полностью противоречит интуитивному представлению с точки зрения континуальной теории упругости. Такое сжатие обусловлено сильным смещением краевых и частично внутренних атомов в результате их релаксации (рис. 1). С ростом размера островков несоответствие масштабируется в соответствии с долей атомов, принадлежащих их краям, и зависимость становится пропорциональной  $N^{-0.5}$  (серые пунктирные линии на рис. 2). Таким образом, мезоскопическое несоответствие не только является сильно зависящим от размеров наноструктуры, но и, как будет показано ниже, само влияет на морфологию и динамику роста эпитаксиальной наноструктуры.*

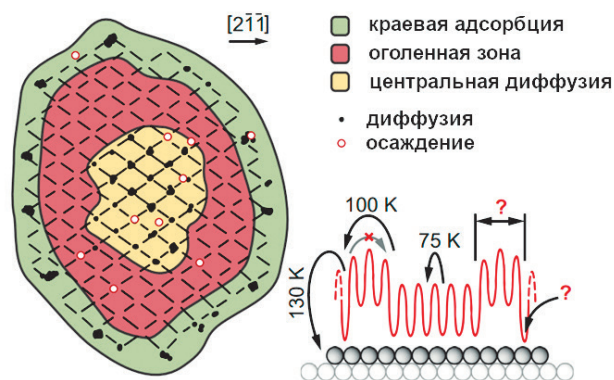
Попытка прямого наблюдения динамики роста адатомов на поверхности островков была впервые предпринята в экспериментах полевой ионной микроскопии Эрлихом и Гольцхаузером [15]. Эти эксперименты продемонстрировали, что движение адатомов на вершинах островков отличается от их движения по ровной поверхности. При диффузии иридия на поверхности  $\text{Ir}(111)$  и платины на поверхности  $\text{Pt}(111)$  была обнаружена “оголенная” зона, разделяющая центральную область и край кластера (рис. 3). Эта загадка впоследствии была разгадана с помощью уникальной методики расчетов на атомном уровне. Расчеты показали, что эффект пустых зон является следствием тонкого баланса между деформационными релаксациями в системе и уменьшением координационного числа на краях кластеров

с образованием невыгодной зоны адсорбции, разделяющей центральную и краевую части островков [1, 16]. В результате отдельным атомам приходится преодолевать энергетический барьер, чтобы переосесть пустую зону и достичь края кластера.

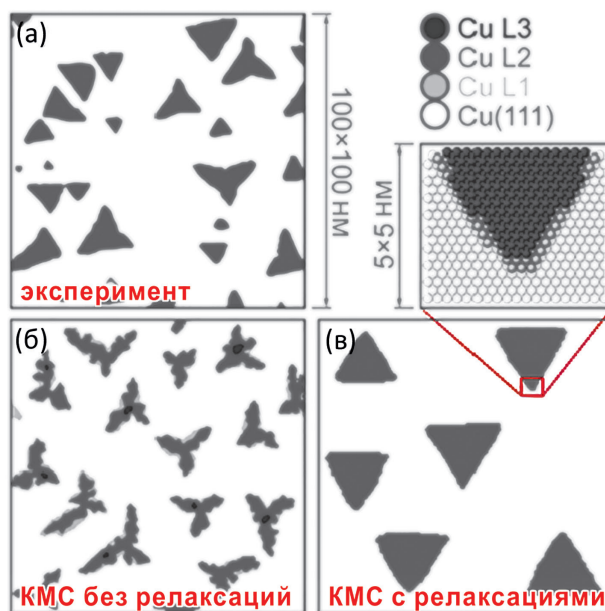
Более детальное исследование влияния напряжений на подвижность отдельных атомов по поверхности деформированных Со-островков на Cu(001) показало, что на данное движение сильное влияние оказывают не только деформационные релаксации на мезоскопическом уровне, но и размер самих островков [14]. Барьеры прыжковой диффузии атомов кобальта на поверхностях небольших Со-островков (16–50 атомов) оказались на ~20% ниже, чем на более крупных островках (100–500 атомов). Мезоскопическое сокращение связей, зависящее от размеров островков, явилось главной причиной изменения диффузионных барьеров на их поверхностях. Более плотная упаковка последних уменьшает “волнистость” энергетического рельефа, что делает движение адсорбированных атомов более свободным. Важным следствием таких изменений может быть прямое воздействие на эпитаксиальный рост. Так, впервые объединив кинетический метод Монте-Карло (КМС) и молекулярно-статическое моделирование в атомном масштабе, удалось обнаружить формирование треугольных двухслойных островков кобальта на поверхности Cu(111) при комнатной температуре, сравнив полученные результаты с экспериментальными наблюдениями [1]. Согласно последним при 290 К кобальт, осажденный в 0.4 монослоя на поверхность Cu(111), образует вполне разделенные треугольные островки правильной формы (рис. 4а). Принимая во внимание все соответствующие процессы атомного уровня, но пренебрегая мезоскопическими релаксациями в системе, КМС-моделирование предсказывает совершенно иную, дендритную структуру островка (рис. 4б), характерную для гораздо более низких температур в эксперименте. Однако, как только в модель вводятся мезоскопические эффекты (рис. 4в), образующиеся формы островков почти идеально соответствуют экспериментальным.

## 2. СООТВЕТСТВИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ИЗМЕРЕНИЯМИ

В последнее десятилетие многочисленные теоретические и экспериментальные исследования были направлены на то, чтобы в деталях понять и увидеть, как именно возникает мезоскопическое несоответствие. На сегодня можно отметить лишь несколько наиболее важных прямых экспериментальных подтверждений мезоскопического несоответствия, которые были достигнуты в последние годы благодаря развитию

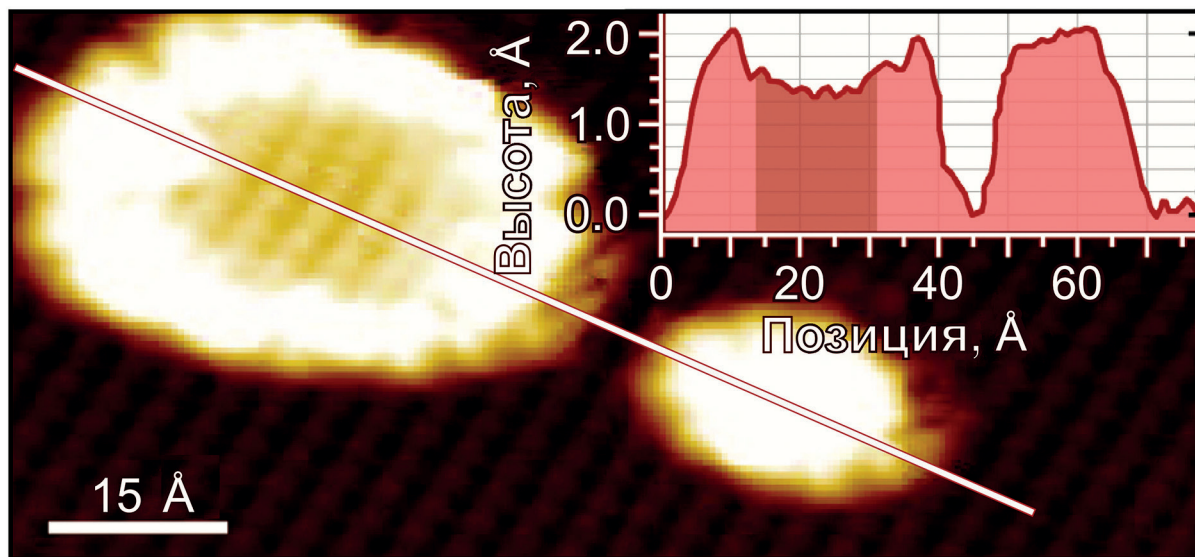


**Рис. 3.** Отображение позиций, занимаемых атомами Pt на кластере Pt(111) из ~145 атомов. Закрашенные метки – положения атомов после диффузии, незакрашенные – атомы после осаждения при ~20 К. При отображении только один атом находится на кластере в каждый определенный момент времени. “Оголенную” зону, отделяющую центральную область от края кластера, могут заселять атомы при осаждении. Схема в правой нижней части демонстрирует адсорбционный потенциал на поверхности островка и температуру, при которой задействованы определенные процессы транспорта [14]. Рисунок адаптирован из [1].



**Рис. 4.** Поверхность Cu(111) с осажденным в 0.4 монослоя кобальтом при 290 К: экспериментальная СТМ-карта (а) и результат КМС-моделирования без деформационных релаксаций (б) и с правильным их учетом (в). Рисунок адаптирован из [1].





**Рис. 5.** СТМ-изображение в режиме постоянного тока ( $8.0 \times 3.6 \text{ нм}^2$ , напряжение смещения 0.2 В,  $I = 100 \text{ пА}$ ) двух Fe-островков ( $\varnothing \approx 20$  и  $35 \text{ Å}$ ) [15]. На вставке показан видимый высотный профиль вдоль линии. Рисунок адаптирован из [1].

экспериментально-технической базы. *Первое* из них основано на комбинации метода дифракции рентгеновских лучей на поверхности и СТМ-измерений [17]. В режиме постоянного тока СТМ-изображение поверхностной атомной структуры (рис. 5), образованной 0.5 монослоя железа на  $\text{O/Fe(001)-p}(1 \times 1)$ , показывает, что размерный эффект играет главную роль в модификации геометрии адсорбции кислорода в этой системе. На большом островке железа диаметром 4 нм видны две области: со структурой окружающей его террасы (во внутренней части); с повышенным контрастом и потерей атомарного разрешения — на “краю” островка (шириной  $\sim 1 \text{ нм}$ ), соответствующая наблюдаемому возвышению на  $0.75 \text{ Å}$  над внутренней частью островка. Высотный профиль вдоль линии показывает, что малый островок и краевая структура большого островка железа имеют одинаковую видимую высоту  $\sim 2 \text{ Å}$  относительно уровня террасы.

В рамках *второго подхода* для подтверждения существования мезоскопических релаксаций были проведены исследования поверхности  $\text{Cu(001)}$  при малом покрытии кобальтом ( $< 1$  монослоя) методом протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) [18]. В результате экспериментального анализа и теоретического расчета преобразования Фурье интерференционной функции спектров EXAFS были получены два замечательных результата. Во-первых, прямое свидетельство сокращения межатомных  $\text{Co-Co}$ -расстояний с  $R_{\text{Co}} = 2.51 \text{ Å}$  в объеме до  $R_{\text{Co}} = 2.45 \pm 0.02 \text{ Å}$  в островке кобальта. Во-вторых, эффективное (среднее) координационное число атомов кобальта в островке уменьшено с  $\bar{N}_{\text{Co}}^* = 6.0$  (для бесконечно

большого островка) до  $\bar{N}_{\text{Co}}^* = 3.2$ . Эти результаты соответствуют теоретическим предсказаниям и могут рассматриваться как прямое доказательство существования структурных релаксаций, вызванных мезоскопическим несоответствием.

Таким образом, мезоскопическое несоответствие оказывает сильное воздействие на структуру поверхности, а также влияет на динамику роста и морфологию эпитаксиальных структур на ней. На протяжении последних лет предметом тщательного изучения были различные способы, которыми несоответствие может оказывать такое влияние. Сокращение длин связей, внутри- и внеплоскостные релаксации на краях, преобразование формы в зависимости от размера структуры — это лишь некоторые из них. Во всех этих проявлениях можно проследить влияние несоответствия в истинно атомном масштабе на такие элементарные процессы, как атомная адсорбция и диффузия. Однако они не являются единственными индикаторами влияния мезоскопического несоответствия на свойства эпитаксиальных наноструктур. В настоящее время установлено, что деформационные релаксации в равной мере оказывают влияние на электронные и магнитные свойства, что проявляется в таких свойствах наноструктур, как локальные магнитные моменты, магнитная анизотропия и электронная структура [19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главное преимущество теоретического подхода к исследованию проблемы мезоскопического



несоответствия состоит в том, что большинство экспериментальных методов способно обнаружить лишь последствия этого несоответствия, в то время как теоретические методы на основе первопринципных и полуэмпирических расчетов способны дать локальную, разрешенную на атомном уровне картину геометрических, электронных и магнитных свойств системы, оставляя мало места для ошибок и неверных интерпретаций.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brovko O.O., Bazhanov D.I., Meyerheim H.L. et al.* // *Surf. Sci. Rep.* 2014. V. 69. P. 159. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.08.001>
2. *Gibbs J.W.* 3rd ed. *The Collected Works J. Willard Gibbs. Thermodynamics.* V. 1. New Haven: Yale University Press, 1957.
3. *Royer L.* // *Bull. Soc. Franç. Minér. Cris.* 1928. V. 51. P. 7.
4. *Herring C.* // *Structure and Properties of Solid Surfaces* / Eds. Gomer R., Smith C.S. Chicago: University of Chicago Press, 1953. 76 p.
5. *Shuttleworth R.* // *Proc. Phys. Soc. A.* 1950. V. 63 (5). P. 444.
6. *Lennard-Jones J.E., Dent B.M.* // *Proc. R. Soc. Lond.* 1928. V. 121 (787). P. 247.
7. *Pauling L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1931. V. 53 (4). P. 1367.
8. *Müller B., Nedelmann L., Fischer B. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80 (12). P. 2642. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2642>
9. *Sander D., Skomski R., Schmidhals C. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77 (12). P. 2566. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.2566>
10. *Fassbender J., May U., Schirmer B. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75 (24). P. 4476. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.4476>
11. *Kern R., Müller P.* // *Surf. Sci.* 1997. V. 392 (1–3). P. 103.
12. *Levanov N., Stepanyuk V., Hergert W. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61 (3). P. 2230. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2230>
13. *Stepanyuk V.S., Bazhanov D.I., Baranov A.N. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62 (23). P. 15398. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.15398>
14. *Stepanyuk V., Bazhanov D., Hergert W. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63 (15). P. 153406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.153406>
15. *Gölzhäuser A., Ehrlich G.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77 (7). P. 1334. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.1334>
16. *Brovko O.O., Negulyaev N.N., Stepanyuk V.S.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82 (15). P. 155452. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.155452>
17. *Feng W., Meyerheim H.L., Mohseni K. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110 (23). P. 235503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.235503>
18. *Meyerheim H.L., Crozier E., Gordon R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85 (12). P. 125405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125405>
19. *Sander D., Phark S.-H., Corbetta M. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2014. V. 26. P. 394008. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/39/394008>

## ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

К 300-летию Санкт-Петербургского  
государственного университетаФОРМИРОВАНИЕ ПОЛЯРНОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ  
В ПЛЕНКАХ  $\text{HfO}_2$  В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОТЖИГА  
И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИМЕСЕЙ© 2024 г. А. В. Бугаев<sup>1,\*</sup>, А. С. Конашук<sup>1</sup>, Е. О. Филатова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет, Петергоф, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: bugaev.sasha99@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 27.06.2023 г.

Методом Ритвельда проведен количественный фазовый анализ активного слоя  $\text{HfO}_2$  в слоистых структурах  $\text{Si-sub.}/\text{SiO}_2/\text{HfO}_2/\text{TiN}$  в зависимости от температуры отжига и сорта легирующей примеси. Дополнительно проведены исследования кристаллической структуры  $\text{HfO}_2$  методом просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружена связь между валентностью примеси и формируемыми в пленке  $\text{HfO}_2$  кристаллическими фазами. Показано, что легирование Al с последующим высокотемпературным отжигом в хорошей степени предотвращает образование тетрагональной фазы (пр. гр.  $P4_2/nmc$ ) в пользу формирования полярной орторомбической фазы (пр. гр.  $Pca2_1$ ). Полученные результаты могут быть применены при синтезе сегнетоэлектрических пленок на основе  $\text{HfO}_2$  для их использования в энергонезависимых системах памяти.

DOI: 10.31857/S0023476124010048, EDN: tczzpg

## ВВЕДЕНИЕ

Все большую популярность в микроэлектронике набирает энергонезависимая память на основе сегнетоэлектрических материалов. Такая память хорошо масштабируема, а также обладает высокой скоростью перезаписи данных. Важнейшей особенностью сегнетоэлектриков является наличие остаточной поляризации ( $P_r$ ) при нулевом электромагнитном воздействии. При этом зависимость  $P_r$  от приложенного внешнего поля не линейна и имеет вид гистерезиса, а значит, при помощи того же внешнего поля может быть обращена. Именно на основе этого явления планируется реализация энергонезависимых систем памяти. Появление сегнетоэлектрических свойств происходит вследствие образования полярных модификаций в кристаллической структуре материала. В отличие от неполярных они являются нецентросимметричными, что влечет за собой появление  $P_r$ .

Одним из наиболее перспективных сегнетоэлектрических материалов наряду с перовскитами является оксид гафния(IV) —  $\text{HfO}_2$ . С момента открытия сегнетоэлектрических свойств  $\text{HfO}_2$  в 2011 г. [1] он рассматривается как основной материал для использования в ячейках энергонезависимой памяти. Кристаллический  $\text{HfO}_2$  может

находиться в нескольких кристаллических модификациях. Наиболее стабильной является моноклинная фаза (пр. гр.  $P2_1/c$ ), которая образуется в изначально аморфном  $\text{HfO}_2$  при комнатной температуре и нормальном давлении. При увеличении температуры и давления в  $\text{HfO}_2$  образуется тетрагональная фаза (пр. гр.  $P4_2/nmc$ ) [2]. Обе кристаллические модификации являются неполярными и, следовательно, не обладают сегнетоэлектрическими свойствами [1]. Однако при создании определенных условий в пленках  $\text{HfO}_2$  в ходе отжига может сформироваться полярная орторомбическая фаза (пр. гр.  $Pca2_1$ ) — метастабильная при нормальных условиях.

Известно, что для формирования орторомбической фазы необходимо в первую очередь образование тетрагональной кристаллической модификации. Элементарные ячейки этих двух сингоний наиболее близки по своей структуре. Различие заключается только в том, что в случае тетрагональной фазы два из трех векторов трансляций равны друг другу, а у орторомбической модификации все три вектора трансляций различны. В моноклинной фазе один из углов между векторами трансляций отличен от  $90^\circ$ , что затрудняет образование орторомбической кристаллической модификации. Поэтому переход из тетрагональной фазы

в орторомбическую более энергетически выгоден, чем из моноклинной в орторомбическую. Длины векторов трансляций могут быть изменены при помощи создания внутреннего напряжения растяжения в пленке. Оно создается путем примесного легирования (в качестве примесей, как правило, выступают Si, Al, Y, Gd, Zr) и высокотемпературного отжига после осаждения электродов за счет разницы в температурных коэффициентах расширения [3]. Электроды (TiN или TaN) необходимо осаждать до отжига на аморфную пленку, чтобы кристаллизация началась уже в их присутствии. Известно, что на стабилизацию орторомбической фазы влияет ионный радиус примесей. В работах, посвященных этой теме, было показано, что с увеличением ионного радиуса растет доля орторомбической фазы в смеси [4, 5]. Однако остается малоизученной связь химических свойств примесей и результирующего кристаллического строения пленок  $\text{HfO}_2$ .

В данной работе изучено кристаллическое строение пленки  $\text{HfO}_2$  в системе Si-sub./ $\text{SiO}_2$ / $\text{HfO}_2$ /TiN. Образцы были отожжены при различных температурах (850 и 1000°C), а также легированы примесями Si и Al. Основным методом исследования был метод рентгеновской дифракции скользящего падения (GIXRD), позволяющий проводить количественный анализ кристаллической структуры материала. Из-за поликристаллической природы пленок такой анализ представляет собой трудоемкую задачу. Дополнительные сложности в проведении анализа обусловлены близким расположением и схожестью пиков тетрагональной и орторомбической фаз. Для расшифровки дифрактограмм был применен метод Ритвельда, позволяющий проводить количественный фазовый анализ многофазных смесей. В качестве дополнительного метода исследования пленок  $\text{HfO}_2$  рассмотрены изображения некоторых из представленных образцов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Основная задача данной работы состояла в изучении влияния высокотемпературного отжига и легирования различными примесями на структурный состав пленок  $\text{HfO}_2$ , а также в определении точного количества каждой из фаз в общей смеси.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Подготовка материалов.** В данной работе анализировали систему Si-sub./ $\text{SiO}_2$ / $\text{HfO}_2$ /TiN. На подложке Si(100) выращен слой  $\text{SiO}_2$  толщиной 7.5 нм, необходимый для предотвращения неконтролируемой диффузии атомов кислорода из пленки  $\text{HfO}_2$  в подложку. На поверхности слоя  $\text{SiO}_2$  методом молекулярного наплавления синтезирован слой  $\text{HfO}_2$  толщиной 9.5 нм из прекурсоров  $\text{HCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 300°C. Для формирования в  $\text{HfO}_2$

внутреннего напряжения растяжения и стабилизации орторомбической фазы в некоторых образцах пленки были легированы примесями Si и Al. В результате получены слои 3.5% Si: $\text{HfO}_2$  и 5.5% Al: $\text{HfO}_2$ . Слой  $\text{HfO}_2$  был покрыт TiN-электродом толщиной 10 нм. TiN-электрод синтезирован методом физического газозафазного осаждения (PVD). С целью предотвращения окисления образцов из атмосферы, а также усиления эффекта напряжения растяжения на поверхность электрода был нанесен поликристаллический Si толщиной 50 нм. После осаждения всех слоев часть образцов отжигали в атмосфере  $\text{N}_2$  при температуре 850°C в течение 60 с и 1000°C в течение 30 с. Перед проведением измерений слой Si удаляли при помощи гидроксида тетраметиламмония –  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  (ТМАН). Исследуемые образцы различались условиями отжига и видом примеси.

**Измерения методами GIXRD и ПЭМ.** GIXRD-исследования проводили на лабораторном дифрактометре Bruker “D8 DISCOVER” ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” Санкт-Петербургского государственного университета. Источником рентгеновского излучения в данном приборе служит рентгеновская трубка с медным анодом ( $\text{CuK}_\alpha = 8040$  эВ). Монохроматизация первичного пучка осуществляется при помощи четырехкристалльного асимметричного монохроматора Ge (022) с симметричным отражением. Сканирование проводили в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$ . Угол падения излучения составлял  $0.4^\circ$ .

ПЭМ-изображения высокого разрешения в режиме дифракционного контраста были получены на аналитическом просвечивающем электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 200 FE междисциплинарного ресурсного центра (МРЦ) “Нанотехнологии” Санкт-Петербургского государственного университета. Данный микроскоп оснащен высокоэффективным автоэмиссионным эмиттером и энергетическим  $\Omega$ -фильтром для выполнения прецизионных измерений в режиме высокого разрешения. Подготовку ламелей для исследований в микроскопе осуществляли на установке FISCHIONE NanoMill (Model 1040) комплекса пробоподготовки.

**Анализ экспериментальных данных методом Ритвельда.** Количественный анализ рентгеновских дифрактограмм был проведен при помощи метода Ритвельда. В основе метода лежит использование интенсивности в каждой отдельно взятой точке дифракционной картины независимо друг от друга, что позволяет описывать профиль дифракционной линии, используя большее число уточняемых параметров, чем при использовании интегральной интенсивности. Подгоночная кривая строится в соответствии с базовым уравнением для уточнения структуры методом Ритвельда [6]:



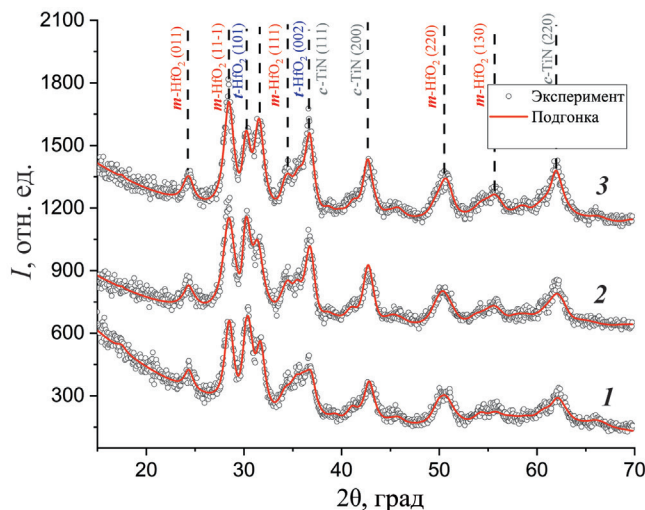


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов: неотожженного (1), отожженного при 850 (2) и 1000°C (3).

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} |F_{hkl}|^2 \times \\ \times F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi},$$

где  $y_{ib}$  – расчетная интенсивность в  $i$ -й точке дифрактограммы,  $s$  – фактор шкалы,  $LP(2\theta_{hkl})$  – фактор Лоренца и поляризации в позиции рефлекса  $hkl$ ,  $M_{hkl}$  – фактор повторяемости плоскости  $hkl$ ,  $F_{prof}$  – профильная функция рефлекса  $hkl$  в точке  $i$ ,  $|F_{hkl}|^2$  – структурный фактор рефлекса  $hkl$ ,  $P_{hkl}$  – текстурный параметр плоскости  $hkl$ ,  $A$  – фактор поглощения,  $y_{bi}$  – интенсивность фона в точке  $i$ .

Для минимизации расхождения между подгоночной кривой и экспериментальными данными применяли метод наименьших квадратов.

Анализ экспериментальных данных методом Ритвельда проводили с использованием программного обеспечения Material Analysis Using Diffraction (MAUD) [7]. Для расчета подгоночной кривой были взяты структурные файлы из банка данных Inorganic Crystalline Structure Database (ICSD): моноклинная фаза ( $P2_1/c$ ) – CCDC № 1624464, тетрагональная фаза ( $P4_2/nmc$ ) – CCDC № 1688863, орторомбическая фаза ( $Pca2_1$ ) – CCDC № 1629043, кубическая фаза TiN ( $Fmm$ ) – CCDC № 1761384. Так как во всех известных банках данных отсутствует структурный файл пр. гр.  $Pca2_1$  для  $HfO_2$ , был использован структурный файл той же пространственной группы для  $ZrO_2$ . Такая замена оправдана фактической идентичностью кристаллических решеток  $Pca2_1$  для  $HfO_2$  и  $ZrO_2$  и схожестью их дифракционных картин. Также в исходных экспериментальных данных были заранее удалены узкие интенсивные пики от

массивной подложки Si для упрощения процесса подгонки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения количественного анализа исследуемых образцов рассмотрены их GIXRD-дифрактограммы. При помощи программного обеспечения MAUD, использующего для дифракционного анализа метод Ритвельда, получены данные о фазовом составе пленок  $HfO_2$ .

Рассмотрим влияние процесса высокотемпературного отжига на стабилизацию орторомбической фазы. На рис. 1 представлены дифрактограммы неотожженного образца и отожженных при 850 и 1000°C (круги), а также рассчитанные при помощи метода Ритвельда кривые, описывающие данные дифрактограммы (сплошные линии). Рассчитанные кривые соответствуют экспериментальным данным с хорошей точностью, ошибка составляет 6.95, 9.31 и 7.80% для неотожженного, отожженного при 850 и 1000°C соответственно. Основным интерес представляют три пика в диапазоне углов 26°–33°. Два пика с угловым положением 28.46° и 31.52° являются рефлексами моноклинной сингонии  $m$ - $HfO_2$  (11) и  $m$ - $HfO_2$  (111) соответственно. Пик между ними, имеющий положение 30.37°, представляет собой сумму рефлексов тетрагональной фазы  $t$ - $HfO_2$  (101), находящейся при угле 30.40°, и орторомбической фазы  $o$ - $HfO_2$  (111) с угловым положением 30.19°. Эти два пика расположены близко друг к другу, что является причиной трудоемкости проведения количественного анализа “вручную”. Анализ методом Ритвельда показал, что в рассматриваемых образцах дифракционный пик при угле 30.37° в большей степени соответствует именно рефлексу  $t$ - $HfO_2$  (101). Из рис. 1 видно, что при температурном отжиге сильно возрастают интенсивности двух пиков, соответствующих моноклинной фазе, по сравнению с пиком тетрагональной фазы. Данный факт является доказательством активного формирования моноклинной сингонии в кристаллической структуре  $HfO_2$  при высокотемпературном отжиге, что отмечалось в [8]. Установлено, что доля моноклинной фазы в образце без отжига составляет 64.23%, в образце, отожженном при температуре 850°C, – 74.46%, а при температуре 1000°C – 85.25%.

Отметим, что помимо пиков, соответствующих  $HfO_2$ , на представленных дифрактограммах присутствуют пики кубического TiN, что учитывалось при анализе образцов. Данные рефлексы наблюдаются при углах 36.67° ( $c$ -TiN (111)), 42.68° ( $c$ -TiN (200)) и 62.06° ( $c$ -TiN (220)). С ростом температуры отжига наблюдается возрастание интенсивности этих пиков, что является следствием как возвращения продиффундировавшего N из TiN в  $HfO_2$  с восстановлением кубической решетки



TiN, так и увеличения общей кристалличности образцов.

На рис. 2 представлены экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов, отожженных при 1000°C без примеси и с примесью Si. Как следует из рис. 2, легирование образца Si совместно с последующим отжигом при температуре 1000°C приводит к резкому возрастанию интенсивности пика  $t\text{-HfO}_2$  (101). При этом пики, соответствующие моноклинной фазе, полностью пропадают, что свидетельствует об ее отсутствии. Учитывая, что ошибка описания экспериментальных данных подгоночной кривой составляет 6.64%, можно с хорошей точностью утверждать, что примесь Si вкупе с высокотемпературным отжигом приводит к активному формированию тетрагональной сингонии. Полученный факт объясняется тем, что четырехвалентный кремний легко заменяет гафний в восьмикратно координированных по кислороду участках, образуя тем самым общую матрицу Hf–Si–O [9]. Количественный анализ показал, что доля тетрагональной фазы в этом образце составляет 93.38%.

Рисунок 3 демонстрирует экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы неотожженных образцов без примеси и с примесью Al, а также образца, легированного примесью Al и отожженного при 850°C. Ошибка описания экспериментальных данных для неотожженного образца, легированного Al, составляет 6.04%, а для отожженного при 850°C образца с примесью Al – 5.60%. Влияние примеси Al на неотожженный образец подобно влиянию Si на отожженный образец. Также пики моноклинной фазы практически полностью исчезают, и наблюдается доминирование тетрагональной сингонии. Но отмечаются и различия, в частности высокотемпературный отжиг при температуре 850°C образца с примесью Al приводит к смещению рефлекса, ранее соответствовавшего тетрагональной фазе, в сторону меньших углов. Данный факт может быть объяснен формированием в кристаллической структуре  $\text{HfO}_2$  полярной орторомбической фазы. Действительно, в ходе анализа данных дифрактограмм выявлено, что, если в неотожженном образце с примесью Al доминирующей является тетрагональная фаза (82.33%), то после высокотемпературного отжига – орторомбическая (54.94%). Как было отмечено ранее, примесь четырехвалентного Si легко встраивается в кристаллическую структуру  $\text{HfO}_2$  и формирует тетрагональную фазу. В отличие от кремния трехвалентный Al имеет тенденцию образовывать отдельные участки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не формируя при этом матрицу Hf–Al–O [10, 11]. Такие участки создают дополнительное напряжение внутри пленки, которое может приводить к формированию орторомбической сингонии. Таким образом, внедрение примеси Al и высокотемпературный отжиг влекут

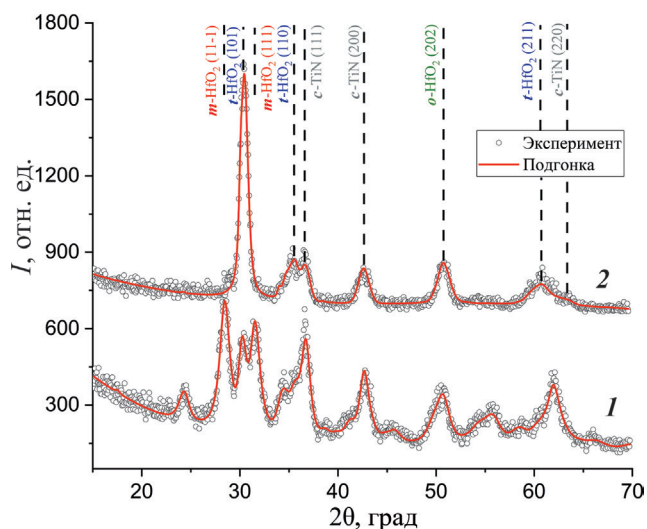


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов: отожженного при 1000°C (1), отожженного при 1000°C с примесью Si (2).

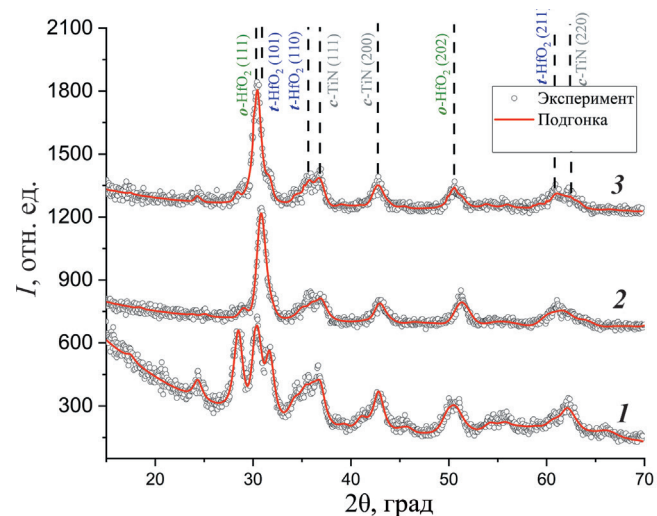


Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов: неотожженного (1), неотожженного с примесью Al (2), отожженного при 850°C с примесью Al (3).

за собой появление сегнетоэлектрической фазы в пленке  $\text{HfO}_2$ . Данные о доле каждой сингонии во всех исследуемых образцах представлены в табл. 1.

На рис. 4 приведены ПЭМ-изображения беспримесного и легированных Si и Al образцов, отожженных при 1000 и 850°C соответственно. Поскольку на представленных изображениях отчетливо видна кристаллическая структура активного слоя, были рассчитаны межплоскостные расстояния в просматриваемых кристаллитах.

Таблица 1. Данные количественного анализа дифрактограмм

| Образец                    | Моноклинная фаза ( $P2_1/c$ ), % | Тетрагональная фаза ( $P4_2/nmc$ ), % | Орторомбическая фаза ( $Pca2_1$ ), % | Ошибка, % |
|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| Беспримесный, неотожженный | 64.23                            | 35.36                                 | 0.41                                 | 6.95      |
| Беспримесный, отжиг 850°C  | 74.46                            | 18.79                                 | 6.75                                 | 9.31      |
| Беспримесный, отжиг 1000°C | 85.25                            | 9.87                                  | 4.89                                 | 7.80      |
| Примесь Si, отжиг 1000°C   | 0.00                             | 93.38                                 | 6.62                                 | 6.64      |
| Примесь Al, неотожженный   | 4.22                             | 82.33                                 | 13.45                                | 6.04      |
| Примесь Al, отжиг 850°C    | 8.72                             | 36.34                                 | 54.94                                | 5.60      |

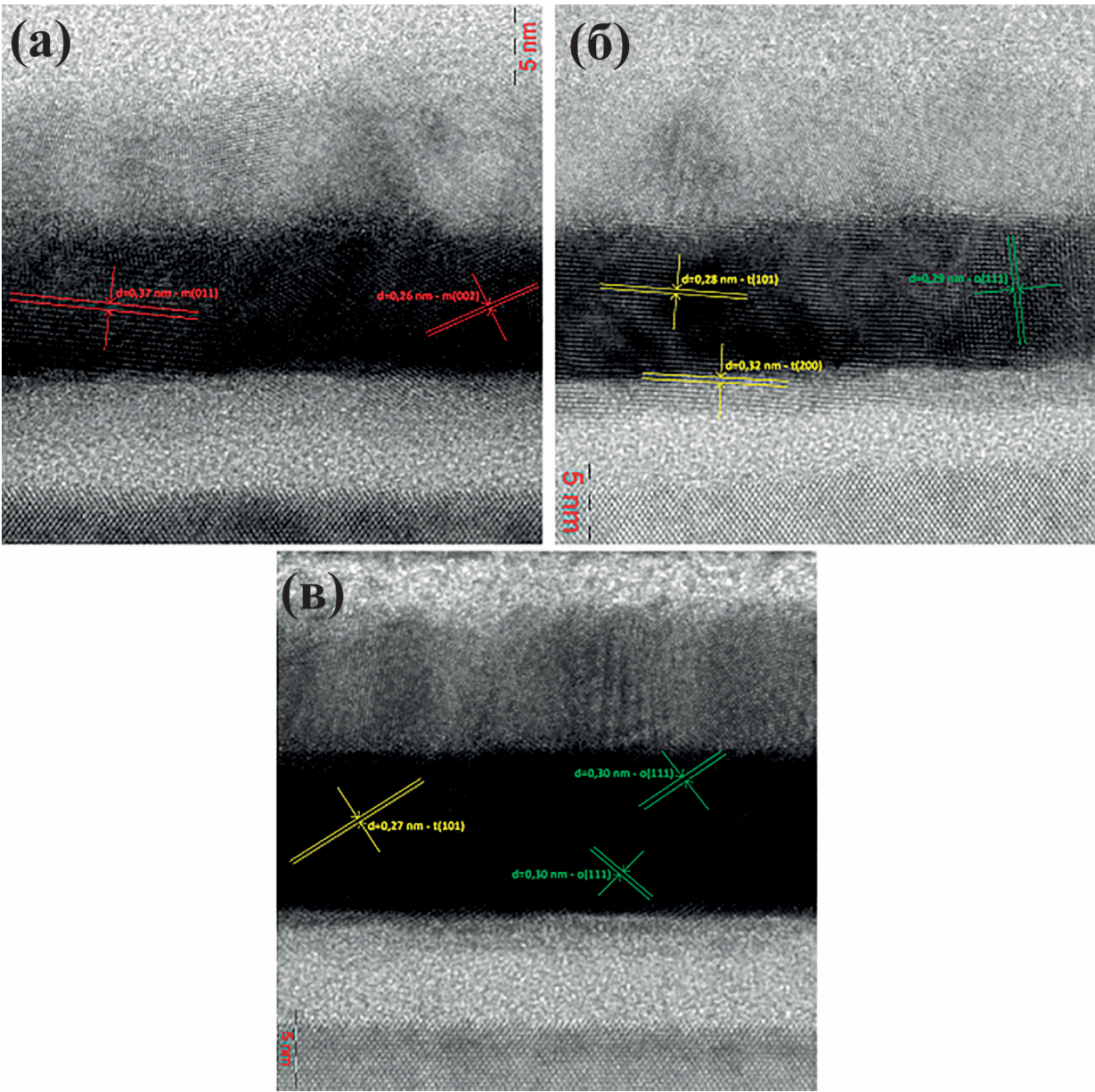


Рис. 4. ПЭМ-изображения образцов: отожженного при 1000°C (а), отожженного при 1000°C с примесью Si (б) и отожженного при 850°C с примесью Al (в).



Сопоставление полученных данных с табличными значениями межплоскостных расстояний для различных ориентаций трех кристаллических фаз  $\text{HfO}_2$  (моноклинной, тетрагональной и орторомбической) показало, что в отожженном беспримесном образце просматривается исключительно моноклинная сингония, а образцы, легированные Si и Al, демонстрируют наличие в своей структуре тетрагональной и орторомбической фаз. При этом, если в образце, легированном Si, доминирующей является тетрагональная кристаллическая модификация, то на изображении образца с примесью Al наблюдается большое количество орторомбической фазы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен количественный дифракционный анализ методом Ритвельда слоистых систем Si-sub./ $\text{SiO}_2$ / $\text{HfO}_2$ /TiN, отожженных при разных температурах, а также легированных примесями Si и Al. Установлено, что примесь четырехвалентного Si легко встраивается в кристаллическую структуру  $\text{HfO}_2$ , образуя тетрагональную фазу. В свою очередь, примесь трехвалентного Al при высокотемпературном отжиге склонна к формированию выделенных участков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , создающих внутреннее напряжение в пленке. Благодаря этому в кристаллической структуре  $\text{HfO}_2$  стабилизируется полярная сегнетоэлектрическая орторомбическая фаза. Полученные результаты подтверждены ПЭМ-изображениями, а также литературными данными.

Работа выполнена при поддержке президента РФ (грант № 075-15-2022-374). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета, “Рентгенодифракционные

методы исследования” и МРЦ по направлению “Нанотехнологии”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Böске T.S., Müller J., Bräuhäus D. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 102903. <https://doi.org/10.1063/1.3634052>
2. Супотин Ю.И., Шаскольская М.П. // Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
3. Mikolajick T., Slesazek S., Mulaosmanovic H. et al. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. P. 100901. <https://doi.org/10.1063/5.0037617>
4. Starschich S., Boettger U. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 333. <https://doi.org/10.1039/C6TC04807B>
5. Park M.H., Schenk T., Fancher C.M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TC01200D>
6. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. // Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие. СПб.: Санкт-Петербургский университет, 2016.
7. <https://luttero.github.io/maud/>
8. Park M.H., Kim H.J., Kim Y.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 242905. <https://doi.org/10.1063/1.4811483>
9. Yang H., Lee H.J., Jo J. et al. // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 14. P. 064012. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.064012>
10. Yang Y., Zhu W., Ma T.P., Stemmer S. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 3772. <https://doi.org/10.1063/1.1652240>
11. Koo J., Lee J., Kim S. et al. // J. Korean Phys. Soc. 2005. V. 47. P. 501.

СТРУКТУРА ДОМЕННЫХ И АНТИФАЗНЫХ ГРАНИЦ  
В  $\kappa$ -ФАЗЕ ОКСИДА ГАЛЛИЯ© 2024 г. О. Ф. Вывенко<sup>1,\*</sup>, А. С. Бондаренко<sup>1</sup>, Е. В. Убийвовк<sup>1</sup>, С. В. Шапенков<sup>1,2</sup>,  
А. И. Печников<sup>2</sup>, В. И. Николаев<sup>2</sup>, С. И. Степанов<sup>2</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: oleg.vyvenko@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Представлены результаты экспериментального исследования реальной структуры тонких пленок  $\kappa$ -фазы оксида галлия. Методами дифракции обратно отраженных электронов в сканирующем электронном микроскопе и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что микро-монокристаллы  $\kappa$ -оксида галлия состоят из совокупности трех типов поворотных доменов орторомбической симметрии, повернутых друг относительно друга на угол  $120^\circ$  вокруг оси роста. Монокристаллические домены характеризуются большой плотностью прямолинейных антифазных границ, формирующих при своем пересечении структуру значительной доли доменных границ.

DOI: 10.31857/S0023476124010057, EDN: tainbq

## ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия оксид галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) благодаря большой запрещенной зоне и некоторым другим параметрам привлек растущий интерес в качестве потенциального кандидата на некоторые классы приборов силовой электроники, УФ-С фотоприемники “слепые” к солнечному излучению, солнечные элементы и датчики с возможностями, выходящими за рамки существующих технологий.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  имеет пять известных полиморфных модификаций, называемых  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -фазами, с различными кристаллическими структурами и физическими свойствами. Подавляющее большинство исследований выполнено для моноклинной  $\beta$ -фазы, которая термодинамически стабильна в широком диапазоне температур вплоть до температуры плавления при  $1800^\circ\text{C}$  и может быть выращена из расплава такими методами, как Чохральского, Степанова и зонной плавки. В последние годы было опубликовано несколько обзоров, обобщающих достижения в области роста, обработки и производительности именно этого полиморфа [1–3].

Существование  $\delta$ -полиморфа сомнительно, и в [4] высказано предположение, что это — нанокристаллическая форма  $\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Другие полиморфы являются метастабильными, превращаются

в  $\beta$ -форму при нагревании и нормальном давлении и не могут быть выращены из расплава. С другой стороны, они могут быть изготовлены с использованием таких методов эпитаксиального роста на ориентированных подложках, как осаждение металлоорганических соединений (MOCVD), хлор-гидридная газовая эпитаксия (HVPE) и т.п.

Метастабильные корундоподобный  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и вторая модификация, считавшаяся первоначально гексагональной и до недавних пор во многих работах обозначенная как  $\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (по последним данным состоит из доменов орторомбической фазы и теперь называется  $\kappa$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), имеют преимущество вследствие более высокой симметрии их кристаллической структуры по сравнению с моноклинной  $\beta$ -фазой. Ниже в тексте употребляются для  $\kappa$ - и  $\epsilon$ -фазы оба обозначения соответственно тому, как они использовались в цитируемых работах.

Более высокая симметрия решеток этих фаз обеспечивает их предпочтение при эпитаксиальном наращивании на сапфире, нитриде галлия, карбиде кремния и других гексагональных и псевдогексагональных подложках. Так, для  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\kappa$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  рассогласование по решетке с сапфиром (0001) составляет 4.7 и 5.6% соответственно по сравнению с 6.12% для  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [2]. Это открывает возможность выращивать пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на



относительно недорогих сапфировых подложках и получать гетероструктуры с III-нитридами и SiC. Вместе с тем  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют схожую с  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ширину запрещенной зоны: 5.0–5.2 [5] и 4.8–4.9 эВ [5] соответственно.

$\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является не только наиболее близким по параметру решетки к сапфиру, но и имеет ту же структуру корунда. Кроме того, эта метастабильная  $\alpha$ -фаза обладает возможностью интеграции технологии прозрачных проводящих оксидов с другими функциональными оксидами корундовой структуры, такими как оксиды Cr, Fe и V. Легирование  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> открывает возможность использования магнитоэлектрических эффектов [2]. Свойства этого полиморфа исследованы подробнее, чем  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Большинство опубликованных работ по обоим метастабильным фазам посвящены нахождению технологических параметров получения образцов и содержат в большинстве своем результаты структурных, в основном рентгено-дифракционных, исследований, подтверждающих только тип полученной фазы. При этом основные структурные данные получены на порошках. Только недавно появилось несколько работ по гетероэпитаксиальным пленкам на различных подложках, ссылки на которые можно найти в [6, 7].

Сообщалось также о выращивании субмикронных тонких пленок  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8] и  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сапфире [9] и 6H-SiC [10]. Несмотря на низкое совершенство тонких слоев метастабильных фаз, уже была продемонстрирована возможность создания функциональных устройств на их основе. Наиболее удачными оказались эксперименты по созданию УФ-С фотодетекторов на  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-слоях ([11], [12] соответственно). Подробный обзор по типам и методам создания таких детекторов на основе различных политипов оксида галлия содержится в [2, 13, 14]. В нескольких работах на пленках  $\alpha$ -фазы анализировался не только фазовый состав, но и были получены изображения с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) прорастающих дислокаций, плотность которых, как правило, значительно превышала  $10^{10}$  см<sup>-2</sup> [7]. В [15] сообщалось, что путем латерального разрастания удалось уменьшить эту плотность в верхней части пленки  $\alpha$ -фазы до уровня  $5 \times 10^6$  см<sup>-2</sup>.

Недавно опубликованы результаты исследования влияния сорта подложек (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaN, SiC,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сапфир) на кристаллическое качество пленок  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16]. Оказалось, что на профилированных подложках сапфира вырастали пленки лучшего совершенства. При определенных режимах на таких подложках вырастали обе  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -фазы [17], причем первая образовывалась на вершинах, а вторая – во впадинах подложки.

$\kappa$ -фаза – единственная среди прочих фаз Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающая большой спонтанной поляризацией

и может быть получена без всякого легирования с достаточно низким удельным сопротивлением. В настоящее время наблюдается бурный прогресс в выращивании и исследованиях свойств этой фазы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В [18] сообщалось о получении ее слоев толщиной 2–3 мкм на подложках GaN (0001), AlN (0001) и  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью HVPE. Недавно удалось вырастить поликристаллические слои  $\kappa$ -фазы толщиной вплоть до 100 мкм [19], результаты исследований их структуры, электрических и люминесцентных свойств опубликованы в [20, 21].

Все полученные к настоящему времени толстые пленки являются микро- или нанополукристаллическими с огромным числом различных протяженных дефектов, плотность и виды которых могут быть определены с помощью ПЭМ. Представленные в литературе ПЭМ-исследования метастабильных фаз выполнены в основном на структурно несовершенных тонких пленках [6, 22, 23].

Кристаллическая структура получаемых гетероэпитаксиальных пленок  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> весьма несовершенна. В [24] на микродифрактограммах (SAED) пленок  $\kappa$ -фазы, выращенных MOCVD, были обнаружены только рефлексы гексагональной фазы. В [22, 25] на слоях, полученных MOCVD, наблюдали наличие неравномерного промежуточного слоя  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на границе оксида галлия с подложкой, переходящего при дальнейшем росте в столбчатый  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Последний имел в продольном сечении нанодоменное строение с доменами орторомбической структуры, срастающимися закономерно с углом вращения в 120°, имитируя тем самым гексагональную решетку  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Более наглядный результат получен методом дифракции обратно отраженных электронов (electron backscatter diffraction, EBSD) на структурах, состоящих из островков микропризм, полученных разрастанием через маску SiO<sub>x</sub> на подложку методом HVPE [26], однако ПЭМ-исследований таких островков проведено не было.

Недавно на подложках с буферным слоем GaN были получены пленки чистой  $\kappa$ -фазы, состоящие из тонких гексагональных призм, которые в зависимости от расположения на подложке образуют сплошной массив либо пространственно изолированы друг от друга [27]. Толщина изолированных призм была достаточно мала для их исследования с помощью ПЭМ. Настоящая работа посвящена ПЭМ-исследованию одиночных микромонокристаллов из таких образцов. В работе приведены впервые полученные новые данные об особенностях структуры доменных и антифазных границ и их взаимодействии.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые образцы получены методом HVPE в реакторе с горячей стенкой с использованием GaCl и кислорода в качестве прекурсоров. Пары

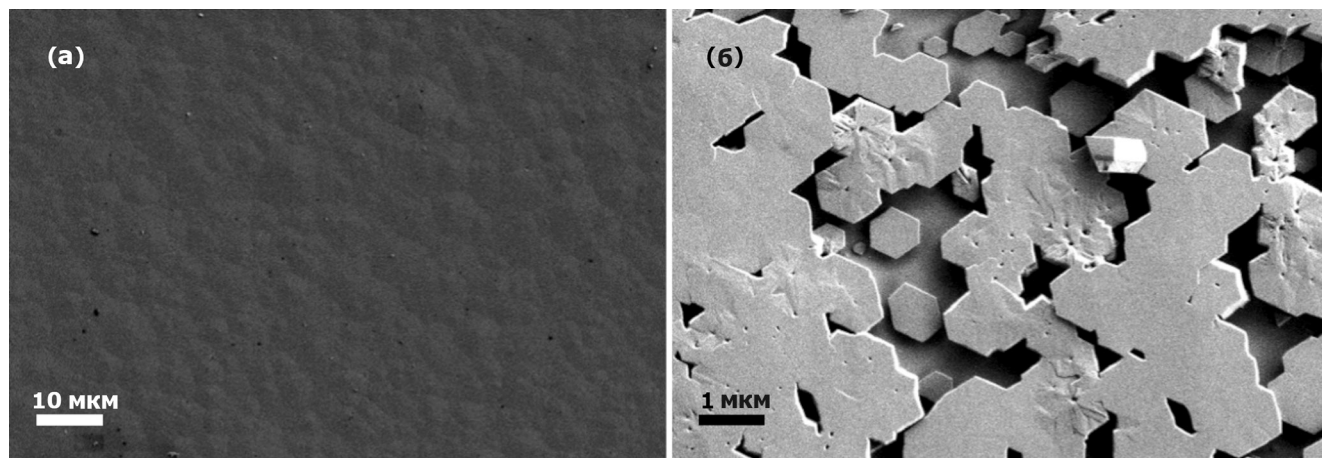


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности пленки оксида галлия в центре (а) и у края подложки (б).

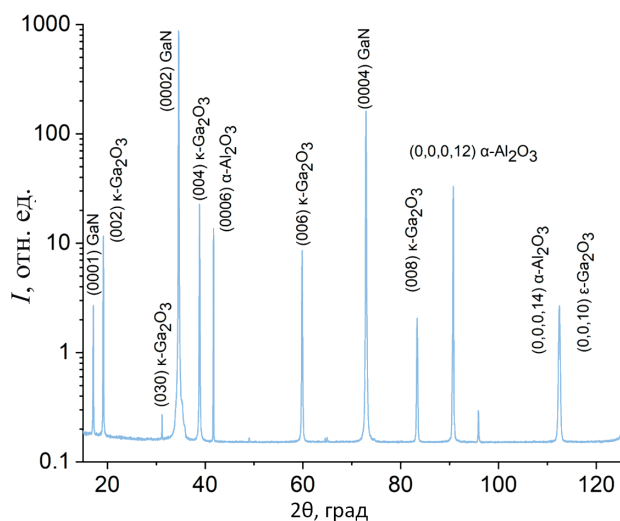


Рис. 2. Рентгенодифракционный спектр с расшифровкой кристаллографических индексов одной из пленок оксида галлия.

GaCl были синтезированы *in situ* в реакторе из металлического галлия (чистота 99.9999%) и газообразного хлористого водорода (чистота 99.999%). Подложками служили гладкие буферные слои GaN, нанесенные также методом MOCVD на сапфировые подложки базисной ориентации. Поток HCl через источник Ga составлял 25 см<sup>3</sup>/мин с потоками кислорода 100, 200 и 300 см<sup>3</sup>/мин для трех серий выращенных слоев. Процесс роста проводился для всех образцов в течение 30 мин при атмосферном давлении и температуре 530°C. Результаты исследования их морфологии, фазового состава и спектров катодolumинесценции приведены в [27]. Каких-либо значимых различий между перечисленными свойствами трех групп образцов обнаружено не было.

$\omega$ -2 $\theta$ -сканы с помощью дифракции рентгеновских лучей были записаны на приборе Bruker D8 Discover с использованием монохроматического CuK $\alpha$ -излучения (1.5406 Å). Исследования структуры проводили методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ), а также ПЭМ высокого разрешения (ВРПЭМ), на микроскопах Carl Zeiss Libra 200FE при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для ПЭМ-исследований были приготовлены ламели планарной ориентации с помощью сфокусированного ионного пучка (ФИП) на двухлучевой рабочей станции Carl Zeiss Auriga.

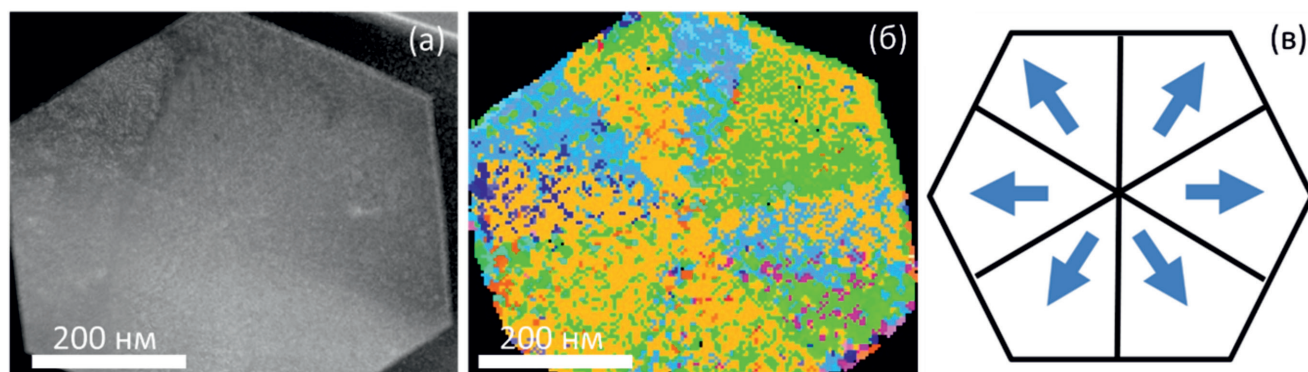
Изображения морфологии поверхности и ориентации доменов пленок получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Merlin (СЭМ) с детекторами вторичных электронов (СЭМ ВЭ) и дифракции обратно отраженных электронов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выращенные пленки оксида галлия независимо от соотношения потоков кислорода и галлия характеризовали неоднородным латеральным распределением по толщине. В центре они образовывали сплошной, довольно гладкий слой средней толщины более 1 мкм с рельефом, отражающим их мультислойное строение, хорошо различимое на СЭМ-изображении (рис. 1а). На краях подложки пленки состояли из одиночных гексагональных призм размером 0.5–3 мкм или их сросшихся агломератов (рис. 1б). Участки пленки последнего типа были выбраны для изготовления ламели и подробных ПЭМ- и EBSD-исследований структурных особенностей одиночных призм.

На рис. 2 представлен рентгенодифракционный спектр одной из полученных пленок с расшифровкой кристаллографических индексов. Он идентифицирует структуру пленки как





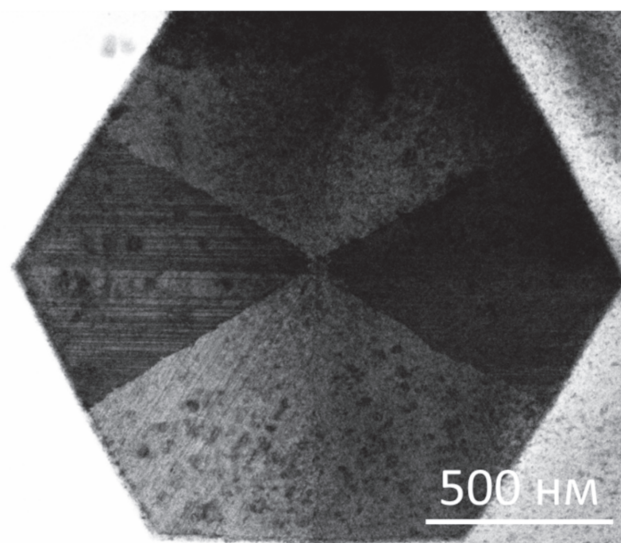
**Рис. 3.** ПЭМ-изображение (а) и ориентационная карта дифракции обратно рассеянных электронов, снятая с шагом пикселей 10 нм (б) одной из одиночных микропризм оксида галлия; схема расположения вращательных доменов в идеальной гексагональной призме (в). Стрелки показывают направление [010] орторомбической структуры.

орторомбическую  $\kappa$ -фазу оксида галлия. Ее пики узкие, их ширина сравнима или даже меньше, чем у буферного слоя нитрида галлия и монокристаллической сапфировой подложки. Этот факт свидетельствует о совпадении атомных плоскостей всех микропризм оксида галлия, параллельных плоскости подложки (0001).

ПЭМ- и EBSD-исследования проведены на ламели толщиной не более 200 нм. При изготовлении ламели подложку почти полностью удаляли, и исследуемая микропризма оставалась закрепленной на некотором оставшемся участке подложки, составлявшем только малую долю площади призмы, что давало возможность детально исследовать структуру последней вплоть до атомарной.

На рис. 3а, 3б представлены результаты исследований одной из таких ламелей. Светлопольное ПЭМ-изображение (рис. 3а), полученное при регистрации центрального пучка электронов, показывает, что исследуемый микрокристалл – сплошная, довольно однородная по толщине и почти правильная гексагональная призма шириной  $\sim 0.6$  мкм.

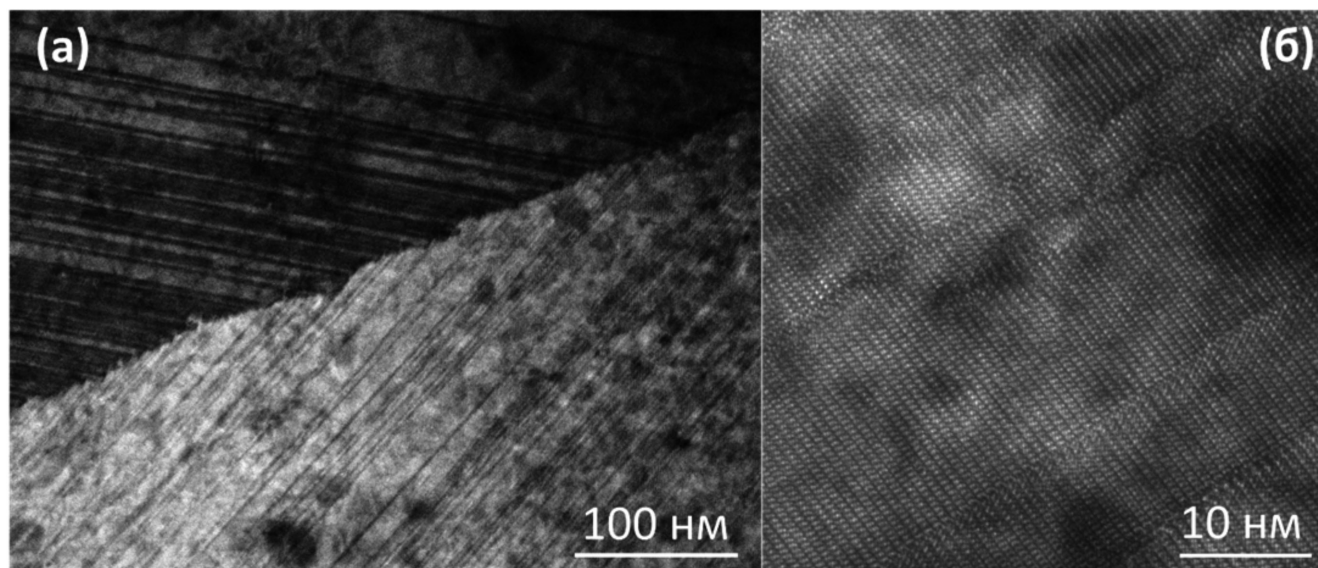
Из анализа ориентационной карты, полученной при регистрации прошедших электронов в СЭМ с помощью обычного детектора EBSD (так называемый метод t-EBSD), создается впечатление, что структура этого объекта состоит из многих поворотных доменов с тремя основными взаимными ориентациями, каждая из которых выделена своим цветом (оранжевый, зеленый, голубой) на карте (рис. 3б). Сравнивая с моделью расположения вращательных доменов в идеальной структуре  $\kappa$ -фазы оксида галлия (рис. 3в), в которой шесть одинаковых доменов трех различающихся ориентаций образуют идеальную гексагональную призму, можно заметить, что в исследуемой микропризме, как и в модели рис. 3в, видны шесть границ между доменами и имеются цветовые контрасты, делящие три из доменов на две части



**Рис. 4.** ПЭМ-изображение тонкой призмы  $\kappa$ -фазы оксида галлия, на котором отчетливо выделяется часть вращательных доменов.

с разными преимущественными направлениями рассеяния электронов. Это наблюдение свидетельствует о том, что помимо границ поворотных доменов в образце присутствуют другие дефекты, приводящие к значительному изменению направлений рассеяния электронов, что должно сказываться и на других функциональных свойствах исследуемого материала.

ПЭМ-изображение (рис. 4) получено при регистрации дифрагированных электронов с помощью высокоуглового кольцевого детектора (HAADF). Из его анализа видно, что форма и ориентация доменов внутри микропризмы хорошо соответствуют модели расположения доменов в идеальной структуре (рис. 3в). Параметры решетки, определенные



**Рис. 5.** ПЭМ-изображение участка образца микропризмы оксида галлия вблизи границы двух сопряженных доменов (а). ВРПЭМ-изображение участка домена с множественными антифазными границами внутри (б).

из микродифракции, не различались между доменами и их значения хорошо совпали с данными для нанокристаллических пленок [22]  $a = 5.00604$  и  $b = 8.6683 \text{ \AA}$ .

Помимо границ доменов на рис. 4 можно распознать линейчатые контрасты, вытянутые от центра к углу призмы и соответствующие одному из направлений [010]. Визуализация таких контрастов при большем увеличении представлена на рис. 5а, а их атомарной структуры — на рис. 5б. Детальный анализ изображения рис. 5а показывает, что линейчатые контрасты могут быть одиночными, двойными или образовывать более сложные скопления. Большинство из них прорастает от поверхности до доменной границы, но некоторая их часть может прерываться и внутри доменов. При этом граница доменов не прямолинейна, преимущественно она имеет форму зигзагов, прямолинейные участки которых поочередно совпадают с направлениями линейчатых контрастов [010] двух соседних доменов и не совпадают ни с одним из направлений идеальной доменной границы [130].

Детальный анализ атомного строения линейчатых контрастов на рис. 5б приводит к выводу, что они образованы смещением упаковки в направлении  $b$  на величину, кратную  $R = b/6 = 0.145 \text{ нм}$ , что согласно [22] характеризует их как антифазные границы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено исследование реальной структуры  $k$ -фазы оксида галлия на монокристаллических образцах. Показано, что

микро-монокристаллы  $k$ -оксида галлия состоят из совокупности трех типов поворотных доменов орторомбической симметрии, повернутых друг относительно друга на угол  $120^\circ$  вокруг оси роста. Монокристаллические домены характеризуются большой плотностью прямолинейных антифазных границ, формирующих при своем пересечении доменные границы. Обнаружено, что доменные границы не являются границами идеального сопряжения, а в значительной степени сформированы из пересечений двух семейств антифазных границ соседних доменов и характеризуются нерегулярным атомным порядком. Это структурное свойство границ доменов должно приводить к наличию большой плотности оборванных связей и, как следствие, к их заметному влиянию на электронные свойства поликристаллических пленок  $k$ -фазы оксида галлия. В частности, этот результат может объяснить отмеченную ранее большую анизотропию электропроводности в таких образцах [28].

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00202, <https://rscf.ru/project/23-23-00202/>). Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению “Нанотехнологии” и ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikolaev V.I., Stepanov S.I., Romanov A.E., Bougrov V.E. Single Crystals of Electronic Materials. Elsevier, 2019. 487 p.



2. *Pearnton S.J., Yang J., Cary P.H. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 5. P. 011301.  
<https://doi.org/10.1063/1.5006941>
3. *Stepanov S.I., Nikolaev V.I., Bougrov V.E. et al.* // Rev. Adv. Mater. 2016. V. 44. P. 63.
4. *Playford H.Y., Hannon A.C., Barney E.R. et al.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 2803.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201203359>
5. *Chang K.-W., Wu J.-J.* // Appl. Phys. A. 2003. V. 76. P. 629.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-002-2016-1>
6. *Yao Y., Okur S., Lyle L.A.M. et al.* // Mater. Res. Lett. 2018. V. 6 P. 268.  
<https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1443978>
7. *Ahmadi E., Oshima Y.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126 P. 160901.  
<https://doi.org/10.1063/1.5123213>
8. *Cuscó R., Domènech-Amador N., Hatakeyama T. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 185706.  
<https://doi.org/10.1063/1.4921060>
9. *Boschi F., Bosi M., Berzina T. et al.* // J. Cryst. Growth. 2016. V. 443. P. 25.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.013>
10. *Xia X., Chen Y., Feng Q. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108 P. 202103.  
<https://doi.org/10.1063/1.4950867>
11. *Chen X., Xu Y., Zhou D. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 36997.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b09812>
12. *Pavesi M., Fabbri F., Boschi F. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 205. P. 502.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.023>
13. *Chen X., Ren F., Gu S., Ye J.* // Photonics Res. 2019. V. 7. P. 381.  
<https://doi.org/10.1364/PRJ.7.000381>
14. *Hou X., Zou Y., Ding M. et al.* // J. Phys. D. 2021. V. 54. P. 043001.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abbb45>
15. *Oshima Y., Kawara K., Shinohe T. et al.* // APL Mater. 2019. V. 7. P. 022503.  
<https://doi.org/10.1063/1.5051058>
16. *Nikolaev V.I., Stepanov S.I., Pechnikov A.I. et al.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. P. 045014.  
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab8b4c>
17. *Shapenkov S., Vyvenko O., Ubyivovk E. et al.* // Phys. Status Solidi A. 2020. V. 217. P. 1900892.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.201900892>
18. *Oshima Y., Villora E.G., Matsushita Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 118 P. 085301.  
<https://doi.org/10.1063/1.4929417>
19. *Степанов С.И., Печников А.И., Щеглов М.П. и др.* // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. С. 35.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.19.53594.19169>
20. *Yakimov E.B., Polyakov A.Y., Nikolaev V.I. et al.* // Nanomater. 2023. V. 13 P. 1214.  
<https://doi.org/10.3390/nano13071214>
21. *Polyakov A.Y., Nikolaev V.I., Pechnikov A.I. et al.* // APL Mater. 2022. V. 10. P. 061102.  
<https://doi.org/10.1063/5.0091653>
22. *Cora I., Mezzadri F., Boschi F. et al.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 1509.  
<https://doi.org/10.1039/C7CE00123A>
23. *Fornari R., Pavesi M., Montedoro V. et al.* // Acta Mater. 2017. V. 140. P. 411.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.062>
24. *Zhuo Y., Chen Z., Tu W. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 420. P. 802.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.241>
25. *Cora I., Fogarassy Zs., Fornari R. et al.* // Acta Mater. 2020. V. 183. P. 216.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.019>
26. *Oshima Y., Kawara K., Oshima T., Shinohe T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2020. V. 59. P. 115501.  
<https://doi.org/10.35848/1347-4065/abbc57>
27. *Shapenkov S., Vyvenko O., Nikolaev V. et al.* // Phys. Status Solidi. B. 2021. V. 259. P. 2100331.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.202100331>
28. *Kneiß M., Splith D., Schlupp P. et al.* // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. P. 084502.  
<https://doi.org/10.1063/5.0056630>

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА [Cu(Salen)] И ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ЕГО АТОМОВ ПО ДАННЫМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО- ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. П. М. Корусенко<sup>1,2,\*</sup>, А. В. Королева<sup>1</sup>, А. А. Верещагин<sup>1</sup>, К. П. Катин<sup>3</sup>,  
О. В. Петрова<sup>1,4</sup>, Д. В. Сивков<sup>1,4</sup>, О. В. Левин<sup>1</sup>, А. С. Виноградов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

<sup>4</sup>Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар, Россия

\*E-mail: p.koruseenko@spbu.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии совместно с расчетами в рамках теории функционала плотности исследовано электронное строение комплекса [Cu(Salen)] и охарактеризовано химическое состояние его атомов. Установлено, что наличие комплексообразующего атома Cu приводит к перераспределению электронной плотности не только на атомах азота и кислорода, входящих в состав координационного центра CuO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, но и на атомах углерода саленового лиганда. Выявлено, что доминирующий вклад в высшую занятую молекулярную орбиталь вносят валентные орбитали атомов координационного центра CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а атомные 3d-орбитали Cu распределены по молекулярным орбиталям в диапазонах энергии связи 2–4 и 6–11 эВ.

DOI: 10.31857/S0023476124010066, EDN: tafvdq

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в числе перспективных систем для применения в качестве катализаторов, электрохромных и электролюминесцентных материалов, материалов со специфическими магнитными свойствами, электродов для электрохимического накопления энергии (в суперконденсаторах, аккумуляторах) рассматривают комплексы переходных металлов с лигандами — тетраденатными (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) основаниями Шиффа, известными как сален (N,N'-бис(салицилальдегид)этилендиамин, H<sub>2</sub>(Salen)), и его производные [1–3]. Их получают путем конденсации двух эквивалентов салицилового альдегида и одного эквивалента этилендиамина [3]. Саленовые лиганды могут легко координироваться с широким спектром ионов переходных металлов в ряде степеней окисления с образованием стабильных координационно-ненасыщенных комплексов металлов [M(Salen)] с M = Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn [1, 3, 4]. Поэтому такие комплексы

находят многочисленные применения, в том числе биологические (антибактериальные, противогрибковые), аналитические и промышленные [5]. Определение взаимосвязи между электрохимическим поведением [M(Salen)] и их электронной структурой очень важно для разработки более эффективных подходов к синтезу и применению данного класса материалов. Поэтому детальное изучение электронной структуры молекул [M(Salen)] является актуальной научной задачей. Электронную структуру металлоорганической молекулы можно наиболее полно охарактеризовать, используя комбинацию современных методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФ ФЭС), рентгеновской абсорбционной спектроскопии (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure — NEXAFS), дополненных расчетами в рамках теории функционала плотности (density functional theory — DFT). Ранее такой подход был

успешно использован для характеристики молекул порфиринов и фталоцианинов металлов (Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) [6, 7] и позволил разделить вклады различных электронных оболочек отдельных атомов в спектры остоной фотоэмиссии, выявить вклады орбиталей атомов лиганда и металла в занятые молекулярные орбитали комплекса, ответственные за фотоэмиссионные полосы в экспериментальных спектрах валентной зоны. Несмотря на важность знания электронной структуры комплексов [M(Salen)], экспериментальные исследования изолированных комплексов и тонких слоев мономерных молекул весьма ограничены. В [8–10] проведены электронографические и масс-спектрометрические исследования насыщенного пара комплексов [M(Salen)] ( $M = \text{Ni, Cu, Zn}$ ), ориентированные на определение состава пара и молекулярной структуры изолированных комплексов. Следует заметить, что известные из литературы данные фотоэмиссионных исследований [M(Salen)] в основном содержат информацию о спектрах остоной ( $M2p$ ,  $O1s$ ,  $N1s$ ,  $Cl1s$ ) фотоэмиссии в порошкообразных образцах, как правило, с невысоким энергетическим разрешением и недостаточно хорошей статистикой [11, 12]. Как следствие, для одних и тех же соединений энергетические положения линий остоной фотоэмиссии часто существенно различаются, что, вероятно, обусловлено различиями в калибровке шкалы энергии связи и недостаточно хорошим стоком заряда с поверхности порошкообразных веществ (зарядкой образца при интенсивном облучении ионизирующим излучением). В [13, 14] проведено систематическое исследование атомно-электронной структуры мономерного комплекса [Ni(Salen)] методами NEXAFS, РФЭС, резонансной фотоэмиссионной спектроскопии на образцах — тонких слоях, полученных *in situ* испарением порошкообразного вещества и осаждением пара на чистую платиновую подложку. Экспериментальное исследование дополнено DFT-расчетами. В результате было установлено, что высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) при энергии связи  $E_{\text{bin}}$  2.9 эВ в валентной зоне комплекса [Ni(Salen)] сформирована в основном  $2p\pi$ -орбиталями атомов углерода фенильных групп и, следовательно, локализована на фенильных кольцах саленового лиганда. В свою очередь, молекулярные орбитали в диапазоне  $E_{\text{bin}} \sim 4\text{--}6$  эВ характеризуются значительными вкладами  $3d$ -орбиталей атома Ni и  $2p$ -орбиталей атомов лиганда (C, O, N). Низшая свободная молекулярная орбиталь, образованная  $2p\pi$ -орбиталями фенильными атомов углерода, также локализована в области саленового лиганда. Незанятые молекулярные орбитали, расположенные энергетически выше низшей орбитали, отражают  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывание между атомом Ni и его ближайшими соседями — атомами кислорода и азота.

Настоящая работа посвящена экспериментально-теоретическому исследованию электронного строения молекулярного комплекса [Cu(Salen)] с целью определения зарядового (химического) состояния атомов лиганда и атома  $3d$ -металла, области локализации атомных  $3d$ -орбиталей Cu в валентной зоне и природы ВЗМО в комплексе. Для этого был выполнен сравнительный анализ измеренных с высоким энергетическим разрешением РФЭС-спектров остоных уровней и УФ ФЭС-спектров валентной зоны для молекулы салена  $\text{H}_2(\text{Salen})$ , не содержащей атом  $3d$ -металла, и молекулярного комплекса [Cu(Salen)]. Результаты эмпирического анализа полученных спектров затем сравнивали с данными DFT-расчетов электронной структуры  $\text{H}_2(\text{Salen})$  и [Cu(Salen)] для определения  $Sl_s$ -вкладов химически различных атомов углерода в спектры остоной фотоэмиссии и идентификации вкладов орбиталей атомов лиганда и атома меди в заполненные молекулярные орбитали, ответственные за основные полосы в РФЭС-спектрах валентной зоны  $\text{H}_2(\text{Salen})$  и [Cu(Salen)].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Молекула  $\text{H}_2(\text{Salen})$ , или саленовый лиганд, была синтезирована по стандартной методике [15] путем конденсации в течение 3 ч салицилового альдегида и 1,2-этилендиамина в этаноле в колбе, снабженной обратным холодильником. После достижения комнатной температуры смесь дополнительно охлаждали в морозильной камере. Затем нерастворимый осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола с получением желтого поликристаллического твердого вещества.

Молекулярный комплекс [Cu(Salen)] был приготовлен в виде порошка по стандартной методике, описанной в [15], путем добавления кристаллогидрата ацетата меди(II) к  $\text{H}_2(\text{Salen})$  в этаноле. Полученный порошок очищали перекристаллизацией из этанола с последующей сушкой в вакуумных условиях (при остаточном давлении  $\sim 10^{-2}$  торр) при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Окончательной процедурой очистки синтезированного порошка была возгонка в условиях вакуума при остаточном давлении  $\sim 10^{-2}$  торр и температуре 563 K.

Образцы  $\text{H}_2(\text{Salen})$  и [Cu(Salen)] для измерений методами РФЭС и УФ ФЭС были приготовлены *in situ* термическим испарением обезвоженного порошка соответствующего вещества из кварцевого тигля и напылением на чистые поликристаллические пластины титана размером  $10 \times 10$  мм в условиях сверхвысокого вакуума (около  $10^{-9}$  мбар). Температура нагрева тигля составляла около 550 K, а время нанесения 360 с, что соответствовало толщине слоя около 5–10 нм. Согласно данным газовой электронографии и масс-спектрометрии паровая фаза над твердым [Cu(Salen)] состоит только



из молекул мономера, образующихся в результате диссоциации димерных молекул в процессе сублимации [9]. Аналогично газовая фаза  $H_2(\text{Salen})$  представляет в основном пар энергетически наиболее стабильного изомера молекулы [16]. Молекулы  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ , осажденные из пара на подложку, взаимодействуют друг с другом посредством ван-дер-ваальсового взаимодействия. Поэтому логично считать, что структура валентной зоны  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  в значительной степени формируется спектром занятых молекулярных орбиталей одного молекулярного комплекса, который таким образом может быть охарактеризован УФ ФЭ-спектром валентной зоны напыленного слоя. Это предположение согласуется с данными об исследовании подложного комплекса фталоцианина меди [6], энергетическая структура которого существенно не изменялась при переходе от изолированной молекулы (молекулы в газовом состоянии) к пленочному образцу.

Измерения методами РФЭС и УФ ФЭС были выполнены с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250 Xi с полусферическим электронным энергоанализатором (Ресурсный центр “Физические методы исследования поверхности” научного парка СПбГУ). Обзорные и остовные ( $\text{Cu}2p$ ,  $\text{O}1s$ ,  $\text{N}1s$ ,  $\text{C}1s$ ) РФЭ-спектры для изучаемых систем были измерены с использованием монохроматического  $\text{AlK}_\alpha$ -излучения ( $h\nu = 1486.6$  эВ) с энергией пропускания анализатора 50 и 10 эВ соответственно. Полное энергетическое разрешение при регистрации остовных спектров составляло 800 мэВ. Ввиду плохого стока заряда с поверхности  $H_2(\text{Salen})$  при записи РФЭ-спектров использовали систему ионно-электронной компенсации заряда. Исследования валентной зоны лиганда салена и комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  проводили с применением излучения He(I)-резонанса ( $h\nu = 21.2$  эВ) при энергии пропускания 1 эВ. При регистрации УФ ФЭ-спектров систему ионно-электронной компенсации заряда не использовали из-за технических ограничений, поэтому спектр плохо проводящего образца  $H_2(\text{Salen})$  оказался более шумным, чем спектр проводящего комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ . Полное энергетическое разрешение при записи УФ ФЭ-спектров составляло ~360 мэВ.

Расчеты атомной и электронной структуры изолированной молекулы  $H_2(\text{Salen})$  и молекулярного комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  были выполнены методом DFT с использованием пакета GAMESS-US и визуализированы с помощью программного обеспечения ChemCraft. На первом этапе были получены равновесные структуры молекулы  $H_2(\text{Salen})$  и комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  с использованием гибридного функционала B3LYP. Брали мультибазис, состоящий из базисных функций 6-311+G\*\* и lan12tz+ для атомов салена и меди соответственно. Во время

оптимизации не применяли ограничения симметрии. Расчет остовных и валентных молекулярных орбиталей был выполнен с помощью функционала CAM-B3LYP, учитывающего дальнедействующие кулоновские корреляции, и полноэлектронного базиса aug-cc-pVTZ, который используется для прецизионных расчетов металлоорганических комплексов [17]. Частичные атомные заряды для  $H_2(\text{Salen})$  и  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  были определены методом Малликена [18] и выражены в единицах элементарного заряда  $|e|$ . Плотности электронных состояний рассчитывали на основе значений энергии молекулярных орбиталей, полученных при помощи DFT. Энергетические уровни остовных и валентных молекулярных орбиталей были уширены с применением функции Гаусса с полной шириной на полувысоте (full width at half maximum – FWHM) 1 эВ. Для анализа плотности электронных состояний были спроектированы на базисные функции отдельных атомов, что позволило определить вклад каждого атома в плотность состояний. Атомы углерода были разбиты на пять групп с близкими химическими состояниями ( $\text{C}1$ ,  $\text{C}2$ ,  $\text{C}3$ ,  $\text{C}4$ ,  $\text{C}5$ ), как это было предложено в [13] (рис. 1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим строение лиганда салена и молекулярного комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ , схематически изображенных на рис. 1. N,N'-бис(салицилальдегид) этилендиамин  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ , или  $H_2(\text{Salen})$ , состоит из двух фенольных (гидроксibenзольных) фрагментов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , соединенных этилендиановым мостиком  $[-\text{N}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H}_2)-\text{N}-]$  [1, 16]. Эта молекула согласно DFT-расчету [16] имеет несколько стабильных изомеров, среди которых энергетически наиболее выгодный – изомер с двумя енольными группами, обладающий осью симметрии  $\text{C}_2$ . В зависимости от окружения атомы углерода можно разделить на пять типов  $\text{C}1-\text{C}5$ . Как видно из рис. 1, соседи атомов  $\text{C}1$  и  $\text{C}4$  – только атомы углерода, а атомов  $\text{C}2$ ,  $\text{C}3$ ,  $\text{C}5$  – в большей степени электроотрицательные атомы азота и кислорода. Поэтому атомы углерода можно разделить на две группы с близкими химическими (зарядовыми) состояниями: группу  $\text{C}_\alpha$  с атомами  $\text{C}1$ ,  $\text{C}4$ , которые непосредственно взаимодействуют только с другими атомами углерода, и группу  $\text{C}_\beta$ , включающую в себя атомы  $\text{C}2$ ,  $\text{C}3$  и  $\text{C}5$ , которые кроме атомов углерода связаны с атомами O и N.

Молекулярный комплекс N, N'-этиленбис(салицилальдимината) меди(II),  $\text{CuO}_2\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ , или  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ , состоит из центрального комплексобразующего катиона меди  $\text{Cu}^{2+}$ , который координирует два атома кислорода и два атома азота саленового лиганда, образуя координационный центр  $\text{CuN}_2\text{O}_2$  с точечной группой симметрии  $\text{C}_{2v}$ . Согласно данным газовой электронографии [9]

**Таблица 1.** Химический состав и стехиометрия приготовленных *in situ* слоев  $H_2(\text{Salen})$  и  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  по данным РФЭС

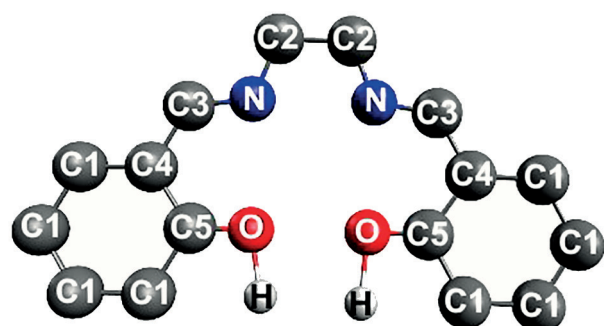
| Образец                     | Концентрация, ат. % |      |       |      | Стехиометрия               |
|-----------------------------|---------------------|------|-------|------|----------------------------|
|                             | C                   | N    | O     | Cu   |                            |
| $H_2(\text{Salen})$         | 81.09               | 9.69 | 9.22  |      | $C_{16.7}N_{2.0}O_{1.9}$   |
| $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ | 75.67               | 9.46 | 10.01 | 4.86 | $CuO_{2.1}N_{1.9}C_{15.6}$ |

межатомные расстояния  $R(\text{Cu}-\text{O}) = 1.921 \text{ \AA}$  и  $R(\text{Cu}-\text{N}) = 1.927 \text{ \AA}$  достаточно близки друг к другу, что указывает на практически плоско-квадратное строение координационного центра аналогично комплексу  $[\text{Ni}(\text{Salen})]$  [10].

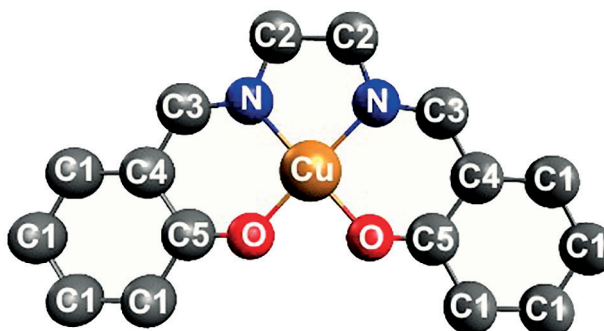
Проведенный детальный анализ обзорных РФЭ-спектров (не представлены) показал, что приготовленные для исследования образцы были высокой чистоты (не содержали посторонних примесей) и обладали стехиометрией, близкой к стехиометрии соответствующих им соединений  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  и  $CuO_2N_2C_{16}H_{14}$  (табл. 1).

Рассмотрим спектры основной ( $Cu2p$ ,  $O1s$ ,  $N1s$ ,  $C1s$ ) фотоэмиссии для определения химического (зарядового) состояния отдельных атомов в изучаемых системах и начнем с подробного рассмотрения РФЭ  $C1s$ -спектров и соответствующих им теоретических кривых (рис. 2, табл. 2). Как видно из рис. 2, экспериментальный РФЭ  $C1s$ -спектр молекулы  $H_2(\text{Salen})$  состоит из двух линий (низкоэнергетическая  $C_\alpha$  и высокоэнергетическая  $C_\beta$ ) с максимумами при энергии связи 284.8 и 286.2 эВ соответственно. Энергетическое положение линии  $C_\alpha$  хорошо согласуется с энергией связи атомов углерода в молекуле фенола ( $C_6H_5OH$ ), которые не связаны с кислородом (284.5 эВ [19]), тогда как положение линии  $C_\beta$  хорошо коррелирует с энергией связи атомов углерода, связанных с атомами кислорода в молекуле фенола (286.1 эВ) [19] и азота в этилендиамина ( $C_2H_4(NH_2)_2$ ) (286.0 эВ) [20] соответственно. Такое хорошее согласие значений энергии связи  $C1s$ -электронов в  $H_2(\text{Salen})$  с литературными данными для фенольного и этилендиаминового фрагментов молекулы  $H_2(\text{Salen})$  указывает на корректность разделения атомов углерода на две группы с близкими химическими состояниями.

В РФЭ  $C1s$ -спектре  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  также наблюдаются две отдельные линии  $C_\alpha$  и  $C_\beta$ , расположенные на большем энергетическом расстоянии  $\Delta = 1.6 \text{ эВ}$  друг от друга, чем в случае спектра  $H_2(\text{Salen})$  с  $\Delta = 1.4 \text{ эВ}$ . Следует отметить, что отношения полной интенсивности высокоэнергетической компоненты ( $C_\beta$ ) к интенсивности низкоэнергетической ( $C_\alpha$ ) составляют 1.15:2 и 1.03:2 для  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  и  $H_2(\text{Salen})$  соответственно. В первом



**$H_2(\text{Salen})$**



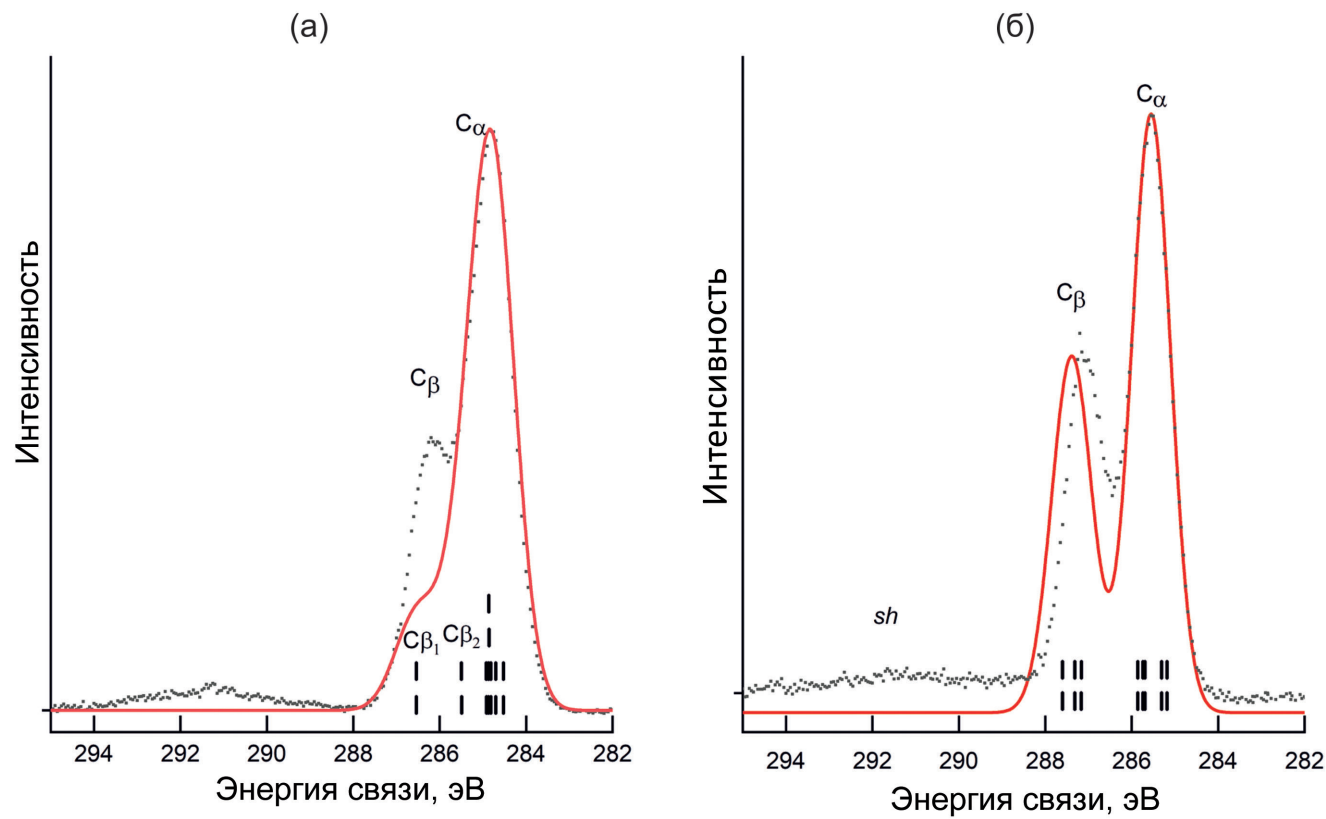
**$[\text{Cu}(\text{Salen})]$**

**Рис. 1.** Схематическое изображение молекулы салена  $H_2(\text{Salen})$  и комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ . Атомы углерода с близкими химическими состояниями объединены в две группы  $C_1$ ,  $C_4$  ( $C_\alpha$ ) и  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_5$  ( $C_\beta$ ).

случае полученное отношение оказывается достаточно близким к отношению числа  $C_\beta$  атомов углерода (шесть атомов) к числу  $C_\alpha$  атомов (10 атомов) в комплексе  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  (1.2:2). В случае  $H_2(\text{Salen})$  это отношение (1.03:2) меньше величины, ожидаемой из отношения чисел атомов  $C_\beta$  и  $C_\alpha$  углерода.

При сравнении экспериментальных РФЭ  $C1s$ -спектров наблюдается также высокоэнергетический сдвиг линий  $C_\alpha$  (+0.7 эВ) и  $C_\beta$  (+1.0 эВ) при переходе от  $H_2(\text{Salen})$  к  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ . Эти сдвиги обусловлены химическим связыванием  $3d$ -атома меди с атомами саленового лиганда и, как результат, перераспределением электронной плотности между атомами металла и лиганда, что приводит к химическим сдвигам энергии связи  $C1s$ -электронов всех атомов лиганда и  $2p$ -электронов атома металла (подробное обсуждение ниже).

Сравним экспериментальные РФЭ  $C1s$ -спектры со спектрами, рассчитанными методом DFT (рис. 2). Положения рассчитанных значений энергии связи  $C1s$ -уровней атомов углерода каждого типа  $C_\alpha$  ( $C_1$ ,  $C_4$ ) и  $C_\beta$  ( $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_5$ ) обозначены



**Рис. 2.** Экспериментальные РФЭ C1s-спектры (точки) и теоретические спектры (сплошные кривые), построенные на основе данных DFT-расчета для молекулы салена H<sub>2</sub>(Salen) (а) и комплекса [Cu(Salen)] (б). Вертикальными столбиками обозначены положения рассчитанных значений энергии связи C1s-уровней атомов углерода каждого типа – C<sub>α</sub> (C1, C4) и C<sub>β</sub> (C2, C3, C5).

**Таблица 2.** Энергетические положения 1s-линий атомов C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub>, N, O и 2p<sub>3/2</sub>-линии атома Cu в фотоэлектронных спектрах молекулы H<sub>2</sub>(Salen) и комплекса [Cu(Salen)]

| Образец                | Положение максимума линии РФЭС, эВ |       |                              |                                                      |              |              |                              |
|------------------------|------------------------------------|-------|------------------------------|------------------------------------------------------|--------------|--------------|------------------------------|
|                        | C1s                                |       |                              |                                                      | N1s<br>эксп. | O1s<br>эксп. | Cu2p <sub>3/2</sub><br>эксп. |
|                        | C1, C4 (C <sub>α</sub> )           |       | C2, C3, C5 (C <sub>β</sub> ) |                                                      |              |              |                              |
|                        | Эксп.                              | Теор. | Эксп.                        | Теор.                                                |              |              |                              |
| H <sub>2</sub> (Salen) | 284.8                              | 284.8 | 286.1                        | 286.5 (C <sub>β1</sub> )<br>285.5 (C <sub>β2</sub> ) | 398.6        | 532.4        |                              |
| [Cu(Salen)]            | 285.5                              | 285.5 | 287.1                        | 287.4                                                | 400.1        | 531.9        | 935.5                        |

вертикальными полосками и уширены с применением функции Гаусса с FWHM = 1 эВ. Для облегчения сравнения теоретические спектры были нормированы на интенсивность полосы C<sub>α</sub> и сдвинуты в высокоэнергетическую сторону на 5.64 эВ (для H<sub>2</sub>(Salen)) и 6.7 эВ (для [Cu(Salen)]) до полного совпадения с соответствующими полосами в экспериментальных спектрах. Видно (рис. 2),

что форма теоретических кривых достаточно хорошо описывает экспериментальные спектры. Вместе с тем в случае теоретических кривых отчетливо виден сдвиг C<sub>β</sub>-линии в область более высоких E<sub>bin</sub> по сравнению с экспериментом (табл. 2). Полагаем, что этот результат – следствие ряда упрощений при расчетах, в частности пренебрежения двухэлектронными процессами фотоионизации



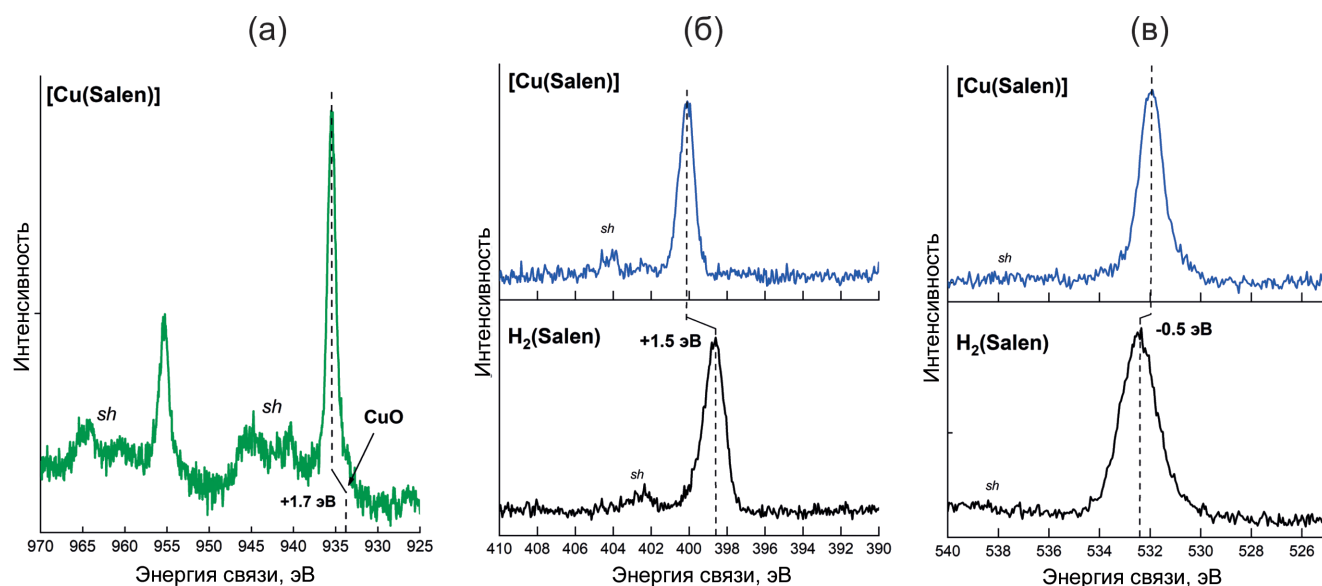


Рис. 3. Фотоэлектронные Cu2p (а), N1s (б), O1s (в) спектры молекулы H<sub>2</sub>(Salen) и комплекса [Cu(Salen)].

Таблица 3. Усредненные заряды Малликена  $q$  (в единицах элементарного заряда  $|e|$ ) и энергии связи  $E_{\text{bin}}$  для C1s-электронов в двух группах атомов углерода в молекуле H<sub>2</sub>(Salen) и комплексе [Cu(Salen)]

| Образец                |                       | C1, C4 (C <sub>α</sub> ) | C2, C3, C5 (C <sub>β</sub> ) | N     | O     | Cu   |
|------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------------|-------|-------|------|
| H <sub>2</sub> (Salen) | $q$                   | -0.75                    | -0.29                        | -1.32 | -1.06 |      |
|                        | $E_{\text{bin}}$ , эВ | 284.8                    | 286.5                        |       |       |      |
| [Cu(Salen)]            | $q$                   | -1.49                    | -0.76                        | -0.60 | -1.69 | 0.76 |
|                        | $E_{\text{bin}}$ , эВ | 285.5                    | 287.4                        |       |       |      |

C1s-оболочки, приводящими к возникновению спутников встряски (*shake-up*), которые отчетливо наблюдаются в виде малоинтенсивной широкой полосы *sh* в экспериментальных РФЭ C1s-спектрах.

Надо заметить, что интенсивность линии C<sub>β</sub> в рассчитанном C1s-спектре H<sub>2</sub>(Salen) существенно меньше, нежели в экспериментальном. Принимая во внимание результаты DFT-расчета (значения энергии вычисленных C1s-уровней, обозначенные вертикальными полосками на рис. 2), можно предположить, что уменьшение интенсивности C<sub>β</sub>-линии в спектре H<sub>2</sub>(Salen) обусловлено вкладом только четырех из шести атомов углерода в суммарную интенсивность C<sub>β</sub>-линии по сравнению с [Cu(Salen)] и различными энергетическими положениями C1s-уровней отдельных атомов углерода в группе C<sub>β</sub>, что позволяет разделить атомы C<sub>β</sub> в H<sub>2</sub>(Salen) на две подгруппы C<sub>β1</sub> (286.5 эВ) и C<sub>β2</sub> (285.5 эВ). Согласно [21, 22] C<sub>β1</sub> и C<sub>β2</sub> наиболее вероятно отвечают атомам углерода C5 и C2, которые

можно отнести к углероду во фрагментах —C—O—H и —C—N—H соответственно. Два атома углерода C3 в составе группы атомов C<sub>β</sub> в комплексе в молекуле находятся, по-видимому, в зарядовом состоянии, близком к состоянию атомов C1, C4, и потому вносят дополнительный вклад в суммарную интенсивность C<sub>α</sub>-линии. Таким образом, меньшие энергетические расстояния  $\Delta$  между линиями C<sub>β</sub> и C<sub>α</sub> и отношения их интенсивностей в молекуле в сравнении с комплексом можно связать с разделением группы C<sub>β</sub> атомов углерода на две подгруппы C<sub>β1</sub> и C<sub>β2</sub> из-за их несколько различных зарядовых состояний, а также возможным вкладом фотоэлектронного 1s-сигнала атомов углерода C3 в C<sub>α</sub>-линию в спектре молекулы, т.е. при отсутствии координирующего атома меди.

В дополнение к сказанному выше следует заметить, что усредненные малликеновские заряды атомов (табл. 3) в целом демонстрируют неравномерный рост абсолютной величины заряда атомов C<sub>α</sub> и C<sub>β</sub> углерода в комплексе по сравнению

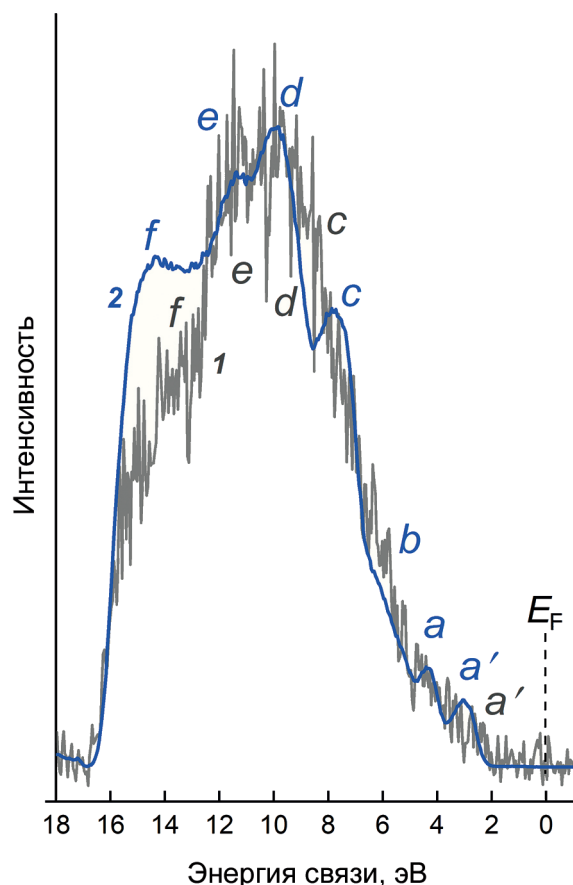


Рис. 4. УФ ФЭ-спектры валентной зоны молекулы  $H_2(Salen)$  (1) и комплекса  $[Cu(Salen)]$  (2), измеренные при  $h\nu = 21.2$  эВ. Спектры нормированы на интенсивности полос  $d-e$ .

с молекулой, что также может приводить к увеличению энергетического расстояния  $\Delta$  в  $Cl_{1s}$ -спектре комплекса. Итак, несмотря на некоторые расхождения, экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о примерно одинаковом изменении химического (зарядового) состояния атомов углерода в саленовом лиганде при переходе от молекулы  $H_2(Salen)$  к комплексу  $[Cu(Salen)]$ .

Перейдем к рассмотрению РФЭ  $Cu_{2p}$ -спектра комплекса (рис. 3а). Этот спектр состоит из двух спин-дублетных компонент  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$ , расположенных при энергии связи 935.5 и 955.3 эВ соответственно. Кроме этих основных линий в спектре на расстоянии около 6–10 эВ наблюдаются высокоэнергетические сателлитные полосы. Такие полосы могут возникать в процессе  $Cu_{2p}$ -фотоионизации в результате одновременного встряхивания (*shake-up*) электронной подсистемы атома. Этот многоэлектронный процесс часто приводит к возбуждению валентного электрона и переходу с ВЗМО, локализованных на атоме металла, на

нижние вакантные молекулярные орбитали, расположенные на лиганде. Другими словами, процесс  $Cu_{2p}$ -фотоионизации сопровождается переносом заряда от атома металла к атомам саленового лиганда [23, 24]. Такие сателлитные пики наблюдаются в РФЭ-спектрах систем с открытой электронной  $3d$ -оболочкой в основном состоянии, например в случае спектров меди, железа, марганца с различными лигандами [23–25]. Наиболее интенсивная  $Cu_{2p_{3/2}}$ -компонента в спектре  $[Cu(Salen)]$  располагается при энергии примерно на 1.7 эВ больше, чем в спектре соединения  $CuO$  (933.8 эВ) [23]. Этот высокоэнергетический сдвиг электронного уровня  $Cu_{2p_{3/2}}$  отражает увеличение положительного эффективного заряда на атоме меди в  $[Cu(Salen)]$  по сравнению с  $CuO$  за счет участия  $3d$ -электронов атома меди в  $[Cu(Salen)]$  в  $\pi$ -связывании с атомами саленового лиганда (кислорода и азота), которое сопровождается переносом  $3d$ -электронной плотности на лиганд (обратное  $\pi$ -донирование) [26].

РФЭ  $N_{1s}$ - и  $O_{1s}$ -спектры молекулы и комплекса представлены на рис. 3б и 3в. Видно, что спектры обоих соединений содержат одну единственную симметричную линию, что указывает на близкие химические (зарядовые) состояния каждого из двух атомов азота и кислорода соответственно. Из рис. 3б и данных табл. 2 видно, что при переходе от  $H_2(Salen)$  к  $[Cu(Salen)]$  наблюдается положительный энергетический сдвиг +1.5 эВ для  $N_{1s}$ -линии, что свидетельствует об уменьшении заряда на атомах N в комплексе. Линия  $O_{1s}$  в спектре  $[Cu(Salen)]$  сдвигается на –0.5 эВ, т.е. в противоположную сторону относительно положения в спектре  $H_2(Salen)$ . Таким образом, в случае комплекса  $[Cu(Salen)]$ , для которого характерна координационная связь между атомами меди и лиганда (азота и кислорода), в сравнении с  $H_2(Salen)$  наблюдается сильное перераспределение электронной плотности не только в пределах атомов координационного центра  $CuO_2N_2$ , но и атомов углерода лиганда. Важную роль в этом процессе играет, по-видимому, наличие делокализованной  $\pi$ -системы атомов углерода. В результате электронная плотность на атомах N и C уменьшается, а на атомах O, наоборот, возрастает, что и проявляется в разных направлениях энергетических сдвигов  $N_{1s}$ ,  $Cl_{1s}$ - и  $O_{1s}$ -линий. Этот результат согласуется с величинами рассчитанных малликовских зарядов (табл. 3). Следует также отметить, что в  $N_{1s}$ - и  $O_{1s}$ - спектрах обоих соединений наблюдаются высокоэнергетические сателлиты на расстояниях 4.0 и 5.8 эВ относительно основных линий. Аналогичные сателлитные полосы присутствовали в РФЭ  $Cl_{1s}$ - и  $Cu_{2p}$ -спектрах  $[Cu(Salen)]$  (рис. 2, 3в). Наличие сателлитов во всех спектрах основной фотоэмиссии атомов лиганда и комплексообразующего атома Cu комплекса  $[Cu(Salen)]$  можно рассматривать как

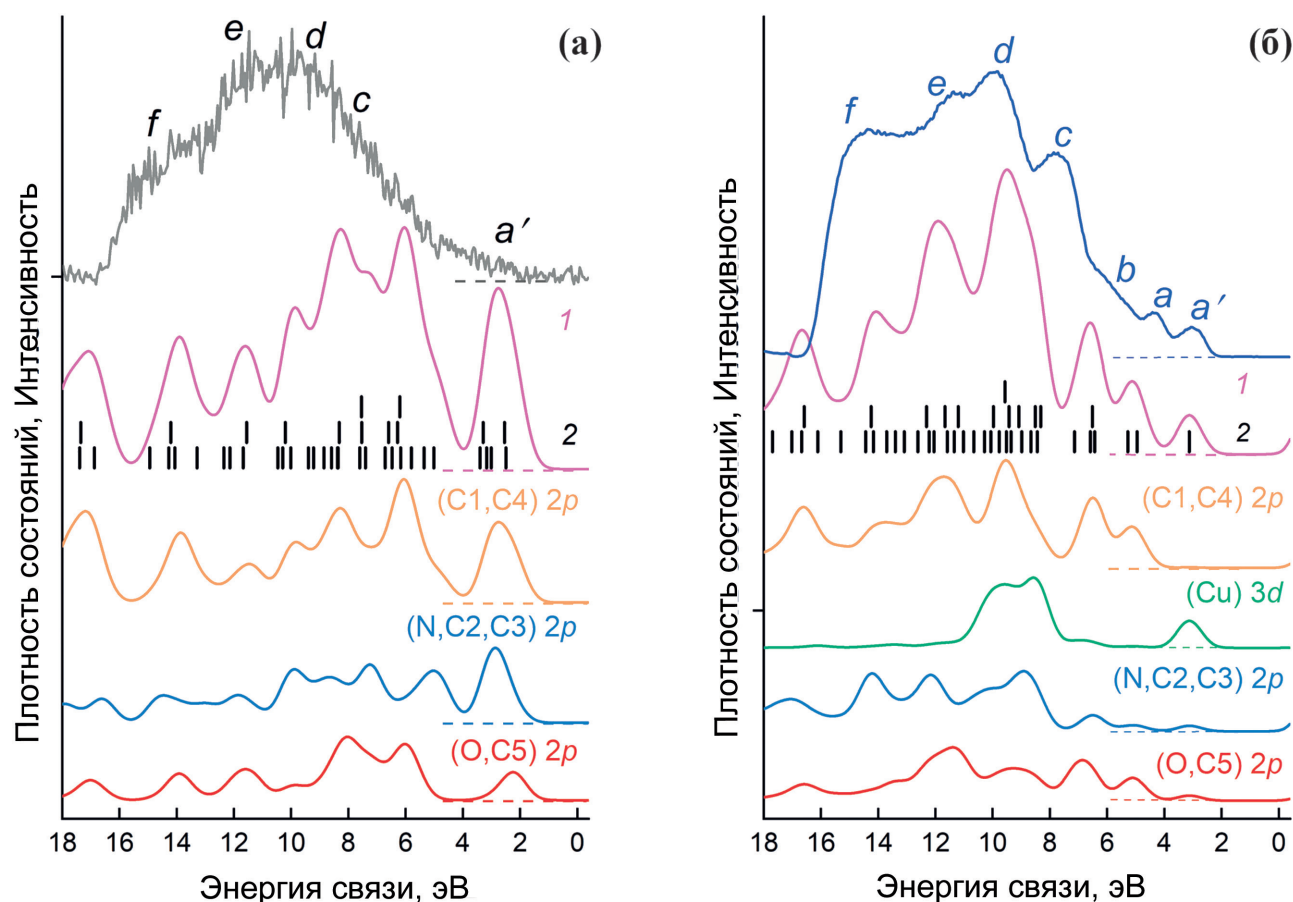


Рис. 5. Сравнение УФ ФЭ-спектров молекулы  $H_2(Salen)$  (а) и комплекса  $[Cu(Salen)]$  (б) ( $h\nu = 21.2$  эВ) с энергетическими распределениями полных (1) и парциальных плотностей занятых электронных состояний (2) в валентной зоне, рассчитанными с применением DFT.

подтверждение наличия в комплексе делокализованных занятых и вакантных молекулярных  $\pi$ -орбиталей, электронные переходы между которыми одновременно с основной фотоионизацией объясняют появление спутников [27].

Для получения информации об атомно-орбитальном составе молекулярных орбиталей, определяющих валентную зону  $[Cu(Salen)]$ , был проведен сравнительный анализ УФ ФЭ-спектров  $H_2(Salen)$  и комплекса  $[Cu(Salen)]$ , дополненный результатами DFT-расчета электронного строения валентной зоны (рис. 4, 5). Хорошо видно (рис. 4), что формы обоих спектров достаточно близки в диапазоне  $E_{bin}$  5–12.4 эВ (полосы  $e$ – $b$ ). Основные различия наблюдаются в диапазонах энергии 1.6–5 и 12.4–15.4 эВ, где располагаются полосы фотоэмиссии  $a'$ ,  $a$  и  $f$ . Учитывая, что  $H_2(Salen)$  содержит только атомы углерода, кислорода и азота, можно предположить, что полосы  $e$ – $b$  связаны преимущественно с занятыми молекулярными  $\sigma$ -орбиталями, вклад в которые вносят атомные  $C2s$ -,  $C2p$ -,

$O2p$ - и  $N2p$ -орбитали. Понятно, что наибольший вклад в эти полосы будут давать орбитали атомов углерода ввиду их большего количества по сравнению с атомами азота и кислорода (16 атомов углерода против двух атомов азота и двух атомов кислорода). Значительно большая интенсивность полосы фотоэмиссии  $f$  в спектре комплекса по сравнению с молекулой может указывать на влияние координирующего металла, приводящее к смещению области локализации отдельных молекулярных орбиталей  $\sigma$ -типа атомов лиганда за счет образования новых молекулярных орбиталей с атомными  $Cu3d$ -орбиталями. Остальные различия УФ ФЭ-спектров исследуемых систем находятся в области 1.6–5 эВ. Эта область низких  $E_{bin}$  в спектре  $H_2(Salen)$  характеризуется менее интенсивным и почти бесструктурным энергетическим распределением сигнала фотоэмиссии, что связано с плохим стоком заряда с поверхности образца при измерениях за счет низкой проводимости лиганда салена – наблюдается только низкоинтенсивная полоса  $a'$  при энергии связи 2.4 эВ.



В УФ ФЭ-спектре  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  в области низких  $E_{\text{bin}}$  наблюдаются полосы фотоэмиссии  $a'$  и  $a$  при 3.0 и 4.3 эВ, а также интенсивный подъем сигнала в области 4.8–6.5 эВ (полоса  $b$ ). Ранее при сравнении спектров валентной эмиссии  $\text{H}_2(\text{Salen})$  и  $[\text{Ni}(\text{Salen})]$  наблюдаемая полоса фотоэмиссии  $a'$  в спектре была приписана ВЗМО, образованной атомными  $2p\pi$ -орбиталями фенильных групп саленового лиганда [14]. В случае спектра комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  положение этой полосы смещено на ~0.6 эВ в сторону высоких  $E_{\text{bin}}$  относительно  $\text{H}_2(\text{Salen})$  и она более интенсивная, что, по-видимому, отражает возможный дополнительный вклад в ВЗМО атомной  $3d$ -орбитали  $\pi$ -типа, определяющую полосу фотоэмиссии  $a'$ .

Экспериментальные УФ ФЭ-спектры и рассчитанные спектры полной и парциальной плотности состояний изучаемых систем для диапазона энергии связи от –0.5 до 18 эВ представлены на рис. 5. Теоретические кривые для обоих соединений были совмещены по энергетическому положению полосы фотоэмиссии  $a'$ , наблюдаемой в экспериментальных УФ ФЭ-спектрах каждого из соединений. Как видно (рис. 5а), прямое сравнение УФ ФЭ-спектра и спектра полной плотности состояний для  $\text{H}_2(\text{Salen})$  затруднено, так как экспериментальный спектр характеризуется почти бесструктурным энергетическим распределением сигнала, что вызвано плохим стоком заряда с поверхности образца. Можно отметить только наличие полосы  $a'$  в обоих спектрах и тот факт, что в целом ход сигнала фотоэмиссии неплохо совпадает с формой теоретической кривой. В случае комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  сравнение УФ ФЭ-спектра и спектра полной плотности состояний показывает, что их спектральные профили достаточно близки друг другу по количеству структур и их энергетическим положениям (рис. 5б). Это свидетельствует о том, что расчет заполненных электронных состояний, выполненный методом DFT для комплекса, достаточно хорошо описывает его экспериментальный УФ ФЭ-спектр.

Из сравнения спектров полной и парциальной плотности состояний для  $\text{H}_2(\text{Salen})$  можно сделать вывод, что ВЗМО образуются в результате сильного перемешивания валентных  $2p\pi$ -орбиталей атомов лиганда (С, N, O) с доминирующим вкладом  $2p\pi$ -орбиталей атомов углерода группы  $\text{C}_\alpha$  (C1, C4). Эти молекулярные орбитали отвечают за самую низкоэнергетическую полосу фотоэмиссии  $a'$ . Согласно расчетам в случае  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  существенный вклад в ВЗМО (ответственную за полосы  $a'$  при 3.0 эВ) вносят  $\pi$ -орбитали атомов координационного центра  $\text{CuN}_2\text{O}_2$ . Следующие молекулярные орбитали ВЗМО-1 и ВЗМО-2 (ответственные за полосу фотоэмиссии  $a$  при 4.3 эВ) образуются за счет ковалентного смешивания (связывания)  $2p$ -орбиталей атомов лиганда (С, N, O)

при доминирующем вкладе  $2p$ -орбиталей атомов углерода фенильных колец (группа атомов углерода  $\text{C}_\alpha$ ). В области  $E_{\text{bin}} \sim 4.0\text{--}4.2$  эВ также наблюдается небольшой вклад  $\text{Cu } 3d\pi$ -орбитали атома  $\text{Cu}$ . Высокоэнергетические полосы  $f$ ,  $e$  и  $b$  при  $E_{\text{bin}} = 14.4, 11.5$  и  $6.0$  эВ соответственно в спектре комплекса отражают в основном молекулярные орбитали, образованные  $2p$ -орбиталями атомов саленового лиганда  $\sigma$ -типа. За полосы фотоэмиссии  $c$  и  $d$  при  $E_{\text{bin}} = 9.9$  и  $7.7$  эВ в значительной степени ответственны молекулярные орбитали с заметным вкладом  $3d$ -орбиталей атома  $\text{Cu}$  и вкладами  $2p$ -орбиталей атомов лиганда. Таким образом, можно заключить, что атомные  $3d$ -орбитали  $\text{Cu}$  вносят существенный вклад в молекулярные орбитали комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  только в диапазонах  $E_{\text{bin}}$  2–4 и 6–11 эВ. Такое широкое энергетическое распределение занятых молекулярных орбиталей (2–11 эВ) с вкладами атомных  $3d$ -орбиталей  $\text{Cu}$  можно объяснить низкой симметрией молекулярного комплекса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментально-теоретическое исследование электронной структуры молекулярного комплекса  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  с применением методов РФЭС и УФ ФЭС, дополненных DFT-расчетами. Проведен сравнительный анализ измеренных и рассчитанных спектров молекул  $\text{H}_2(\text{Salen})$  и  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ . Обнаружено, что атомы углерода в комплексе образуют две группы  $\text{C}_\alpha$  (C1, C4) и  $\text{C}_\beta$  (C2, C3, C5) с близкими химическими (зарядовыми) состояниями, которые связаны с атомами углерода в фенильных кольцах и с атомами азота и кислорода в фенольных и этилендиаминовом фрагментах соответственно. Установлено, что наблюдаемые сдвиги фотоэлектронных  $\text{Cl}s$ -,  $\text{N}1s$ - и  $\text{O}1s$ -линий при переходе от  $\text{H}_2(\text{Salen})$  к  $[\text{Cu}(\text{Salen})]$  связаны с химическим связыванием  $3d$ -атома меди с атомами саленового лиганда и, как результат, перераспределением электронной плотности между атомами металла и лиганда. Важную роль в этом процессе играет наличие сопряженной  $\pi$ -электронной подсистемы атомов углерода. В фотоэмиссионном спектре валентной зоны комплекса наблюдаются полосы  $a'$  (при энергии связи 3.0 эВ) и  $a$  (при энергии 4.3 эВ) относительно уровня Ферми. С использованием квантово-химических расчетов определено, что полоса фотоэмиссии  $a'$  связана с ВЗМО, значительный вклад в которую вносят орбитали атомов координационного центра  $\text{CuN}_2\text{O}_2$ , тогда как следующие орбитали (ВЗМО-1 и ВЗМО-2), отвечающие за полосу фотоэмиссии  $a$ , образуются в результате ковалентного смешивания (связывания)  $2p$ -орбиталей атомов лиганда (С, N, O) при доминирующем вкладе  $2p$ -орбиталей атомов углерода фенильных колец (группа атомов

углерода  $C_{60}$ ). Выявлено, что атомные  $3d$ -орбитали Cu вносят существенный вклад в молекулярные орбитали комплекса [Cu(Salen)] в диапазоне энергии связи 2–4 и 6–11 эВ, свидетельствуя таким образом о важной роли  $3d$ -электронов Cu в формировании электронной структуры молекулярного комплекса [Cu(Salen)].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-10029) с использованием оборудования научного парка СПбГУ (ресурсного центра “Физические методы исследования поверхности”).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Srivastva A.N.* Stability and Applications of Coordination Compounds. London: IntechOpen Limited, 2020. 178 p.  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.83186>
2. *Li X., Li J., Kang F.* // Ionics. 2019. V. 25. P. 1045.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-018-2819-5>
3. *Chepurnaya I.A., Karushev M.P., Alekseeva E.V et al.* // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 8. P. 1239.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1218>
4. *Clarke R.M., Storr T.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 25. P. 9380.  
<https://doi.org/10.1039/c4dt00591k>
5. *Aburas N., Lolić A., Stevanović N. et al.* // J. Iran Chem. Soc. 2012. V. 9. P. 859.  
<https://doi.org/10.1007/s13738-012-0102-7>
6. *Evangelista F., Carravetta V., Stefani G. et al.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 12. P. 124709.  
<https://doi.org/10.1063/1.2712435>
7. *Chen L.X., Zhang X., Wasinger E.C. et al.* // Chem. Sci. 2010. V. 1. P. 642.  
<https://doi.org/10.1039/c0sc00323a>
8. *Tverdova N.V., Pelevina E.D., Giricheva N.I. et al.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1012. P. 151.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.06.037>
9. *Giricheva N.I., Girichev G.V., Kuzmina N.P. et al.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. P. 52.  
<https://doi.org/10.1007/s10947-009-0007-1>
10. *Girichev G.V., Giricheva N.I., Kuzmina N.P. et al.* // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. P. 813.  
<https://doi.org/10.1007/s10947-006-0205-z>
11. *Shigemi A., Fujiwara M., Kawai J. et al.* // J. Sur. Anal. 2000. V. 7. № 3. P. 300.
12. *Choudhary A., Kumari S., Ray S.* // ACS Omega. 2017. V. 2. № 10. P. 6636.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01071>
13. *Svirskiy G.I., Generalov A.V., Vinogradov N.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 11015.  
<https://doi.org/10.1039/d1cp00511a>
14. *Koruseenko P.M., Koroleva A.V., Vereshchagin A.A. et al.* // Int. J. Mol. Sci. V. 23. № 11. P. 6207.  
<https://doi.org/10.3390/ijms23116207>
15. *Holm R.H., Everett G.W. Jr., Chakravorty D.A.* // Progress in Inorganic Chemistry. New York: Interscience, 1966. V. 7. P. 83.
16. *Sliznev V.V., Girichev G.V.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. P. 16.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476611010033>
17. *Lu X., Duchimaza-Heredia J., Cui Q.* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 7439.
18. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833.  
<https://doi.org/10.1063/1.1740588>
19. *Solomon J.L., Madix R.J., Stöhr J.* // Surf. Sci. 1991. V. 255. P. 12.
20. *Kishi K., Ehara Y.* // Surf. Sci. 1986. V. 176. P. 567.
21. *Koruseenko P.M., Nesov S.N., Iurchenkova A.A. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 9. P. 2163.  
<https://doi.org/10.3390/nano11092163>
22. *Kerber S.J., Bruckner J., Woźniak K. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. 1996. V. 14. P. 1314.  
<https://doi.org/10.1116/1.579947>
23. *Biesinger M.C.* // Surf. Interface Anal. 2017. V. 49. P. 132.  
<https://doi.org/10.1002/sia.6239>
24. *Nelson A.J., Reynolds J.G., Roos J.W.* // J. Vac. Sci. Technol. 1999. V. 18. P. 1072.  
<https://doi.org/10.1116/1.582302>
25. *Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C. et al.* // Surf. Interface Anal. 2004. V. 36. P. 1564.  
<https://doi.org/10.1002/sia.1984>
26. *Cotton F.A., Wilkinson G.* Basic Inorganic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1976. 579 p.
27. *Zhao Q., Bai C., Zhang W. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 4232.  
<https://doi.org/10.1021/ie500017z>

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИЛАПАТИТА КАЛЬЦИЯ В НАТИВНОЙ КОСТНОЙ ТКАНИ

© 2024 г. А. А. Павлычев<sup>1,\*</sup>, К. О. Брыкалова<sup>1</sup>, А. В. Корнеев<sup>1</sup>, А. А. Черный<sup>2</sup>, Н. Н. Корнилов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Национальный медицинский исследовательский центр травматологии и ортопедии им. Р.Р. Вредена,  
Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: a.pavlychev@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

Рассмотрено влияния физиологических и патогенных факторов на кристаллическую структуру гидроксилапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  в минерализованных костных тканях. На основе исследований методом рентгеновской дифракции проведен анализ постоянных элементарной ячейки биоапатита, ее деформации и размеров кристаллитов в различных группах костных тканей. Выявлены основные механизмы пространственно-временных изменений костных наноструктур. Показано, что наряду с нарушениями стехиометрии важную роль играют размеры кристаллитов, число атомов в области когерентного рассеяния которых отличается более чем на два порядка, и электростатические взаимодействия между несбалансированными зарядами нанокристаллитов и гидратных нанослоев минерального матрикса.

DOI: 10.31857/S0023476124010078, EDN: szsmvb

### ВВЕДЕНИЕ

Костная ткань является наиболее сложной материей в природе, механические и физико-химические свойства которой формируются в результате взаимодействия двух иерархически организованных подсистем: белковой и минеральной. Органические молекулы в насыщенном водном растворе создают необходимую биохимическую среду, которая инициирует в организме позвоночных биологически требуемые изменения атомно-молекулярной архитектуры минерализованной кости. Особенности влияния этой среды на морфологию, рост, степень кристалличности, размеры и форму кристаллитов, а также механизмы, отвечающие за адаптацию костной ткани к механическим нагрузкам и другим внешним факторам, остаются малоизученными.

Основным минералом в тканевых структурах живых организмов при их минерализации в физиологических условиях является гидроксилапатит кальция  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{CaОНап})$  [1–4]. Его специфика во многом обусловлена гибкостью атомной структуры, позволяющей минералу легко адаптироваться к внешним условиям за счет изменения стехиометрии, тесно связанной с его

физико-химическими характеристиками, такими как растворимость, упругость, хрупкость, тепловая стабильность [3–5]. Согласно морфологической модели [1] костной ткани, копланарные и мозаичные конгломераты нанокристаллитов СаОНап, расположенные внутри и вне коллагеновых фибрилл, воспроизводят их спиральную форму. Усредненный кристаллит представляет собой параллелепипед размером  $20 \times 7.5 \times 3.5 \text{ нм}^3$ , содержащий ~40000 атомов [6], размеры и соотношения сторон которого меняются в широких пределах. В конгломератах кристаллиты отделены друг от друга гидратными нанослоями насыщенного водного раствора, состоящего преимущественно из ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ , заключенных внутри сольватных оболочек [6].

К настоящему времени известно, что параметры кристаллической структуры СаОНап меняются в широких пределах. Постоянная  $a$  элементарной ячейки СаОНап возрастает от 9.388 Å в кортикальной кости взрослых крыс [7] до 9.464 Å в синтезированном кристалле СаОНап [8], а постоянная  $c$  от 6.849 Å в кортикальной кости новорожденных крыс [7] и в почечных камнях [8, 9] до 6.901 Å в поврежденной остеоартритом (ОА) бедренной кости человека [10]. Размах изменений между

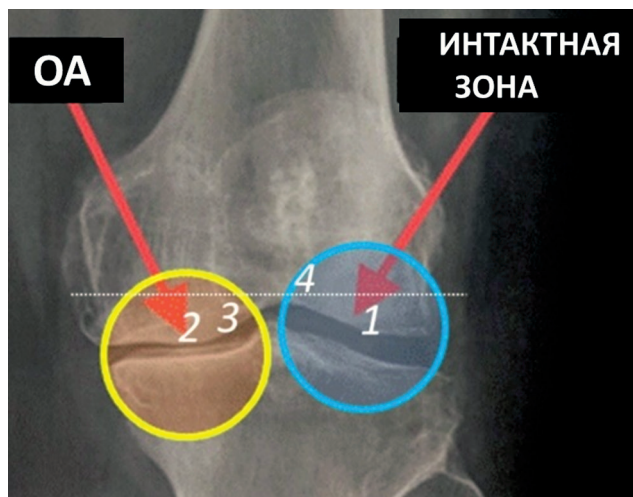


наблюдаемыми наибольшими и наименьшими значениями постоянных  $a$  и  $c$  составляет 0.076 и 0.052 Å и приводит как к объемному сжатию, так и расширению ячейки соответственно до 1.14 и 1.23% по сравнению с ячейкой в стехиометрическом кристалле. Особенностью биогенного минерала СаОНап (или биоапатита) является важная роль замещений ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  на  $\text{CO}_3^{2-}$  [8, 11, 12], которые влияют на его растворимость [4] и, как следствие, на размеры кристаллитов. Присутствие карбонат-иона увеличивает параметр  $c$  и понижает  $a$  [8, 11, 12]. Замещения гидроксильной группы влияют на величину  $a$ , а замещения  $\text{Ca}^{2+}$  изменяют размеры кристаллической ячейки в соответствии с отношением их ионных радиусов.

Помимо изменений элементного состава существуют другие причины, вызывающие искажения кристаллической решетки в кости. Более 100 лет назад Юлиус Вольф высказал предположение [13], что костные структуры определяются действием сил, которые возникают в организме позвоночных при выполнении локомоторных функций. Эта гипотеза успешно работает на макро- и микроуровнях, однако ее применимость к костным наноструктурам остается малоизученной.

Недавно была обнаружена зависимость интенсивности фотоэмиссионного тока из кортикальной кости вблизи  $\text{Ca}^{2+} \text{L}_{2,3}$ -краев непрерывного поглощения линейно поляризованного излучения от ориентации вектора электрического поля  $\mathbf{E}$  относительно ее главной оси [14]. Несмотря на явное сходство этого эффекта с явлением дихроизма в кристаллооптике [15], например в кристаллах  $\text{CaCO}_3$  [16, 17], составляющих основу экзоскелета беспозвоночных, оба эффекта имеют существенные различия. Так, дихроизм фотопоглощения в кости напрямую не связан с ориентацией кристаллографических осей относительно вектора  $\mathbf{E}$ , а связан с направлением действия результирующей силы тяжести в скелете относительно  $\mathbf{E}$ . Таким образом, это явление отражает эмергентные свойства кости и обусловлено ее иерархической организацией. Эти свойства могут быть обусловлены не только особенностями ориентации химических связей в костной ткани [14], но и с деформацией ее кристаллической структуры под действием силы тяжести. Так, в кости, испытывающей сжатие, преобладает поперечная ориентация коллагеновых фибрилл и, наоборот, продольная при ее преимущественном растяжении [1, 18–21].

Вопрос о применимости парадигмы Вольфа к костным наноструктурам объясняет интерес к изучению воздействия механических нагрузок на кристаллическую структуру нативной кости, в частности к анализу ее изменений в случае ОА-повреждений. В [10, 22, 23] было показано, что степень кристалличности, размеры кристаллитов и параметры кристаллической ячейки СаОНап



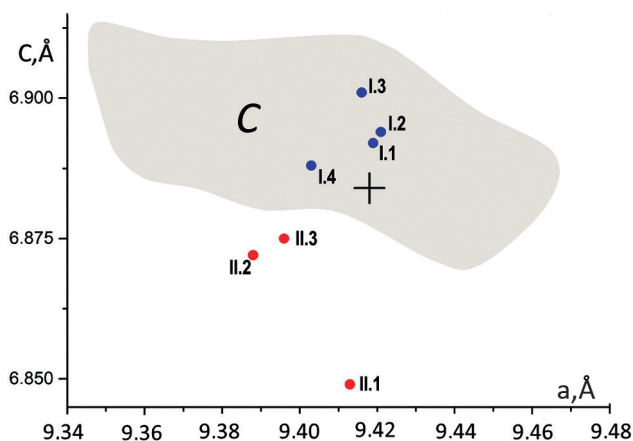
**Рис. 1.** Рентгенограмма поврежденного ОА коленного сустава: 1 – интактная область, 2 – область склерозированной кости, 3 – промежуточная область, 4 – дистальная сторона спила (пунктир).

демонстрируют систематические пространственно-временные искажения по мере развития ОА. Если принять во внимание, что ОА – возрастное заболевание, распространенность которого увеличивается с возрастом [24, 25], взаимосвязь ОА и возрастных изменений организма на наноуровне вызывает особый интерес.

В данной работе проведено исследование изменения структурных характеристик минерального матрикса костной ткани в зависимости от ОА и возрастных факторов. Для проведения такого исследования опирались на данные рентгенодифракционных измерений двух специально подобранных групп костных образцов, нацеленных на раздельное изучение ОА и возрастных изменений. Для их анализа привлекли, во-первых, модель трехмерной сверхрешетки из “черных ящиков в темной воде” (3DSL) [6], связывающую энергетическую структуру валентных состояний кости с ее иерархической организацией, и, во-вторых, концепцию пространственно-временных изменений костных наноструктур [7].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для анализа влияния биогенных и патогенных факторов на кристаллическую структуру кости изучили две группы образцов. Первая группа (I): спилы мышечков бедренной и большеберцовой кости при артропластике поврежденного ОА коленного сустава человека. Эти образцы использовали для исследования влияния распределения механических нагрузок на костные наноструктуры. Для иллюстрации выбора образцов на рис. 1 приведена рентгенограмма поврежденного ОА коленного



**Рис. 2.** Постоянные  $a$  и  $c$  элементарной ячейки СаОНап.  $C$  — область значений  $a$  и  $c$  синтезированных кристаллов,  $a_{st}$  и  $c_{st}$  в стехиометрическом кристалле СаОНап отмечены крестом. Надписи I.1–I.4 соответствуют номерам зон на рис. 1 II.1–II.3 — средние значения  $a$  и  $c$  для молодых, взрослых и зрелых костей соответственно.

сустава. Зона I — интактная область: неповрежденная костная ткань, зоны 2 и 3 — область склерозированной кости, где механические нагрузки максимальны, а хрящевая ткань полностью утрачена, и пограничный с ней участок, где минерализованная кость контактирует с поврежденной хрящевой тканью соответственно. На рисунке также отмечена дистальная сторона спилов, которой соответствует пористая кость. Измерения проведены для 10 образцов, что позволяет провести статистический анализ параметров кристаллической структуры для каждой зоны.

Для проведения дифракционных исследований образцы из группы I очищали от хрящевой ткани с помощью щадящей механической обработки скальпелем до субхондральной костной пластинки. С целью обезжиривания и вымывания миелоидного содержимого из трабекул губчатого слоя в течение 4 сут образцы замачивались в ванночке с водным 33%-ным раствором пероксида водорода ( $H_2O_2$ ), смешанного в пропорции 1 к 1 с горячей водой ( $60^\circ C$ ) и добавлением 5 мл 10%-ного водного раствора гидроксида аммония. Ежедневно проводили замену данного раствора. Далее в течение суток костные образцы замачивались в дистиллированной воде, с ее заменой каждые 6–9 ч с целью завершения процесса химической очистки спилов.

Для анализа возрастных изменений изучена вторая группа образцов (II): кортикальный слой средней трети бедренных, большеберцовых и плечевых костей шести (для каждого возраста) белых здоровых беспородных новорожденных крыс

весом 50–80 г, взрослых (120–150 г) и зрелых крыс (250–280 г). Для проведения измерений кортикальный слой был тщательно очищен от мягких тканей, промыт в физиологическом растворе, высушен фильтровальной бумагой, после чего растерт в фарфоровой ступке до частиц диаметром  $\sim 1$  мкм.

Все костные образцы были получены в НМИЦ травматологии и ортопедии им. Р.Р. Вредена. Измерения проводили в РЦ “Рентгендифракционные методы исследования” СПбГУ на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker) с медным анодом и 4-кратным германиевым монохроматором в диапазоне  $2\theta = 5^\circ - 100^\circ$ . Расчет степени кристалличности, параметров элементарной ячейки и размеров областей когерентного рассеяния СаОНап в костных образцах был проведен методом Ритвельда в программе TOPAS 5.

### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

В ходе проведенных исследований установлено, что во всех образцах минерализованная фаза образована гексагональным СаОНап. Степень кристалличности, периодичность сверхрешетки, размеры кристаллитов, нарушения их стехиометрии, искажения постоянных кристаллической ячейки, степень кристалличности, размеры кристаллитов демонстрируют систематические, согласованные пространственно-временные изменения [7].

Точками на рис. 2 отмечены значения постоянных  $a$  и  $c$  элементарной ячейки СаОНап, полученные для образцов групп I и II. Для сравнения на рисунке отмечена область  $C$  (затемненная зона), внутри которой заключено множество значений  $a$  и  $c$  гексагональных кристаллов СаОНап, синтезированных различными методами в работе [8]. Крест указывает положение  $a_{st} = 9.418$  и  $c_{st} = 6.884$  Å [26] в стехиометрическом кристалле СаОНап.

Из рис. 2 видно различие положений средних значений  $a$  и  $c$  в группах I и II, а также зависимость этих положений от пространственного распределения механических нагрузок и от возраста. Обратим внимание, что  $c > c_{st}$  в I и  $c < c_{st}$  в II; практически для всех образцов  $a < a_{st}$ ; постоянные  $a$  и  $c$  в группе I расположены внутри области  $C$ , а в группе II — вне этой области. Расположение  $a$  и  $c$  внутри  $C$  позволяет при анализе кристаллической структуры этих образцов использовать выводы, полученные для синтезированных кристаллов.

Принимая во внимание, что изменения  $\Delta c_{i,j}$  при переходе от  $i$ -й зоны к  $j$ -й превосходят соответствующие среднеквадратичные отклонения  $\sigma_c$  [10], можно говорить о систематических пространственных изменениях постоянной  $c$  и связать их с пространственными изменениями концентрации ( $w$ ) ионов  $[CO_3]^{2-}$ , замещающих  $[PO_4]^{3-}$ . На основе линейной

**Таблица 1.** Структурные характеристики минерализованной костной ткани в разных зонах для образцов группы I

|                 | CaОНап* | I.1              | I.3              | I.2              | I.4              |
|-----------------|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $a$ , нм        | 0.9418  | 0.9419           | 0.9416           | 0.9421           | 0.9403           |
| $c$ , нм        | 0.6884  | 0.6892           | 0.6901           | 0.6894           | 0.6888           |
| $v$ , %**       | 0       | 0.14             | 0.20             | 0.21             | –0.15            |
| $\delta$ , %*** | 0       | 0.11             | 0.27             | 0.11             | 0.22             |
| $D$ , %         | 100     | 65               | 42               | 85               | 90               |
| $L$ , нм        |         | 15               | 16               | 11               | 20               |
| $N$             |         | $1.4 \cdot 10^5$ | $1.7 \cdot 10^5$ | $5.5 \cdot 10^4$ | $3.3 \cdot 10^5$ |

\*Стехиометрический CaОНап (JCPDS № 09-0432).

$$^{**} v = \frac{V_{bone} - V_{ap}}{V_{ap}}.$$

$$^{***} \delta = \frac{\left(\frac{c}{a}\right)_{bone} - \left(\frac{c}{a}\right)_{ap}}{\left(\frac{c}{a}\right)_{ap}}.$$

зависимости постоянной  $c$  от  $w$ , установленной в [8], определена концентрация  $[\text{CO}_3]^{2-}$  в различных зонах бедренной кости, поврежденной ОА.

Минимальная концентрация ионов  $[\text{CO}_3]^{2-}$  (карбонизация) обнаружена на дистальной стороне спилов в зоне I.4, а максимальная карбонизация в зоне I.3 (рис. 1), т.е. на проксимальной стороне, на границе раздела поврежденной хрящевой ткани с минералом. Внутри зоны склерозированной кости (I.2), где механические нагрузки максимальны, концентрация  $[\text{CO}_3]^{2-}$ , как и в интактной зоне (I.1), оказывается заметно меньшей. Выявленная связь изменений  $c$  с  $w$  для костных образцов согласуется с данными фотоэлектронной спектроскопии [10]. Действительно, анализ формы  $\text{Ca}^{2+} 2p_{3/2,1/2}^{-1}$  фотоэлектронной линии в [22] показал заметное усложнение композиции этой линии в зонах I.2 и I.3 из-за появления новых неапатитных состояний  $\text{Ca}^{2+}$ , вклад которых достигает максимума в зоне I.3. Для сравнения укажем, что вклад апатитных состояний  $\text{Ca}^{2+}$  I.1 и I.4 составляет ~100%.

В отличие от  $c$  постоянная  $a$  при переходе от одной зоны к другой мало изменяется, что приводит к одноосной деформации кристаллической ячейки. В табл. 1 приведены значения  $a$  и  $c$ , величины объемного  $v$  и одноосного  $\delta$  сжатий ячейки, степени кристалличности  $D$  и линейные размеры  $L$  кристаллитов в разных зонах группы I. Отрицательные величины  $v$  соответствуют объемному сжатию кристаллической ячейки, а отрицательные  $\delta$  — ее сжатию (сплющиванию) вдоль оси  $c$  по сравнению с ячейкой в стехиометрическом кристалле.

**Таблица 2.** Структурные характеристики минерализованной костной ткани разного возраста для образцов группы II

|                 | CaОНап* | II.1             | II.2             | II.3             |
|-----------------|---------|------------------|------------------|------------------|
| $a$ , нм        | 0.9418  | 0.9413           | 0.9388           | 0.9396           |
| $c$ , нм        | 0.6884  | 0.6849           | 0.6872           | 0.6875           |
| $v$ , %**       | 0       | –0.61            | –0.81            | –0.64            |
| $\delta$ , %*** | 0       | –0.46            | 0.14             | 0.10             |
| $D$ , %         | 100     | 84               | 97               | 96               |
| $L$ , нм        |         | 3.5              | 4.6              | 4.5              |
| $N$             |         | $1.8 \cdot 10^3$ | $4.0 \cdot 10^3$ | $3.8 \cdot 10^3$ |

\*Стехиометрический CaОНап (JCPDS № 09-0432).

$$^{**} v = \frac{V_{bone} - V_{ap}}{V_{ap}}.$$

$$^{***} \delta = \frac{\left(\frac{c}{a}\right)_{bone} - \left(\frac{c}{a}\right)_{ap}}{\left(\frac{c}{a}\right)_{ap}}.$$

Анализ значений  $a$  и  $c$  для группы II свидетельствует о систематическом характере их изменений при переходе II.1 → II.2 → II.3. Тенденция этих изменений позволяет предположить их связь с влиянием кальциевых вакансий [7]. Однако в отличие от группы I получение количественной информации об их концентрации сопряжено с трудностями, поскольку измеренные значения положений  $a$  и  $c$  лежат вне области  $C$ . Структурные характеристики костных образцов из группы II собраны в табл. 2.

Вопрос — почему  $a, c \notin C$  в образцах группы II, тогда как  $a, c \in C$  в I? — открыт. Поиск ответа на него является крайне важной задачей. Можно высказать предположение, что помимо нарушений стехиометрии существуют иные механизмы влияния на кристаллическую ячейку CaОНап в костной ткани, которые играют более важную роль в II.

Сравнивая данные в табл. 1 и 2, видим, что линейные размеры  $L$  кристаллитов (областей когерентного рассеяния) в II многократно меньше, чем в I. Оценивая число атомов  $N$  в кристаллитах, находим, что эти значения различаются более чем на 2 порядка. В II.1 (молодая кость)  $N < 2 \cdot 10^3$  и  $N > 300 \cdot 10^3$  в I.4 (дистальная сторона спилов) (табл. 1, 2). Столь значимые различия влияют на электронную и атомную структуру кристаллитов и изменяют работу механизмов, отвечающих за ее прочностные и структурно-функциональные свойства на наноуровне [27]. Обратить также внимание, что значения постоянных  $a$  и  $c$  наиболее сильно отстоят от области  $C$  для образцов II.1, в которых число  $N$  является минимальным.



Согласно 3DSL-модели энергия валентных состояний в минеральном матриксе понижена по сравнению с энергией зон  $E_n$  в кристалле СаОНап [6]. Сдвиг  $\Delta E_n$  зависит от размеров кристаллитов и толщины гидратных слоев в конгломератах:

$$\Delta E_n = E_{bone} - E_n \approx 2\gamma E_n \frac{d}{L}, \quad (1)$$

где  $L$  и  $d$  – эффективные размеры кристаллитов и гидратных слоев,  $\gamma$  ( $\approx D$ ) – доля атомов, образующих сверхрешетку [6]. Вывод этого соотношения предполагает, что энергетическая структура кристаллита приближенно может быть охарактеризована в рамках зонной модели; кристаллиты – суть расширенные электрически нейтральные ячейки СаОНап, образующие трехмерную сверхрешетку (своего рода мезокристалл [28]); диэлектрическими свойствами гидратных слоев можно пренебречь. Уменьшение  $L$ , как видно из формулы (1), усиливает различия между энергетическими структурами кристалла и кристаллита. С ростом  $L$ , наоборот,  $\Delta E_n \rightarrow 0$  и различия стираются.

При уменьшении  $L$  требование электрической нейтральности кристаллической ячейки становится менее жестким, поскольку появляются дополнительные взаимодействия между атомами в кристаллитах и гидратных слоях. Рассматривая минеральный матрикс как 3D-сверхрешетку, можно предположить, что компенсация заряда должна происходить в сверхячейке  $S$ , которая включает в себя кристаллит и прилегающие к нему гидратные слои [7]. В этом случае

$$\int_S \frac{d}{dr} Q(r) dr \equiv 0, \quad (2)$$

где  $Q(r)$  – распределение электрического заряда в конгломерате. Природа заряда кристаллита связана с нарушением стехиометрии в результате замещения атомов и образования вакансий. Этот вывод согласуется с предположением об избыточном отрицательном заряде на кристаллитах [7], который максимален в молодой кости (II.1) и уменьшается с возрастом. Этот заряд компенсируется положительным зарядом гидратных слоев. В рамках такого представления возникают дополнительные электростатические силы в сверхячейке  $S$ , приводящие к ее деформации.

Анализ этой деформации в зависимости от физиологических и патогенных факторов позволяет глубже понять природу пространственно-временных изменений кристаллической ячейки в костной ткани. Рассмотрим ее характеристики как функции параметра  $\tau$ . Определим его как  $\tau \equiv \frac{t}{T}$ . Для группы I  $t$  – время от начала заболевания ОА,  $T$  – средняя продолжительность заболевания, которое заканчивается полной потерей хрящевой ткани. Для группы II  $t$  – возраст кости,  $T$  – средняя

продолжительность жизни организма. Параметр  $\tau$  характеризует совокупность изменений атомно-молекулярной архитектуры кости на данный момент времени. Рисунок 3 демонстрирует выявленное поведение характеристик кристаллической ячейки в зависимости от  $\tau$  для группы I (черные линии) и II (серые линии). Значения характеристик в интактной зоне (I.1) и для молодой кости (II.1) сопоставлены с  $\tau \approx 0$ , значения в I.3 (частично поврежденный хрящ) и II.2 (взрослая кость) сопоставлены с  $\tau \approx 0.5$ , а значения в I.2 (склерозированная кость) и II.3 (зрелая кость) – с  $\tau \approx 1$ .

Зависимости  $a$ ,  $c$ ,  $v$  и  $\delta$  как функции  $\tau$  показаны на рис. 3. Видно, что характеристики кристаллической ячейки и тенденции их изменений существенно различаются. В I объем ячейки увеличен, она растянута вдоль оси  $c$  и демонстрирует слабые изменения постоянной  $a$ . Напротив, в II объем ячейки сжат, а сама ячейка сплюснута вдоль оси  $c$ . Отчетливая одноосная деформация кристаллической ячейки в зависимости от возраста указывает на перспективность исследования дихроизма фотопоглощения для визуализации возрастных изменений в костных наноструктурах.

Обратим внимание на поведение постоянных  $a$  и  $c$  на участке  $0.5 < \tau < 1$  в группе I. Этот участок соответствует механическим нагрузкам при полном отсутствии или сильном повреждении хрящевой ткани. Из рис. 3 видно, что на этом участке происходят увеличение  $a$  и уменьшение  $c$ . На основе данных табл. 1 получаем значение  $\kappa = -\frac{\Delta a \cdot c}{a \cdot \Delta c} \approx 0.5$ ,

близкое к коэффициенту Пуассона для апатита. Этот результат позволяет предположить, что изменения параметров кристаллической структуры СаОНап на заключительной стадии развития ОА могут быть продиктованы механическими нагрузками, что указывает на применимость парадигмы Вольфа к костным наноструктурам. Таким образом, наряду с нарушениями стехиометрии, размерными эффектами и дополнительными электростатическими взаимодействиями в конгломератах изменения кристаллической структуры в костных тканях обусловлены внешними механическими нагрузками, возникающими в организме при выполнении локомоторных функций.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ постоянных элементарной ячейки гидроксилапатита кальция, особенностей ее деформации и размеров кристаллитов в костных тканях в зависимости от физиологических и патогенных условий. Выявлены систематические пространственно-временные искажения параметров кристаллической ячейки, возникающие при ОА-повреждениях и возрастных изменениях

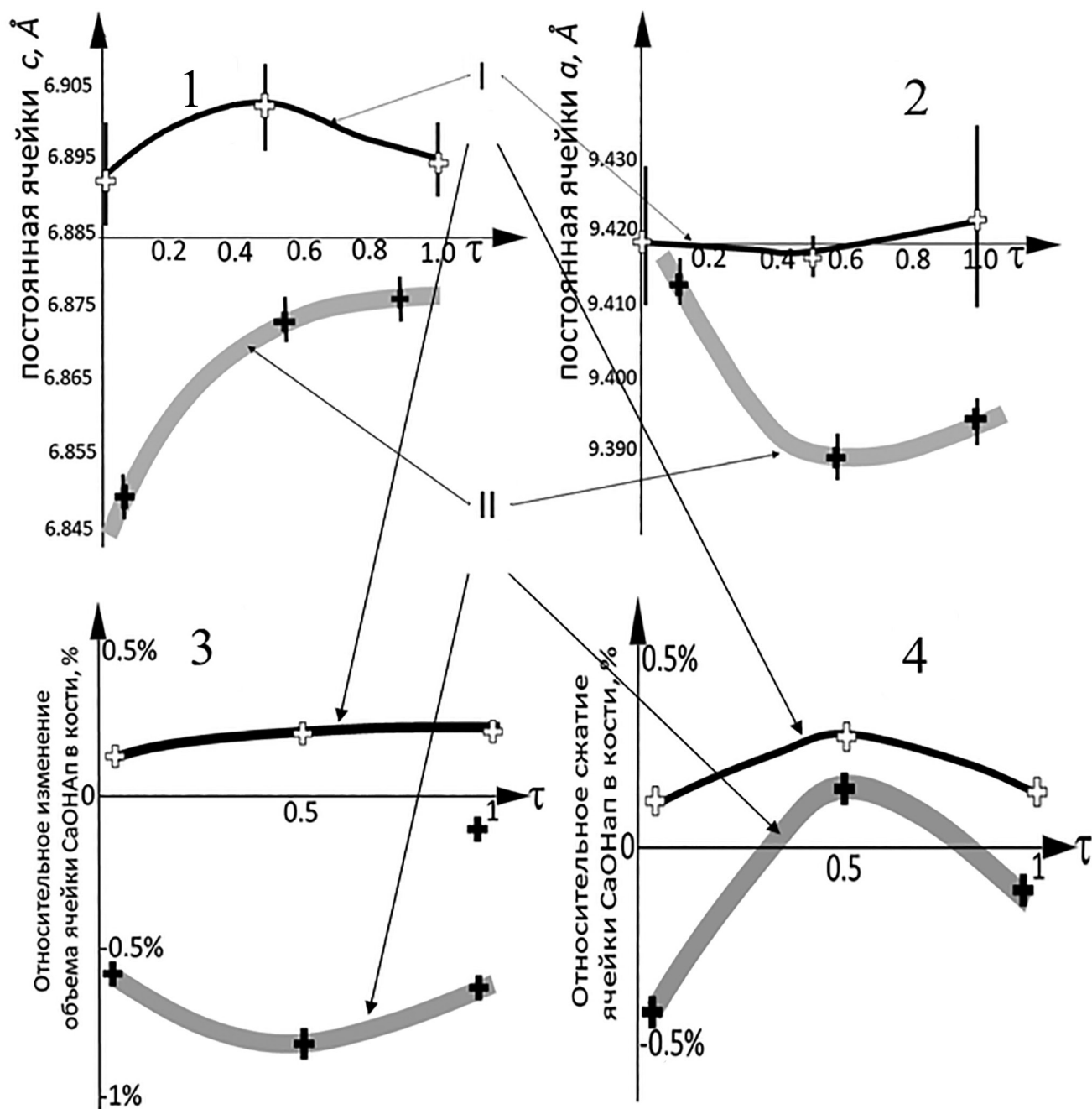


Рис. 3. Пространственно-временные изменения постоянных  $a$  и  $c$ , объемного и одноосного сжатия элементарной ячейки СаОНаР в зависимости от параметра  $\tau$ . Символы I и II указывают на соответствующую группу образцов.

минерализованной костной ткани. Установлено, что наряду с нарушениями стехиометрии важную роль в искажениях кристаллической структуры нативной кости играют размеры кристаллитов, дополнительные электростатические взаимодействия в минеральном матриксе и особенности распределения механических нагрузок при выполнении локомоторных функций. Показано, что количества атомов, формирующих области когерентного

рассеяния в костной ткани, могут различаться более чем на 2 порядка: менее  $2 \cdot 10^3$  в молодой кости и более  $300 \cdot 10^3$  в пористой кости. Дополнительные электростатические взаимодействия возникают в результате неравновесного распределения зарядов в кристаллитах и гидратных слоях. Следует отметить перспективность дальнейших исследований изменений кристаллической структуры минерализованной кости с целью создания новых методов контроля

возрастных процессов, лечения и восстановления поврежденных костных тканей, а также новых биотехнологий конструирования экологически чистых остеомиметических материалов для преобразования и аккумуляции электрической энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00172). Для проведения измерений использовалось оборудование ресурсных центров “Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники” и “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного Парка СПбГУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов-Никольский Ю.И., Миронов С.П., Омеляненко Н.П. и др. // Актуальные проблемы теоретической и клинической ортопедии. М.: ОАО “Типография “Новости”, 2005. 336 с.
2. Докторов А.А., Денисов-Никольский Ю.И. // Бюл. эксперим. медицины. 1993. Т. 119 (1). С. 61.
3. Pasteris J.D., Wopenka B., Valsami-Jones E. // Elements. 2008. V. 4. P. 97.
4. Wopenka B., Pasteris J.D. // Mater. Sci. Eng. C. 2005. V. 25 (2). P. 131.
5. Данильченко С.Н. // Вестник СумДУ. Сер. Физика, математика, механика. 2007. Т. 2. С. 33.
6. Pavlychev A.A., Avrunin A.S., Vinogradov A.S. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 504002. <https://doi.org/10.1088/27/50/504002>
7. Brykalova X.O., Kornilov N.N., Pavlychev A.A. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. P. 22686. <https://doi.org/10.1039/D2TA02340G>
8. Frank-Kamenetskaya O.V., Kol'tsov A.B., Kuz'mina M.A. et al. // J. Mol. Struct. 2011. V. 992. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.02.013>
9. Frank-Kamenetskaya O.V. // Minerals as Advanced Materials. Berlin: Springer, 2008. P. 241.
10. Pavlychev A.A., Brykalova X.O., Cherny A.A. et al. // Crystals. 2023. V. 13. P. 381. <https://doi.org/10.3390/cryst3030381>
11. Nelson D.G.A., Featherstone J.D.B. // Calcif. Tissue Int. 1982. V. 34. P. 69.
12. Vignoles M., Bonel G., Holcomb D.W. et al. // Calcif. Tissue Int. 1988. V. 43. P. 33.
13. Wolff J. Das Gesetz der Transformation der Knochen. Hirschwald, Berlin, 1892.
14. Konashuk A.S., Brykalova X.O., Kornilov N.N. et al. // Emergent Materials. 2020. V. 3. P. 515. <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00105-1>
15. Born M., Wolf E. Principles of Optics. Oxford; London: Pergamon Press, 1964.
16. Metzler R.A., Rez P. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 6758. <https://doi.org/10.1021/jp503565e>
17. Krüger P., Natoli C.R. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 712. P. 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012007>
18. Kalmey J.K., Lovejoy C.O. // Bone. 2002. V. 31. P. 327.
19. Boyde A., Riggs C.M. // Bone. 1990. V. 11. P. 35.
20. Carando S., Portigliatti-Barbos M., Ascenzi A. et al. // Bone. 1991. V. 12. P. 265.
21. Hong S.I., Hasche L., Bowland S. // Gerontologist. 2009. V. 49. P. 1. <https://doi.org/10.1093/geront/gnp006>
22. Brykalova X.O., Kornilov N.N., Rykov Y.A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 7839. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01722>
23. Brykalova X.O., Kornilov N.N., Cherny A.A. et al. // Eur. Phys. J. D. 2019. V. 73. P. 113. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-100114-8>
24. Сустав: Морфология, клиника, диагностика, лечение // Под ред. В.Н. Павловой и др. М.: ООО “Издательство “Медицинское информационное агентство”, 2011. 552 с.
25. Yucsoy B., Charles L.E., Baker B., Burchfiel C.M. // Work. 2015. V. 50. P. 261. <https://doi.org/10.3233/WOR-131739>
26. JCPDS No 09-0432
27. Аврунин А.С., Павлычев А.А., Денисов-Никольский Ю.И. и др. // Морфология. 2016. Т. 150. № 5. С. 77.
28. Rui Qi Song, Cölfen H. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 1301. <https://doi.org/10.1002/adma.200901365>



## ПРОЯВЛЕНИЕ ГИДРИДНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

© 2024 г. Е. А. Денисов<sup>1,\*</sup>, В. А. Дмитриев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: e.denisov@spbu.ru

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 23.01.2024 г.

Титановые и циркониевые сплавы являются незаменимыми конструкционными материалами во многих технических приложениях благодаря уникальным механическим и физико-химическим свойствам. Титан и цирконий относятся к четвертой – “титановой” группе, благодаря чему можно ожидать сходный характер проницаемости водорода через сплавы этих металлов. Представлены сравнение и анализ результатов экспериментов по водородопроницаемости этих сплавов. Выявлено, что для обоих сплавов кинетика проникновения водорода определяется главным образом низкой скоростью поверхностных процессов и фазовыми превращениями, происходящими в результате повышения концентрации водорода. Показано, что метод водородопроницаемости может быть использован для обнаружения предельной растворимости водорода в металлах.

DOI: 10.31857/S0023476124010082, EDN: szgzvh

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на все более широкое вытеснение металлических конструкционных материалов полимерными и композиционными, зачастую такая замена невозможна в силу предъявляемых к этим материалам требований. Как правило, они зависят от экстремальных условий эксплуатации – повышенными температурами, механическими нагрузками, химической агрессивностью прилегающей среды и др. Примерами таких приложений могут служить реактивные и турбореактивные двигатели, ядерные реакторы, турбины различного назначения и т.д. При этом выбор того или иного материала часто является компромиссом между его положительными свойствами и негативными особенностями. Иногда требования, предъявляемые к материалу, таковы, что выбор является практически безальтернативным. Именно таким образом сложилась ситуация с применением сплавов на основе циркония в ядерной энергетике. Благодаря исключительно низкому сечению захвата тепловых нейтронов цирконием и приемлемым остальным физико-химическим свойствам эти сплавы не имеют конкурентов при изготовлении оболочек тепловыделяющих элементов и дистанцирующих решеток в легководных ядерных энергетических реакторах.

Важность титановых сплавов для техники еще сложнее переоценить в силу уникальной комбинации их прочностных свойств, малой плотности и высокой коррозионной стойкости.

Титан и цирконий занимают соседствующее положение в периодической таблице элементов, относятся к четвертой группе, имеют сходное электронное строение, благодаря чему демонстрируют похожие химические свойства. В частности, при взаимодействии с водородом эти металлы могут образовывать гидридную фазу. Несмотря на то что гидриды этих металлов также обладают металлическими свойствами, из-за изменения типа и периода кристаллической решетки такой фазовый переход вызывает охрупчивание материала, что может приводить (а зачастую и приводит) к разрушению деталей и узлов, контактирующих с водородосодержащими средами. В качестве водородосодержащих сред могут выступать пароводяная смесь (например, в ядерных реакторах деления с водяным охлаждением), углеводороды (в нефтегазовой промышленности), газообразный водород. При низких концентрациях водорода его поглощение конструкционными материалами приводит к растворению в металлической матрице  $\alpha$ -фазы с гексагональной плотноупакованной решеткой. Однако при превышении определенного уровня

концентрации водорода, характерного для этого материала при данной температуре, дальнейшее поглощение приводит к образованию либо  $\beta$ -фазы (с объемно-центрированной решеткой), более рыхлой по сравнению с  $\alpha$ -фазой (при температурах выше температуры эвтектидного перехода), либо при более низких температурах хрупкой  $\delta$ -фазы гидрида металла. Такая концентрация называется предельной растворимостью (ПРТ) водорода (или Terminal solid solubility (TSS)). В связи с тем, что любые превращения структурно-фазового состава материала приводят к изменениям их механических характеристик, задача определения условий, при которых происходят такие превращения, является актуальной и практически значимой. Список методов, позволяющих зафиксировать трансформации в фазовом составе, весьма обширен. Среди наиболее распространенных можно отметить следующие:

- дифракция нейтронов (определяется момент начала перестройки кристаллической решетки) [1, 2];

- рентгенофазовый анализ [3–5];

- дифференциальная калориметрия (регистрируется выделение тепла в результате образования гидридов) [1, 6, 7];

- дилатометрический метод (регистрируется изменение размера образца, связанное с перестройкой решетки) [8, 9];

- по равновесному давлению разложения гидрида (например, в [10] образец насыщали из газовой фазы до разных концентраций при 400°C, концентрацию измеряли по падению давления в камере).

Реже применяются другие, более специфические методики:

- акустическая эмиссия [11];

- металлография [12];

- измерение динамического модуля упругости [13];

- малоугловое рассеяние нейтронов [14];

- измерение удельного сопротивления [15].

Разброс результатов по ПРТ, полученных разными методами/авторами, приписывают, как правило, к погрешности определения концентрации водорода. Это вполне справедливо, учитывая, что чаще всего для определения концентрации водорода в образце используется метод термодегазации насыщенных образцов, имеющий, как правило, существенную погрешность. Кроме того, в силу широкого спектра применяемых методов разброс получаемых разными авторами результатов может быть отнесен к неоднозначности интерпретации получаемых результатов. Однако помимо погрешностей, связанных с измерениями и обработкой результатов, а также различием применяемых

методов и образцов, причиной наблюдаемого разброса могут служить следующие обстоятельства:

- как отмечено в [13], ПРТ при изотермическом насыщении может отличаться от ПРТ, определяемой при охлаждении. Это подтверждается в работе [16] по изотермическому насыщению циркониевого сплава;

- там же отмечается, что ПРТ может зависеть от размера образующихся/растворяющихся гидридов;

- неоднородность образцов либо неоднородность распределения водорода по образцу. Практически все применяемые методы позволяют с большей или меньшей точностью определить концентрацию водорода в образце (причем усредненную по объему), при которой начинается образование гидридов. В то же время известно [17], что на распределение водорода в циркониевых сплавах влияют градиенты температурных полей (за счет термодиффузии), образующиеся при нагревании/охлаждении образца, и механических напряжений. Растягивающие напряжения приводят к локальному увеличению концентрации водорода и облегченному образованию гидридной фазы. Поэтому при различных исходных неоднородностях в образцах возможно наблюдение различных значений ПРТ;

- влияние предыстории в подготовке образцов на их свойства. Нельзя исключить изменение значения ПРТ при многократных фазовых переходах в процессе термоциклирования образцов;

- возможен также постепенный частичный выход водорода из образцов в ходе длительных экспериментов.

В то же время очевидно, что фазовые превращения, протекающие при насыщении гидридообразующих металлов, должны влиять на проникновение сквозь них водорода.

Метод водородопроницаемости для определения параметров взаимодействия водорода с чистыми металлами и сплавами достаточно хорошо развит в методическом плане. Эффективность его применения в различных модификациях подтверждена для многих  $d$ -переходных металлов.

Однако область его применения до последнего времени ограничивалась главным образом металлами, не испытывающими фазовых превращений в ходе эксперимента. То есть исследовались либо материалы, не образующие гидридной фазы, либо условия эксперимента исключали такие переходы. Одной из возможных причин этого ограничения является охрупчивание металла в результате гидридных превращений и вполне оправданное опасение экспериментаторов по поводу сохранения целостности мембраны в ходе проведения опытов. Единственной обнаруженной работой, в которой применялся метод водородопроницаемости для определения коэффициента диффузии водорода

в сплаве Zr-1%Nb, является [18]. В ней содержится указание на изменение кинетики проникновения при изменении фазового состава циркониевого сплава.

Между тем оказывается, что для переходных металлов, образующих гидриды с металлическими свойствами, несмотря на охрупчивание, мембраны сохраняют свою целостность даже при условии перехода большей части металла в гидридную фазу.

Цель настоящей работы – демонстрация того, каким образом проявляются фазовые превращения, вызванные накоплением водорода в металле, в кинетике проникновения водорода. Кроме того, показана возможность определения с помощью метода водородопроницаемости значений концентраций водорода, при которых начинается зарождение новой фазы в объеме металла.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Подготовка образцов.** В качестве материалов для исследований были выбраны промышленный циркониевый сплав Э-110 и титановый сплав ВТ1-0.

В качестве образцов использовали мембраны из сплава Э-110 толщиной 0.3 мм и мембраны из титанового сплава ВТ1-0 (99.46%  $\alpha$ -Ti) толщиной 0.1 мм. Сплав Э-110 (Zr, Nb – 0.9–1.1%, O – 0.05–0.09%) применяется в отечественной ядерной энергетике для изготовления дистанцирующих решеток, оболочек и заглушек для тепловыделяющих элементов в легководных реакторах типа ВВЭР. Диаметр образцов составлял 15 мм, однако в силу конструкции уплотнения область, доступная для проникновения водорода, имела диаметр 10 мм, что соответствует площади рабочей области  $S = 0.8 \text{ см}^2$ . Перед помещением образцов в вакуумную установку их поверхность проходила обработку абразивной бумагой для удаления оксидного слоя, препятствующего проникновению водорода. Все технологические процессы, начиная с очистки поверхности образца до проведения опытов по водородопроницаемости, проходили в инертной атмосфере аргона или в вакууме без контакта образца с воздухом, что исключало повторное образование оксидной пленки. После уплотнения образца в экспериментальной установке и откачки до  $10^{-7}$  торр проводился нагрев образца до необходимой температуры. Затем с входной стороны на образец подавалось определенное давление водорода, а с выходной стороны, находящейся под постоянной откачкой, при помощи квадрупольного масс-спектрометра фиксировался проникающий поток водорода.

## ИЗМЕРЕНИЯ

**Метод проницаемости** в его динамическом варианте (в режиме прорыва) заключается в том, что на исходно дегазированный образец в форме

мембраны с одной из его сторон одномоментно напускается водород при некотором давлении ( $p(t)$  – ступенчатая функция (функция Хевисайда)). В результате проникновения сквозь мембрану водород участвует в целом ряде элементарных процессов: адсорбция, растворение, диффузия, десорбция и др. В итоге эти элементарные процессы отражаются на кинетике потока водорода, прошедшего через мембрану. Регистрацию проникающего потока удобнее проводить при постоянной откачке объема на выходной стороне мембраны, что позволяет исключить из рассмотрения процесс адсорбции на этой поверхности. При этом по падению давления водорода в изолированной камере, соединенной со входной стороной мембраны, можно определить количество поглощенного мембраной газа.

**Определение концентрации водорода в образце.** Для анализа наблюдаемых кинетических кривых необходимо определение концентрации водорода в образце. Среднее по образцу значение этой величины может быть определено из разницы количества поглощенного на входной стороне водорода и десорбированного с выходной стороны образца. Тогда выражение для концентрации  $C$  принимает вид

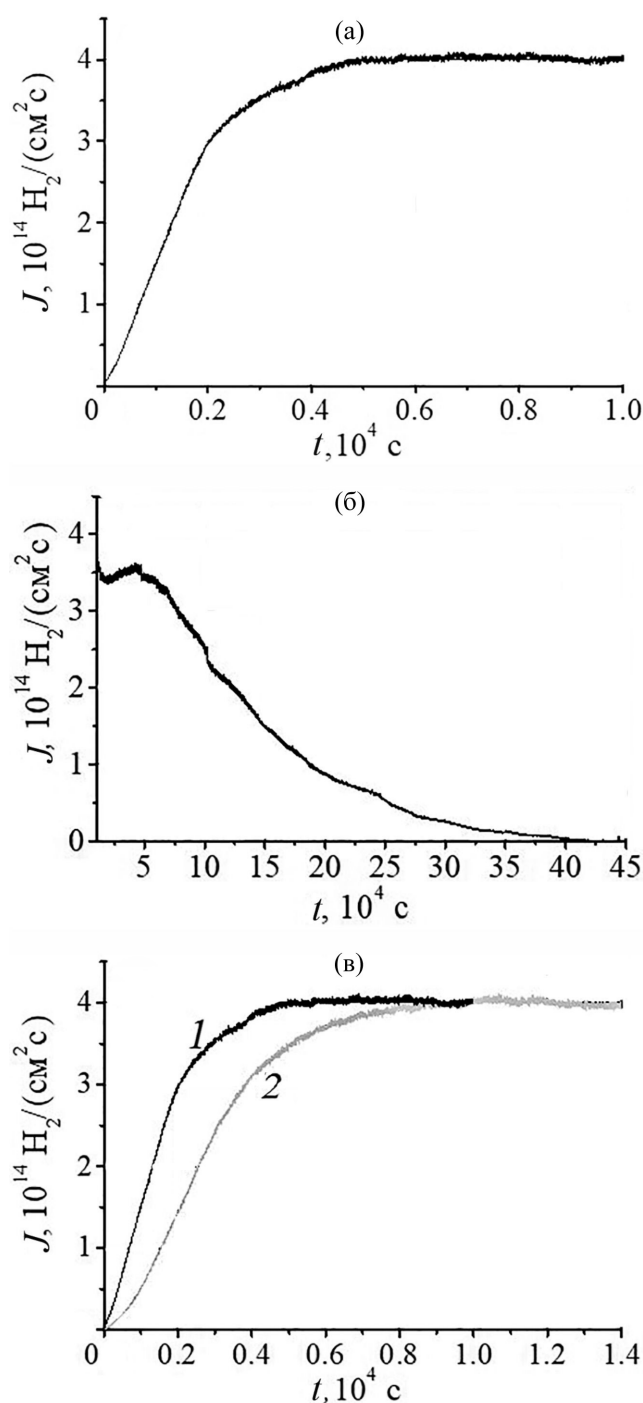
$$C(t) = 2 \frac{\frac{(p_0 - p(t))V_{in}N_A}{RT} - \int_0^t J_{des}(\tau) d\tau}{V_{memb}}, \quad (1)$$

где в правой части равенства находятся экспериментально измеряемые величины и физические константы:  $p_0$  – начальное давление во входном объеме,  $p(t)$  – давление в момент времени  $t$ ,  $V_{in}$  – величина входного объема,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура газа,  $J_{des}(t)$  – временная зависимость проникающего потока,  $V_{memb}$  – объем мембраны.

На рис. 1а представлена кинетическая кривая установления потока в режиме прорыва через мембрану из циркониевого сплава при температуре 550°C и давлении 16 торр. Спустя 10<sup>4</sup> с после напуска водорода на входную сторону была проведена его откачка, в результате чего можно было наблюдать падение потока на выходной стороне, представленное на рис. 1б. На рис. 1в в сравнении приведены кривые установления стационарного потока при одинаковой температуре 550°C и двух различных давлений – 8.2 и 16 торр. Из приведенных рисунков видно, что кинетика проникающего потока демонстрирует ряд характерных особенностей:

– время установления стационарного потока зависит от давления водорода на входной стороне – при увеличении давления время установления уменьшается;





**Рис. 1.** Кинетика установления стационарного потока водорода через циркониевую мембрану при температуре 550°C и давлении 16 торр (а). Кинетика спада проникающего потока после откачки водорода с входной стороны (б). Сравнение кинетики установления стационарного потока водорода через циркониевую мембрану при температуре 550°C при давлениях 16 (1) и 8.4 торр (2) (в).

— кинетика установления потока при напуске кардинально отличается от кинетики спада потока после откачки с входной стороны — кинетика спада намного более затянута, чем кинетика роста. Характерные времена для спада и роста различаются на 2 порядка величины;

— характерное время установления потока на несколько порядков превышает диффузионное время, которое для циркониевой мембраны данной толщины ( $l = 0.3$  мм) при 550°C составляет  $\tau = l^2/(6D) \sim 100$  с ( $D = 2 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>) [19], что указывает на отсутствие лимитирования кинетики установления потока диффузионным процессом;

— установившийся проникающий поток не зависит от давления водорода на входной стороне мембраны.

Данные особенности не могут быть описаны ни моделью диффузионно-лимитированного режима проницаемости, ни моделью поверхностно-лимитированного режима в чистом виде [20].

#### АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

*Циркониевый сплав с абразивной очисткой.* Для установления механизмов формирования кривых проницаемости, приведенных на рис. 1в, рассмотрим зависимость проникающего потока от средней концентрации водорода в образце, приведенную на рис. 2, для давления напуска 8.4 торр и температуры 550°C.

На этом же рисунке приведен результат аппроксимации начального участка квадратичной зависимостью:

$$J_{des} = J_0 + b^* (C_H + C_{H0})^2, \quad (2)$$

где  $J_0$  — фоновый поток десорбции,  $C_H$  — средняя концентрация водорода в образце, накопленная в процессе проникновения водорода,  $C_{H0}$  — исходная средняя концентрация водорода,  $b^*$  — константа скорости десорбции. Видно, что квадратичная аппроксимация хорошо описывает начальный участок экспериментальной зависимости при  $C_H < 6$  ат.%, что указывает на реализацию в данном эксперименте поверхностно-лимитированного процесса проникновения водорода и свидетельствует о втором порядке десорбционной кинетики на выходной стороне мембраны [20]. Однако дальнейшее увеличение концентрации водорода приводит к отклонению концентрационной зависимости проникающего потока от параболического вида с последующим выходом потока на стационарное значение. Такая особенность может быть связана с замедлением, а затем с прекращением роста концентрации водорода вблизи выходной поверхности, в то время как средняя концентрация в мембране продолжает расти. Это означает, что при  $C_H > 6$  ат.% часть поглощенного мембраной

водорода оказывается в связанном состоянии, а при установлении стационарного потока увеличение концентрации водорода в образце связано исключительно с увеличением количества “связанного” водорода. Механизм этого процесса обусловлен фазовым переходом с образованием гидридной  $\delta$ -фазы, выпадающей в объеме  $\alpha$ -фазы (фазы раствора) при достижении в ней ПРТ. По определению [21] ПРТ – максимальная концентрация в фазе твердого раствора, находящегося в равновесии с совместно существующей гидридной фазой. ПРТ при образовании гидроксида ( $C_{\text{tss}}$ ) несколько выше, чем при разложении ( $C_{\text{tssd}}$ ). Выпадение/разложение гидроксида возможно как при повышении/понижении концентрации растворенного водорода, так и при понижении/повышении температуры насыщенного водородом материала. В данной работе обсуждается проблема определения  $C_{\text{tss}}$  при изотермическом насыщении водородом.

Определить эту величину из рис. 2 можно исходя из следующих соображений. Рост проникающего потока происходит до тех пор, пока увеличивается концентрация водорода в фазе раствора ( $\alpha$ -фазе). Следовательно, предельная растворимость равна концентрации в растворе при полной концентрации, соответствующей стационарному проникающему потоку. В свою очередь, проникающий поток определяется именно концентрацией растворенного водорода как на начальном этапе проникновения:

$$J_{\text{des}} = b^* C_{\alpha}^2, \quad (3)$$

где  $C_{\alpha} = C_{\text{H}} + C_{\text{H}_0}$ , так и при достижении стационарного потока:

$$J_{\text{st}} = b^* C_{\text{tss}}^2. \quad (4)$$

Таким образом, определив в результате аппроксимации начального участка константу скорости десорбции  $b^*$ , представляется возможным определить значение предельной растворимости при образовании гидридной фазы:

$$C_{\text{tss}} = \sqrt{\frac{J_{\text{st}}}{b^*}}. \quad (5)$$

Применяя этот подход для обработки результатов на рис. 3, получаем  $b^* = 6.0 \cdot 10^{16} \text{H}_2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot (\text{ат.}\%)^{-2}$ ,  $J_{\text{st}} = 4.0 \cdot 10^{14} \text{H}_2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и вычисляем  $C_{\text{tss}} = 8.2 \text{ ат.}\%$ . Очевидно, что аналогичный результат получится при графическом решении данной задачи. Для этого необходимо найти точку пресечения квадратичной аппроксимации начального участка и прямой, аппроксимирующей стационарный поток ( $C_{\text{int}} = 7.7 \text{ ат.}\%$ ). К ней необходимо прибавить величину  $C_{\text{H}_0} = 0.5 \text{ ат.}\%$ , полученную в результате аппроксимации начального участка:

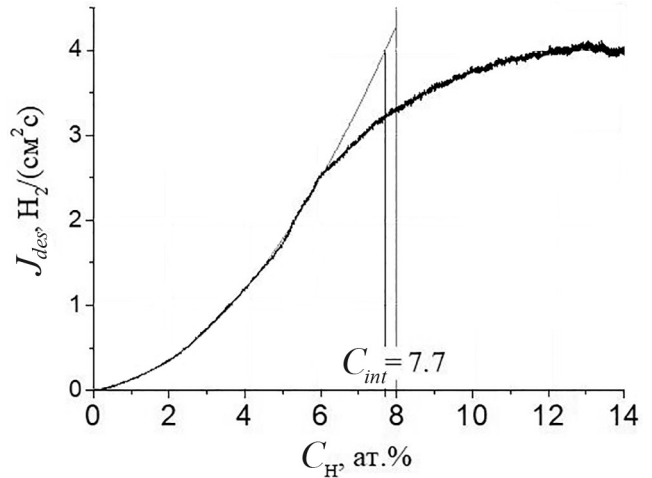


Рис. 2. Зависимость проникающего потока через циркониевый сплав при 550°C и давлении 8.4 торр (черная зашумленная линия). Серая вертикальная линия – результат аппроксимации начального участка квадратичной зависимостью.

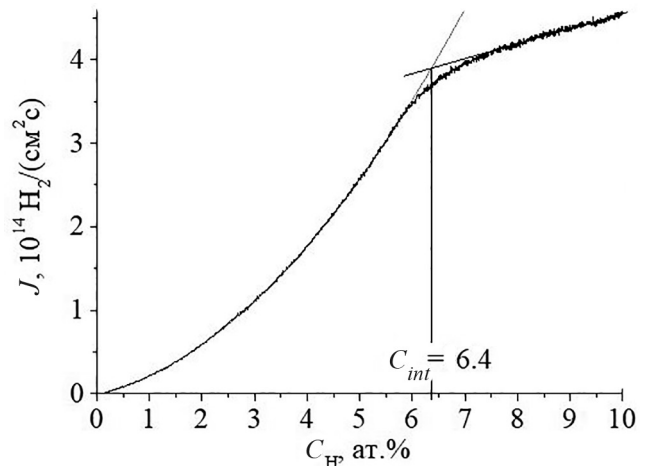


Рис. 3. Зависимость проникающего потока через циркониевый сплав с никелевым покрытием при 500°C и давлении 8.4 торр (черная зашумленная линия).

$$C_{\text{tss}} = C_{\text{int}} + C_{\text{H}_0} = 8.2 \text{ ат.}\%. \quad (6)$$

**Циркониевый сплав с никелевым покрытием.** Для увеличения скорости поверхностных процессов при пониженных температурах использовали никелевое напыление толщиной 10 мкм, нанесенное на обе стороны мембраны ионно-плазменным методом. Данный прием позволил исключить предварительную абразивную обработку мембраны и понизить температуру, при которой наблюдался заметный проникающий поток, до 400°C. Характерные особенности кинетики проникающего

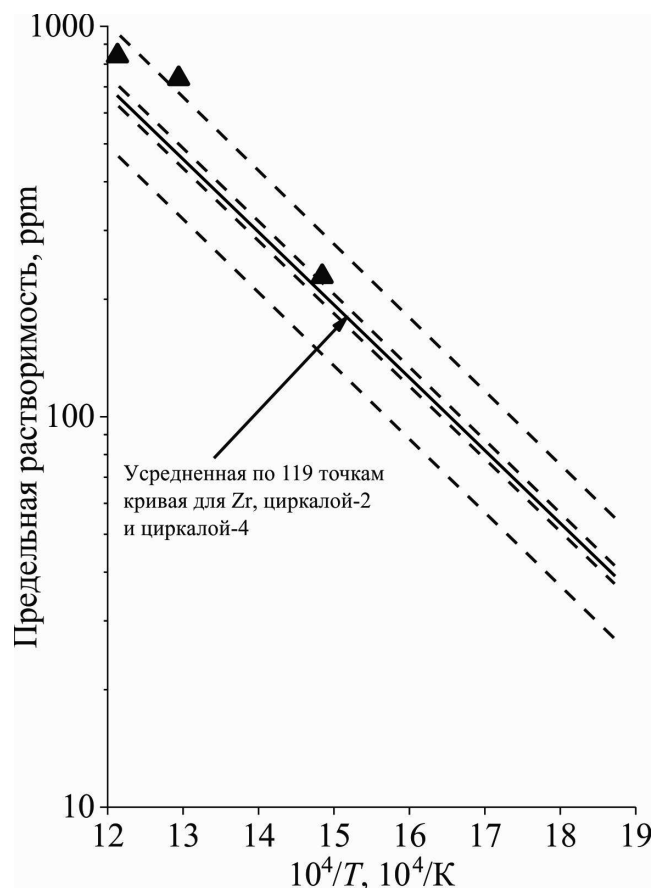


Рис. 4. Значения предельной растворимости в сравнении с данными [26].

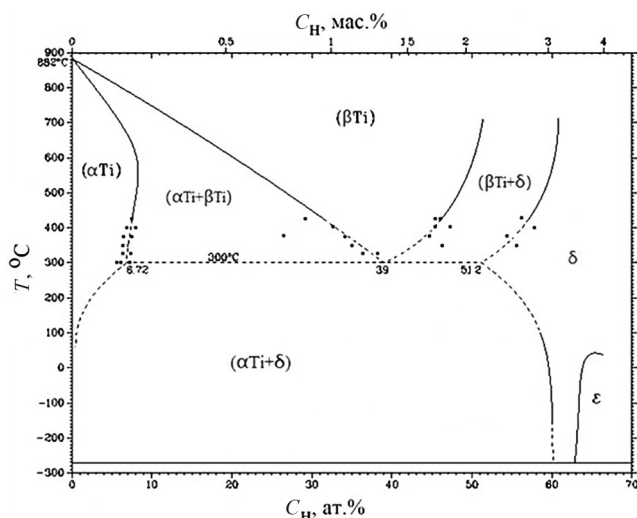


Рис. 5. Фазовая диаграмма Ti–H [27]. Квадратами отмечены значения концентрации, соответствующие границам фазовых областей, определенные в настоящей работе.

потока при этом сохранились. На рис. 3 приведена зависимость плотности проникающего потока от концентрации водорода в мембране при 500°C. Ее начальный участок аппроксимирован квадратичной функцией (2). Строго говоря, установления стационарного потока не наблюдается, но явно заметен переход к медленно растущей линейной зависимости при ~6.5 ат.%.  $C_{\text{tssp}}$  в таком случае удобнее определять графическим способом по точке пересечения параболической зависимости для начального участка и линейной для более высоких концентраций:

$$C_{\text{tssp}} = C_{\text{int}} + C_{\text{H}_0} = 6.4 \text{ ат.}\% + 1.1 \text{ ат.}\% = 7.5 \text{ ат.}\% \quad (7)$$

Таким образом были определены значения предельной растворимости водорода в циркониевом сплаве в температурном интервале 400–550°C, отмеченные на рис. 4 треугольниками в сравнении с данными работы [22], в которой приведено обобщение большого количества результатов измерений предельной растворимости в различных циркониевых сплавах. Видно, что полученные в данной работе значения весьма близки к литературным данным, что свидетельствует о возможности применения метода проницаемости для определения предельной растворимости водорода в гидридообразующих металлах.

**Проницаемость титанового сплава.** Фазовая диаграмма двойной системы Ti–H, представленная на рис. 5, имеет вид, сходный с диаграммой для водорода в цирконии [23]. Несмотря на очистку поверхности перед проведением опытов по проницаемости, минимальная температура, при которой можно было наблюдать заметный проникающий поток, составляла 300°C. При температурах 300–880°C водород может находиться в составе одной из трех фаз [24, 25]:  $\alpha$ -фаза раствора (ГПУ),  $\beta$ -фаза раствора (ОЦК), гидридная  $\delta$ -фаза (ГЦК). Изотермическое повышение концентрации водорода в титане вызывает следующий ряд процессов и фазовых превращений:

- повышение концентрации в  $\alpha$ -фазе раствора. Обозначим предельную концентрацию водорода в  $\alpha$ -фазе  $C_{\alpha\text{max}}$ ;
- образование и рост  $\beta$ -фазы раствора в объеме  $\alpha$ -фазы до полного замещения  $\alpha$ -фазы на  $\beta$ -фазу;
- повышение концентрации в  $\beta$ -фазе раствора (обозначим минимальную и предельную концентрации водорода в  $\beta$ -фазе  $C_{\beta\text{min}}$  и  $C_{\beta\text{max}}$  соответственно);
- образование гидридной  $\delta$ -фазы в объеме  $\beta$ -фазы до полного ее замещения на  $\delta$ -фазу;
- рост концентрации в  $\delta$ -фазе до максимальной концентрации, соответствующей предельному гидриду –  $\text{TiH}_2$  (обозначим минимальную концентрацию водорода в  $\delta$ -фазе  $C_{\delta\text{min}}$ ).



Для титанового сплава был проведен ряд экспериментов по водородопроницаемости в температурном интервале 300–425°C, в результате которых был выявлен сложный характер зависимости проникающего потока от концентрации водорода в мембране. Одна из таких зависимостей в качестве примера представлена на рис. 6. На ней можно выделить пять участков I–V, различающихся видом функциональной зависимости. При этом участки I и III хорошо описываются квадратичной функцией. Этот факт, во-первых, свидетельствует о реализации поверхностно-лимитированного режима проницаемости в данных экспериментах, а во-вторых, позволяет полагать, что на участках I и III проникающий поток обусловлен десорбцией водорода на выходной стороне мембраны из гомогенной  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы раствора соответственно при постепенно растущей концентрации водорода. Таким образом, область II, расположенная между ними, в которой рост потока имеет линейный характер с меньшей скоростью, можно связать с образованием и ростом зародышей  $\beta$ -фазы в объеме  $\alpha$ -фазы. Локальные концентрации в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах меняются слабо и равны примерно  $C_{\alpha\max}$  и  $C_{\beta\min}$  соответственно. Изменяется лишь соотношение объемов, занимаемых этими фазами. Замедление роста потока на этом этапе связано с тем, что десорбция на выходной стороне происходит главным образом из  $\alpha$ -фазы до тех пор, пока образование  $\beta$ -фазы не достигает выходной стороны. Аналогичным образом на участке IV происходит образование гидридной  $\delta$ -фазы в объеме  $\beta$ -фазы. Локальные концентрации в  $\beta$ - и  $\delta$ -фазах меняются слабо и находятся вблизи значений  $C_{\beta\max}$  и  $C_{\delta\min}$ . В результате, пока образование  $\delta$ -фазы не достигнет выходной стороны мембраны, десорбционный поток меняется слабо. Участок V характеризуется резким ростом проникающего потока с увеличением концентрации, что может быть объяснено заполнением всего объема мембраны  $\delta$ -фазой, десорбция из которой на выходной стороне сильно зависит от концентрации в ней водорода. Подытоживая сказанное выше, пограничные значения концентрации, при которых происходит смена характера зависимости проникающего потока от средней концентрации водорода, соответствуют  $C_{\alpha\max}$ ,  $C_{\beta\min}$ ,  $C_{\beta\max}$  и  $C_{\delta\min}$ . В данной работе эти значения определяли как абсциссы точек пересечения графиков функций, аппроксимирующих характерные участки зависимости проникающего потока от концентрации: участки I, III, V были аппроксимированы квадратичной функцией, II и IV – линейной. Полученные таким образом значения концентраций для массива экспериментальных кривых представлены на рис. 5 в виде квадратов, нанесенных на фазовую диаграмму для системы Ti–H. Видно, что экспериментальные точки, полученные описанным выше методом, лежат вблизи соответствующих границ фазовых областей,

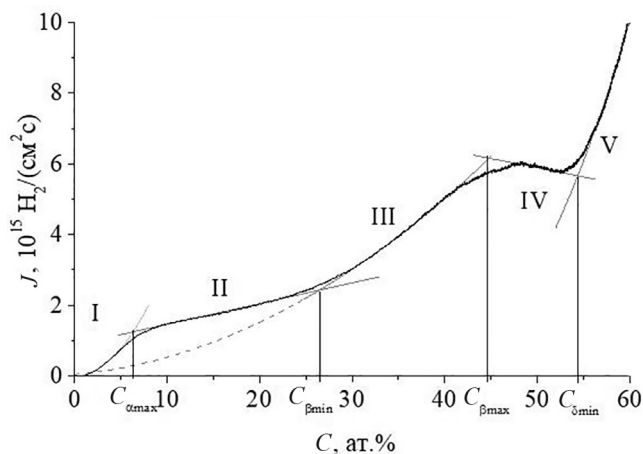


Рис. 6. Зависимость проникающего потока водорода через мембрану из титанового сплава от средней концентрации водорода в образце при 375°C.

что является подтверждением корректности приведенных рассуждений, адекватности модели проникновения водорода при наличии фазовых превращений, а также возможности применения метода водородопроницаемости для определения величины предельной растворимости водорода в различных фазах. Необходимо отметить, что подавляющее большинство традиционных методик определения ПРТ, упомянутых во введении, позволяют определить концентрацию водорода в растворе, при которой начинается образование гидридной фазы. В то время как методика, представленная в работе, позволяет определить (помимо этого значения) максимальную концентрацию в растворе, находящегося в равновесии с гидридной фазой, т.е. истинную величину предельной растворимости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом водородопроницаемости в режиме прорыва проведены исследования промышленных сплавов Zr и Ti. Обнаружен сложный и нетипичный для классических моделей проницаемости характер кинетики установления проникающего потока. Показано, что описание наблюдаемых кинетических кривых возможно только с учетом фазовых переходов, вызванных постепенным увеличением концентрации водорода в мембране. Более того, используя зависимость проникающего потока от концентрации при поверхностно-лимитированном режиме проникновения, можно установить граничные значения концентрации, соответствующие образованию новой фазы. В частности, величину предельной растворимости водорода при образовании гидроксида металла. Полученные значения находятся в хорошем согласии с результатами, приводимыми в литературе, как для циркония, так и для титана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khatamian D., Root J.H.* // J. Nucl. Mater. 2008. V. 372. P. 106.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.02.010>
2. *Root J.H., Fong R.W.L.* // J. Nucl. Mater. 1996. V. 232. P. 75.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(96\)00379-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(96)00379-0)
3. *Zanellato O., Preuss M., Buffiere J.-Y. et al.* // J. Nucl. Mater. 2012. V. 420. P. 537.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.009>
4. *Vizcaino P., Santisteban J.R., Vicente Alvarez M.A. et al.* // J. Nucl. Mater. 2014. V. 447. P. 82.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.025>
5. *Blackmur M.S., Robson J.D., Preuss M. et al.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 464. P. 160.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.04.025>
6. *Une Katsumi, Ishimoto Shinji* // J. Nucl. Sci. Technol. 2004. V. 41. P. 949.  
<https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9715569>
7. *Khatamian D., Ling V.C.* // J. Alloys. Compd. 1997. V. 253–254. P. 162.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02947-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02947-7)
8. *Singh R.N., Mukherjee S., Gupta A., Banerjee S.* // J. Alloys. Compd. 2005. V. 389. P. 102.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.07.048>
9. *Slattery G.F.* // J. Nucl. Mater. 1969. V. 32. P. 30.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(69\)90139-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(69)90139-1)
10. *Sinha V.K.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1976. V. 72. P. 134.  
<https://doi.org/10.1039/F19767200134>
11. *Coleman C.E., Ambler J.F.R.* // Scripta Metallurgica. 1983. V. 17. P. 77.  
[https://doi.org/10.1016/0036-9748\(83\)90074-1](https://doi.org/10.1016/0036-9748(83)90074-1)
12. *Cann C.D., Atrens A.* // J. Nucl. Mater. 1980. V. 88. P. 42.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(80\)90384-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(80)90384-0)
13. *Pan Z.L., Ritchie I.G., Puls M.P.* // J. Nucl. Mater. 1996. V. 228. P. 227.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(95\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(95)00217-0)
14. *Fong R.W.L., Spooner S.* // Scr. Mater. 1994. V. 30. P. 649.  
[https://doi.org/10.1016/0956-716X\(94\)90445-6](https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90445-6)
15. *Paton N.E., Hickman B.S., Leslie D.H.* // Metall. Trans. 1971. V. 2 (10). P. 2791.  
<https://doi.org/10.1007/bf02813253>
16. *Pan Z.L., Puls M.P., Ritchie I.G.* // J. Alloys. Compd. 1994. V. 211–212. P. 245.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90493-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90493-6)
17. *Власов Н.М., Зазноба В.А.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. С. 49
18. *Саквин И.С.* // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов “XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых”, Томск, 23–26 апреля 2019 С. 280. <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/55850>
19. *Puls M.P.* // Engineering Materials. 2012. London. P. 153.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4195-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4195-2_5)
20. *Писарев А.А., Цветков И.В., Маренков Е.Д., Ярмо С.С.* Проницаемость водорода через металлы: учебное пособие. М.: МИФИ, 2008. 144 с.
21. *Fukai Y.* The Metal–Hydrogen System. Basic Bulk Properties. Springer ISBN 10: 3540556370 ISBN 13: 9783540556374
22. *Kearns J.J.* // J. Nucl. Mater. 1967. V. 22. P. 292.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90047-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90047-5)
23. *Zuzek E., Abdata J.R.* // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. P. 386.  
<https://doi.org/10.1007/bf02843318>
24. *Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В.* Гидридные системы: Справочник. М.: Металлургия, 1992. 352 с.
25. *Левинский Ю.В., Патрикеев Ю.Б.* Водород в металлах и интерметаллидах. М.: Научный мир, 2017. 546 с.
26. *Kearns J.J.* // J. Nucl. Mater. 1967. V. 22. P. 292.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90047-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90047-5)
27. *San-Martin A., Manchester F.D.* // Bull. Alloy Phase Diagr. 1987. V. 8. P. 30.  
<https://doi.org/10.1007/BF02868888>

## СТИМУЛИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ ОБРАЗОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГЕКСАГОНАЛЬНОМ НИТРИДЕ БОРА

© 2024 г. Ю. В. Петров<sup>1,\*</sup>, О. Ф. Вывенко<sup>1</sup>, О. А. Гогина<sup>1</sup>, С. Ковальчук<sup>2</sup>, К. Болотин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Свободный университет Берлина, Берлин, Германия

\*E-mail: y.petrov@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

Исследовано изменение интенсивности катодолюминесценции гексагонального нитрида бора в коротковолновой части спектра в процессе возбуждения электронным пучком. Показано, что интенсивность пика на длине волны 215 нм, связываемого с переходами зона–зона, убывает в процессе возбуждения электронами и стремится к стационарному значению, в то время как интенсивность пика на длине волны 320 нм возрастает под действием электронного облучения. Эта полоса, вероятно, обусловлена образованием центров люминесценции под действием электронного облучения.

DOI: 10.31857/S0023476124010094, EDN: syihyy

### ВВЕДЕНИЕ

Методы квантовой информатики в последние годы вызывают значительный интерес в научном сообществе, но их практическая реализация требует развития соответствующей элементной базы, в частности источников и детекторов одиночных фотонов. Источники одиночных фотонов могут быть реализованы несколькими способами, например на основе точечных дефектов в широкозонных полупроводниках [1], одним из которых является гексагональный нитрид бора (h-BN) [2]. Данный материал обладает шириной запрещенной зоны 6.08 эВ [3] и набором точечных дефектов, позволяющим получить фотоны с энергией в широком спектральном диапазоне. Однако для их использования на практике необходима разработка методов контролируемого создания дефектов с локализацией в заранее заданной области. В качестве таких методов рассматривают облучение ионами [4–8], электронами [2, 9, 10], а также осаждение углерода, индуцированное электронным облучением [11]. Эффективное применение любого из перечисленных методов требует детального изучения природы центров люминесценции в h-BN.

В спектре люминесценции гексагонального нитрида бора присутствуют три основные полосы с максимумами при энергии фотонов 2, 3.9

и 5.8 эВ. Полоса в ультрафиолетовом диапазоне с энергией фотона 5.8 эВ близка к краю собственного поглощения, ее связывают с непрямым экситоном [3]. Другие две полосы связывают с различными точечными дефектами, но мнения о конкретном типе дефектов, ответственных за каждую из этих полос, расходятся. Полосу с максимумом около 2 эВ приписывают оборванным связям атомов бора [12], комплексу из вакансии азота и антиструктурного дефекта (атом азота в позиции атома бора) [13], а также комплексу из вакансии азота и примеси углерода в позиции атома бора [14]. Полосу с максимумом около 3.9 эВ связывают с присутствием примесей и приписывают либо примеси углерода в позиции атома азота [15], либо комплексу примесей углерода и кислорода [16]. Несмотря на расхождение во мнениях на природу центров люминесценции, в этих работах было показано, что они обладают свойствами источников одиночных фотонов, следовательно, представляя интерес для дальнейшего изучения и поиска способов их управляемого формирования.

Как было показано в [2], облучение электронами может приводить к увеличению интенсивности полосы 3.9 эВ за счет образования дополнительного широкого максимума. Соответствующие ему центры люминесценции не обладали свойствами



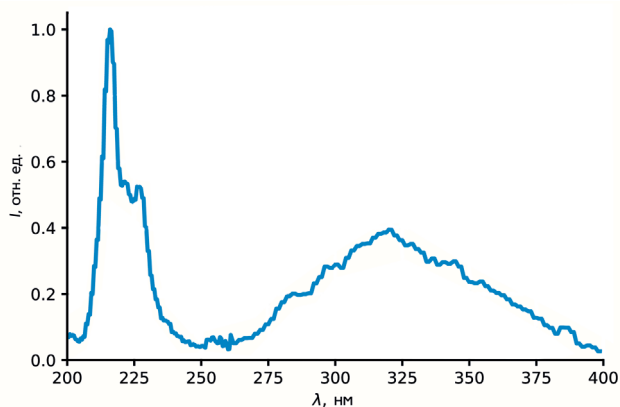


Рис. 1. Суммарный спектр КЛ h-BN.

однофотонных источников, в то время как набор полос, связываемых с примесью углерода, оставался неизменным. В то же время в [11] было продемонстрировано значительное увеличение интенсивности всего набора полос при осаждении углеродсодержащего слоя в результате электронного облучения. Данный факт мог быть обусловлен как присутствием дополнительного углерода, так и воздействием электронным пучком. Для того чтобы получить информацию о механизмах формирования соответствующих центров люминесценции, необходимо провести дополнительные исследования. Настоящая работа посвящена изучению свойств полосы 3.9 эВ в спектре люминесценции гексагонального нитрида бора и влияния облучения электронами на свойства этой полосы.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовали тонкий кристалл гексагонального нитрида бора, полученный в результате отщепления от монокристалла производства Ossila Ltd, синтезированного методом газотранспортной химической реакции с чистотой не хуже 99.99%. После отщепления кристалл был перенесен на подложку нитрида кремния на кремнии. Исследования методом катодолуминесценции (КЛ) проводили в диапазоне длин волн 200–700 нм в растровом электронном микроскопе Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации GatanMono CL3+ в режиме непрерывного сканирования электронным пучком с энергией 5 кэВ и током 3 нА. Для выявления необратимых изменений в процессе измерения, влияющих на спектр КЛ исходного образца, усредненный по полю зрения спектр одного и того же образца последовательно регистрировали 10 раз. Среднее время записи одного спектра составляло 354 с. Спектры регистрировали при плотности потока электронов порядка

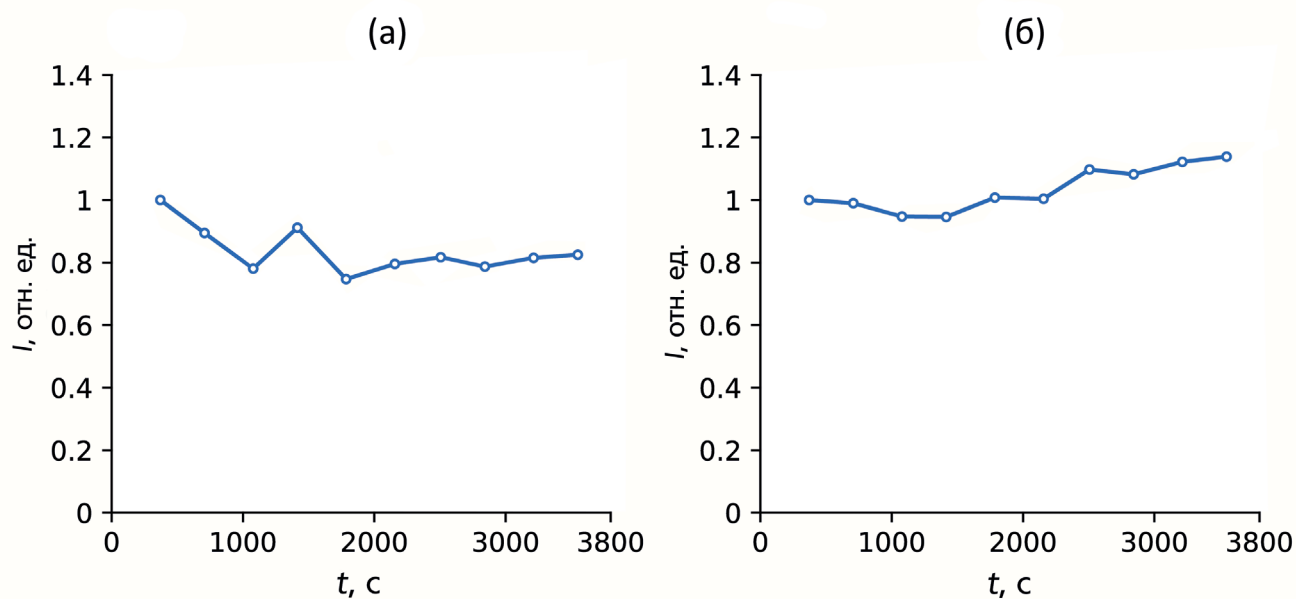
$10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Зависимости интенсивности полос КЛ от времени получали в режиме непрерывного сканирования прямоугольных областей размером  $10.5 \times 7.6$  и  $5.0 \times 3.8$  мкм, для которых плотность потока электронов составляла  $2.35 \times 10^{16}$  и  $9.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

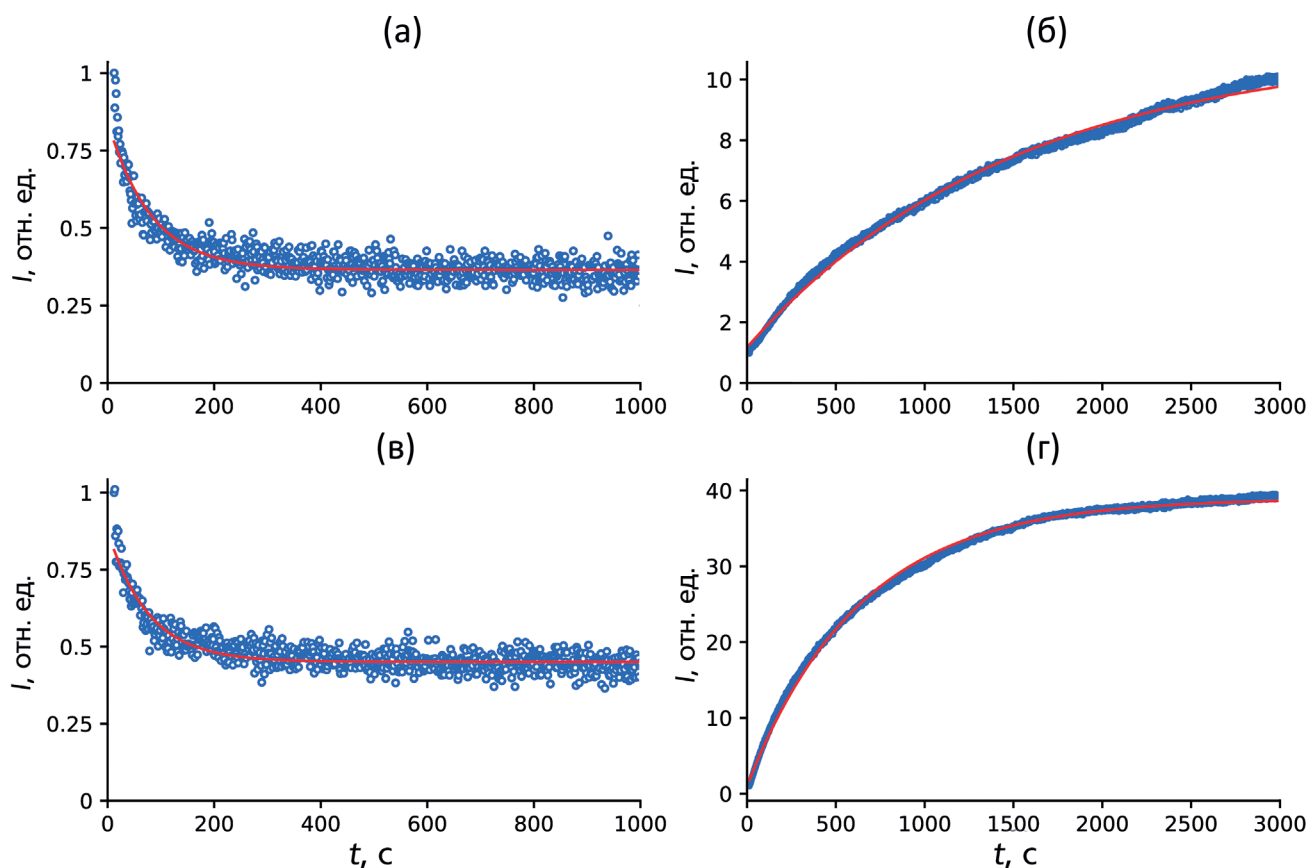
Спектр КЛ, полученный путем суммирования 10 последовательно измеренных спектров, представлен на рис. 1. Как можно видеть, в нем присутствуют две наиболее выраженные полосы с максимумами на длине волны 215 и около 320 нм. Полоса с максимумом около 320 нм удовлетворительно аппроксимируется набором гауссовых полос. Положения их максимумов такие же, как в [11], но полуширина полос меньше. Были получены интегральные интенсивности обеих полос в измеренных спектрах – полосы 215 нм в диапазоне 200–250 нм и полосы 320 нм в диапазоне 278–386 нм. Зависимости интегральных интенсивностей от времени воздействия электронным пучком при записи спектров КЛ приведены на рис. 2.

Из рисунка видно, что в процессе регистрации спектров КЛ за время порядка нескольких тысяч секунд интенсивность полосы 215 нм уменьшалась приблизительно на 20%, а интенсивность полосы 320 нм увеличивалась примерно на 15%. Следовательно, приведенный на рис. 1 спектр КЛ изменился в процессе его регистрации в сторону завышения интенсивности полосы 320 нм по отношению к интенсивности полосы 215 нм, но не более чем в 1.4 раза.

На следующем этапе эксперимента были измерены зависимости интенсивности КЛ на длинах волн, соответствующих максимумам интенсивностей обеих полос, от времени при воздействии электронами с плотностью потока на 3 порядка выше, чем при записи спектров. Полученные зависимости приведены на рис. 3. Из них можно видеть, что интенсивность полосы 215 нм падает под действием облучения электронами и через несколько сотен секунд достигает стационарного значения, составляющего порядка половины интенсивности в начальный момент воздействия. При большей плотности потока электронов стационарное значение больше. В случае полосы 320 нм интенсивность возрастает со временем воздействия электронами сублинейно. Она увеличивается медленнее, чем уменьшается интенсивность полосы 215 нм, а насыщение интенсивности при использованной плотности потока электронов не наблюдается после воздействия в течение тысячи секунд. При большей плотности потока электронов наблюдается более быстрый и больший по величине рост интенсивности полосы 320 нм (рис. 3в, 3г).



**Рис. 2.** Зависимости интегральных интенсивностей полос 215 (а) и 320 нм (б) от времени, полученные из последовательно измеренных спектров КЛ.



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности КЛ от времени воздействия электронами, длина волны и плотность потока электронов: а – 215 нм,  $2.35 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; б – 320 нм,  $2.35 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; в – 215 нм,  $9.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; г – 320 нм,  $9.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация с использованием выражений (1) и (2). Интенсивность КЛ нормирована на значение в начальный момент времени измерения.

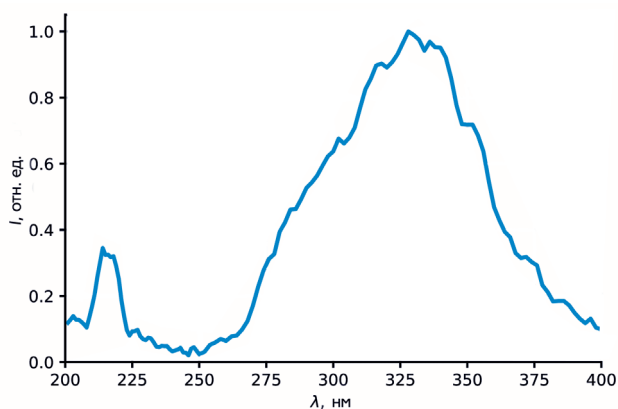


Рис. 4. Спектр КЛ h-BN после электронного облучения.

Спектр КЛ, зарегистрированный после окончания облучения электронами, приведен на рис. 4. Как можно видеть, в результате продолжительного облучения интенсивность полосы 320 нм существенно увеличилась и превысила интенсивность полосы 215 нм, более интенсивной в исходном образце. Дополнительных полос КЛ в исследуемом спектральном диапазоне после длительного воздействия электронным пучком не возникло.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные спектральные распределения КЛ содержат две основные полосы люминесценции — 215 нм (5.8 эВ) и 320 нм (3.9 эВ), характерные для спектров КЛ гексагонального нитрида бора. Зависимость интенсивности полосы 5.8 эВ от времени воздействия электронным пучком аппроксимируется экспоненциально убывающей функцией (рис. 3):

$$I = a \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + b \quad (1)$$

с постоянной времени  $\tau_1 = 81 \pm 3$  с для плотности потока электронов  $2.35 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $77 \pm 3$  с для  $9.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Можно заключить, что в проведенном эксперименте скорость, с которой убывает интенсивность полосы 5.8 эВ, в пределах погрешности не зависит от плотности потока электронов.

Аналогичная зависимость интенсивности от времени для полосы 3.9 эВ (рис. 3) аппроксимируется функцией вида

$$I = a \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right) + b \quad (2)$$

с постоянной времени  $\tau_2 = 1488 \pm 2$  с для плотности потока электронов  $2.35 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $635 \pm 1$  с для  $9.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Поскольку полоса 5.8 эВ так или иначе связывается с рекомбинацией зона—зона носителей заряда, уменьшение ее интенсивности свидетельствует о возникновении дополнительных каналов рекомбинации под действием облучения электронами. Скорость снижения интенсивности в пределах погрешности не зависит от плотности потока электронов. Отсюда можно заключить, что электронный пучок является стимулом для образования центров рекомбинации в h-BN, но плотность потока электронов, использованная в эксперименте, не является фактором, ограничивающим скорость этого процесса.

В отличие от затухающей полосы 5.8 эВ интенсивность полосы 3.9 эВ возрастает со временем воздействия электронным пучком. Поэтому можно предположить, что в процессе такого воздействия образуются центры люминесценции, ответственные за данную полосу. Рекомбинация неравновесных носителей заряда на таких центрах не является основной причиной снижения интенсивности полосы 5.8 эВ, поскольку рост интенсивности полосы 3.9 эВ происходит на порядок медленнее, чем спад интенсивности полосы 5.8 эВ.

Одним из процессов, имеющих место при облучении электронами в растровом электронном микроскопе, является осаждение слоя углеводородных загрязнений за счет разложения остаточных газов. Появление такого слоя на поверхности h-BN должно приводить к изменению скорости поверхностной рекомбинации и может быть одной из причин уменьшения интенсивности полосы 5.8 эВ. Углеводородный слой может также служить источником примеси углерода, внедряемой в объем образца посредством диффузии, усиленной электронным облучением. Поскольку полосу КЛ 3.9 эВ связывают с присутствием примеси углерода, это должно приводить к росту ее интенсивности аналогично случаю, описанному в [11].

Само наличие в спектре КЛ полосы 5.8 эВ, ассоциируемой с непрямым экситоном [3], свидетельствует о том, что концентрация центров рекомбинации в данном образце не настолько велика, чтобы приводить к невозможности наблюдения рекомбинации зона—зона, как, например, в случае образцов порошка нитрида бора с высокой концентрацией примесей [17]. Однако отношение интенсивности полосы 3.9 эВ к интенсивности полосы 5.8 эВ в спектре КЛ данного образца значительно выше, чем в спектрах КЛ образцов, полученных при высоком давлении из бариевого расплава [18], а полуширина гауссовых компонент в разложении полосы 3.9 эВ больше. Кроме того, под действием электронного облучения наблюдается рост интенсивности полосы 3.9 эВ, причем более значительный, чем в образцах, полученных при высоком давлении [11]. Данные факты свидетельствуют о том, что гексагональный нитрид бора,



полученный методом газотранспортной реакции, исходно содержит большее количество дефектов, чем нитрид бора, полученный при высоком давлении. Воздействие электронами с энергией 5 кэВ приводит к преобразованию части дефектов в центры люминесценции, ответственные за полосу 3.9 эВ. Учитывая, что соответствующие центры люминесценции так или иначе связывают с присутствием углерода, можно предположить, что либо исходные образцы уже содержат примесь углерода, которая преобразуется в центры люминесценции под действием электронного облучения, либо углерод внедряется из осаждаемых электронным пучком углеводородных загрязнений с последующим образованием центров люминесценции. В последнем случае вероятность образования центров люминесценции возрастет при наличии дополнительных дефектов в объеме образца. Если принять примесь углерода в позиции атома азота в качестве модели центра люминесценции, ответственного за полосу 3.9 эВ [15], то образование таких центров упрощается при наличии вакансий азота в исходном материале. В случае модели комплекса азота и кислорода, предлагаемой в [16], помимо вакансии азота образованию центров люминесценции будет способствовать наличие примеси кислорода в исходном образце. Независимо от того, присутствует ли примесь углерода в исходном h-BN или внедряется с поверхности в процессе электронного облучения, образование новых дефектов, являющихся центрами люминесценции, вероятнее всего происходит в результате усиленных рекомбинаций реакций дефектов [19], стимулированных возбуждением большого количества неравновесных носителей заряда под действием электронного облучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние продолжительного воздействия электронным пучком на люминесцентные свойства гексагонального нитрида бора, выращенного методом газотранспортной реакции. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в ходе электронного облучения образуется новый канал рекомбинации, снижающий интенсивность люминесценции зона–зона. Одновременно с этим дефекты, присутствующие в исходном материале, перестраиваются с образованием центров люминесценции, ответственных за полосу с максимумом около 320 нм. Эффективность такого процесса, очевидно, зависит от технологии, по которой выращивали исходный кристалл h-BN. Исходя из этого можно заключить, что эффект увеличения интенсивности полосы 320 нм в значительной степени определяется наличием в исходном материале ростовых дефектов, концентрация которых значительно варьируется

в зависимости от метода выращивания кристаллов h-BN. В кристаллах, выращенных газотранспортным методом, таких дефектов, по-видимому, значительно больше, чем в кристаллах, полученных из бариевого расплава. Полученный эффект увеличения интенсивности люминесценции может быть использован для управляемого создания центров люминесценции в h-BN посредством электронного облучения, однако необходимо принимать во внимание технологию роста исходного кристалла, задающую начальные условия процессов трансформации под действием электронного облучения.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00067, <https://rscf.ru/project/23-22-00067/>). Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению “Нанотехнологии” Научного парка СПбГУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aharonovich I., Englund D., Toth M. // *Nature Photonics*. 2016. V. 10. № 10. P. 631. <https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2016.186>
2. Bourrellier R., Meuret S., Tararan A. et al. // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 7. P. 4317. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01368>
3. Cassabois G., Valvin P., Gil B. // *Nature Photonics*. 2016. V. 10. № 4. P. 262. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.277>
4. Chejanovsky N., Rezai M., Paolucci F. et al. // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 11. P. 7037. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03268>
5. Ziegler J., Klaiss R., Blaikie A. et al. // *Nano Lett.* 2019. V. 19. № 3. P. 2121. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00357>
6. Петров Ю.В., Гогина О.А., Вывенко О.Ф. и др. // *ЖТФ*. 2022. Т. 92 № 8. P. 1166. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.08.52778.66-22>
7. Grosso G., Moon H., Lienhard B. et al. // *Nature Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00810-2>
8. Guo N.J., Liu W., Li Z.P. et al. // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 2. P. 1733. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04564>
9. Choi S., Tran T.T., Elbadawi C. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. № 43. P. 29642. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09875>
10. Bianco F., Corte E., Tchernij S.D. et al. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 4. P. 739. <https://doi.org/10.3390/nano13040739>
11. Petrov Yu.V., Vyvenko O.F., Gogina O.A. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2103. № 1. P. 012065. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012065>

12. *Turiansky M.E., Alkauskas A., Bassett L.C., Van de Walle C.G.* // *Phys. Rev. Lett.* 2019. V. 123. № 12. P. 127401.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.127401>
13. *Tran T.T., Bray K., Ford M.J. et al.* // *Nature Nanotechnol.* 2016. V. 11. № 1. P. 37.  
<https://doi.org/10.1038/NNANO.2015.242>
14. *Tawfik S.A., Ali S., Fronzi M. et al.* // *Nanoscale.* 2017. V. 9. № 36. P. 13575.  
<https://doi.org/10.1039/C7NR04270A>
15. *Pelini T., Elias C., Page R. et al.* // *Phys. Rev. Mater.* 2019. V. 3. № 9. P. 094001.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.094001>
16. *Vokhmintsev A., Weinstein I., Zamyatin D.* // *J. Luminescence.* 2019. V. 208. P. 363.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.036>
17. *Hara K., Liu X., Yamauchi M. et al.* // *Phys. Status. Solidi. C.* 2011. V. 8. № 7–8. P. 2509.  
<https://doi.org/10.1002/pssc.201001159>
18. *Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H.* // *Nature Mater.* 2004. V. 3. № 6. P. 404.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1134>
19. *Kimerling L.C.* // *Solid-State Electronics.* 1978. V. 21. № 11–12. P. 1391.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1101\(78\)90215-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(78)90215-0)

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В МОНОКРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ С ПЛЕНКОЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. О.Л. Балышева<sup>1,\*</sup>, А.С. Койгеров<sup>2</sup>, Б.Ц. Ракшаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: balysheva@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2023 г.  
После доработки 20.02.2023; 02.03.2023 г.  
Принята к публикации 2.03.2023 г.

Приведены результаты расчетов характеристик поверхностных акустических волн в структурах монокристалл ниобата лития/пленка диоксида кремния, используемых для повышения термостабильности акустоэлектронных устройств на монокристаллических подложках. Выполнено моделирование методом конечных элементов в пакете COMSOL и рассчитаны скорость, коэффициент электромеханической связи и температурный коэффициент частоты в структурах с ниобатом лития различных срезов. Сравнение полученных результатов с известными данными из литературных источников показало хорошее совпадение. Практическая значимость заключается в использовании полученных параметров при разработке различных классов акустоэлектронных устройств.

DOI: 10.31857/S0023476124010105, EDN: sxmsmk

### ВВЕДЕНИЕ

Устройства акустоэлектроники составляют значительную часть применений монокристаллов ниобата лития. Благодаря сильно выраженному пьезоэлектрическому эффекту ниобат лития на протяжении нескольких десятков лет успешно используется для подложек фильтров на поверхностных акустических волнах (ПАВ). Для применения в качестве подложек устройств на ПАВ выделяют ряд важнейших параметров, знание которых необходимо для разработки устройств. К ним относятся: скорость ПАВ в монокристалле, коэффициент электромеханической связи (КЭМС), температурные коэффициенты скорости (ТКС), частоты (ТКЧ), задержки (ТКЗ), затухание ПАВ в материале, угол отклонения потока энергии от направления фазовой скорости, диэлектрическая проницаемость, емкость электродной структуры. Скорость ПАВ в кристаллах определяет рабочие частоты фильтров и их габаритные размеры. От величины КЭМС зависят относительная ширина полосы пропускания и вносимые потери фильтра, а температурные коэффициенты задают стабильность параметров при изменении температуры.

Изменение температуры приводит к “уходу” частоты фильтров на ПАВ. Температурная

стабильность, желательная для всех устройств на ПАВ, для ряда применений является необходимой. Например, для полосовых фильтров систем мобильной связи, осуществляющих частотную фильтрацию в условиях перенасыщенного частотного спектра. Поэтому анализ различных пьезоэлектрических кристаллов и поиск решений по улучшению их термостабильных свойств для практического применения устройств акустоэлектроники актуален и сегодня. В [1–3] рассматривались различные вопросы, связанные с термостабильными свойствами подложек и ПАВ-устройств в целом. В частности, исследование термостабильных ориентаций в пьезокристаллах лангасита и лангата [1], анализ особенностей температурного коэффициента частоты танталата лития [2], влияние слоистой структуры электродов на характеристики устройств на ПАВ на срезах кварца [3].

Один из способов улучшения температурной стабильности монокристаллических подложек — нанесение пленки диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) [4–7]. Однако нанесение пленки сопряжено с изменением условий распространения акустических волн и изменением всех важнейших параметров ПАВ.

Целью данной работы является исследование параметров поверхностных акустических волн



Таблица 1. Плотность, упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические константы используемых материалов

| Константа                                                                                                                | Обозначение     | Численное значение      |                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------|
|                                                                                                                          |                 | LiNbO <sub>3</sub> [10] | SiO <sub>2</sub> [11, 12] |
| Упругие модули (коэффициенты жесткости), определенные при постоянной напряженности электрического поля, $c_{ij}^E$ , ГПа | $c_{11}$        | 198.4                   | 78.5                      |
|                                                                                                                          | $c_{12}$        | 54.7                    | 16.1                      |
|                                                                                                                          | $c_{13}$        | 65.1                    | 16.1                      |
|                                                                                                                          | $c_{14}$        | 7.88                    |                           |
|                                                                                                                          | $c_{33}$        | 227.9                   | 78.5                      |
|                                                                                                                          | $c_{44}$        | 59.6                    | 31.2                      |
| Пьезоэлектрические константы, $e_{ki}$ , Кл/м <sup>2</sup>                                                               | $e_{15}$        | 3.69                    |                           |
|                                                                                                                          | $e_{22}$        | 2.42                    |                           |
|                                                                                                                          | $e_{31}$        | 0.3                     |                           |
|                                                                                                                          | $e_{33}$        | 1.77                    |                           |
| Коэффициенты диэлектрической проницаемости $\epsilon_{kn}^S$ , 10 <sup>-11</sup> Ф/м                                     | $\epsilon_{11}$ | 45.6                    | 3.32                      |
|                                                                                                                          | $\epsilon_{33}$ | 26.3                    | 3.32                      |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>                                                                                             | $\rho$          | 4650                    | 2185                      |

в структурах пленка SiO<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub>. В качестве инструмента исследований выбран метод конечных элементов (МКЭ) и математический пакет COMSOL.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Известно, что физические свойства кристаллов характеризуются материальными константами – коэффициентами, связывающими между собой упругие и электрические переменные, входящие в уравнения состояния [8, 9].

В табл. 1 приведен перечень упругих и пьезоэлектрических констант для ниобата лития и диоксида кремния.

Изменение физических свойств кристаллов при изменении температуры позволяет оценить температурные коэффициенты материальных констант, показывающие относительное изменение констант при изменении температуры на один градус [8, 13, 14]. Температурные коэффициенты констант ниобата лития и диоксида кремния приведены в табл. 2.

В устройствах на ПАВ с монокристаллическими подложками важнейшим следствием изменения температуры является изменение частоты, скорости и задержки ПАВ, распространяющихся в подложке. Для количественной оценки вводят температурные коэффициенты частоты, скорости и задержки. Для любого из трех упомянутых параметров можно ввести температурный коэффициент  $n$ -го порядка:

$$T_P^{(n)} = \frac{1}{P \cdot n!} \cdot \frac{\partial^n P}{\partial T^n},$$

(1)

где  $P$  – соответствующий параметр (частота, скорость или задержка),  $T$  – температура.

Полностью температурное поведение материалов описывается набором температурных коэффициентов материальных констант  $n$ -го порядка, и нулевой температурный уход частоты обеспечивается при нулевых коэффициентах 1-го и 2-го порядков и отсутствии всех коэффициентов высших порядков. Однако на практике (учитывая наличие в литературе численных данных о температурных коэффициентах 1-го и иногда 2-го порядков, а также их зависимость от технологии выращивания монокристаллов) часто ограничиваются рассмотрением температурных коэффициентов первого порядка. При использовании методов температурной компенсации добиваются существенного снижения или обнуления ТКЧ 1-го порядка.

Одним из эффективных методов реализации термокомпенсированных ПАВ-устройств является использование пленочных структур SiO<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> [6, 7]. Механизм температурной компенсации в такой структуре основан на уникальной особенности пленки SiO<sub>2</sub> с повышением температуры становиться “жестче”, тогда как ниобат лития “умягчается”. Соединение материалов с температурными коэффициентами разных знаков уменьшает температурные коэффициенты всей структуры пленка/монокристалл.

В последнее время все больше и больше разработчиков устройств на ПАВ пользуются МКЭ для анализа основных параметров ПАВ [12, 17, 18]. Численные подходы к моделированию, к которым относится и МКЭ, основаны на физических

Таблица 2. Температурные коэффициенты используемых материалов

| Температурный коэффициент                                                                 | Обозначение      | Численное значение      |                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|
|                                                                                           |                  | LiNbO <sub>3</sub> [15] | SiO <sub>2</sub> [11, 16] |
| Температурные коэффициенты упругих модулей, $\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$             | $Tc_{11}$        | −1.74                   | 2.39                      |
|                                                                                           | $Tc_{12}$        | −2.52                   | 5.84                      |
|                                                                                           | $Tc_{13}$        | −1.59                   | 5.84                      |
|                                                                                           | $Tc_{14}$        | −2.14                   |                           |
|                                                                                           | $Tc_{33}$        | −1.53                   | 2.39                      |
|                                                                                           | $Tc_{44}$        | −2.04                   | 1.51                      |
|                                                                                           | $Tc_{66}$        | −1.43                   | 1.51                      |
| Температурные коэффициенты пьезоэлектрических констант, $\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ | $Te_{15}$        | 1.47                    |                           |
|                                                                                           | $Te_{22}$        | 0.79                    |                           |
|                                                                                           | $Te_{31}$        | 2.21                    |                           |
|                                                                                           | $Te_{33}$        | 8.87                    |                           |
| Температурные коэффициенты диэлектрических констант, $\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$    | $T\epsilon_{11}$ | 3.23                    | −0.085                    |
|                                                                                           | $T\epsilon_{33}$ | 6.27                    | −0.085                    |
| Коэффициенты линейного расширения, $\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$                      | $\alpha_{11}$    | 0.154                   | 0.55                      |
|                                                                                           | $\alpha_{33}$    | 0.075                   | 0.55                      |

процессах, происходящих в устройствах, а исходными данными для расчетов служат материальные константы. Преимуществом является возможность применения МКЭ для исследования кристаллов различных классов симметрии и произвольных ориентаций, а также комбинаций различных материалов без экспериментальных измерений.

### МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Комплексный анализ характеристик распространения ПАВ различных акустических мод в зависимости от толщины слоя SiO<sub>2</sub> моделируется МКЭ в COMSOL на базе тестовых структур. Тестовая структура представляет собой фрагмент участка топологии в одну длину волны ( $\lambda = 2$  мкм). На рис. 1 изображен пример анализируемой периодической структуры электродов, расположенных на поверхности подложки. В данной структуре ширина электродов и зазоров между электродами равны и составляют  $\lambda/4$ , период структуры —  $p = \lambda/2$  и коэффициент металлизации  $K_m = a/p = 0.5$ . Толщина алюминиевых электродов  $H_m/\lambda = 3\%$ , параметры алюминия: плотность 2695 кг/м<sup>3</sup>, модуль Юнга 70 ГПа, коэффициент Пуассона 0.33. Периодические граничные условия применяются к границам ( $\Gamma_1, \Gamma_2$ ) и ( $\Gamma_3, \Gamma_4$ ), вследствие чего ячейка рассматривается как бесконечная периодическая решетка (рис. 1). Наличие контактных шин не учитывается, и апертура считается бесконечной. На нижнем торце подложки

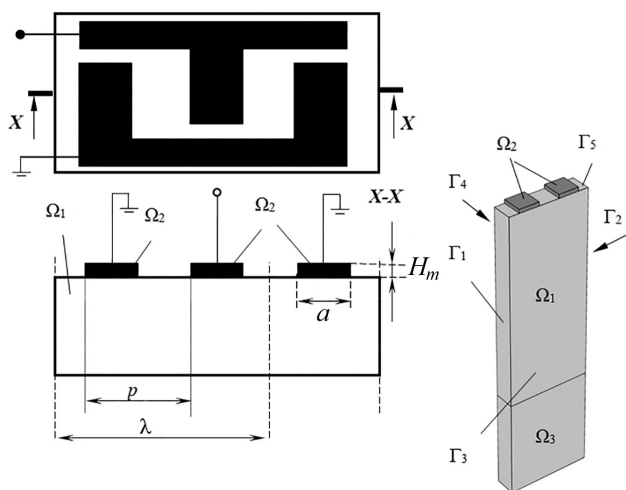
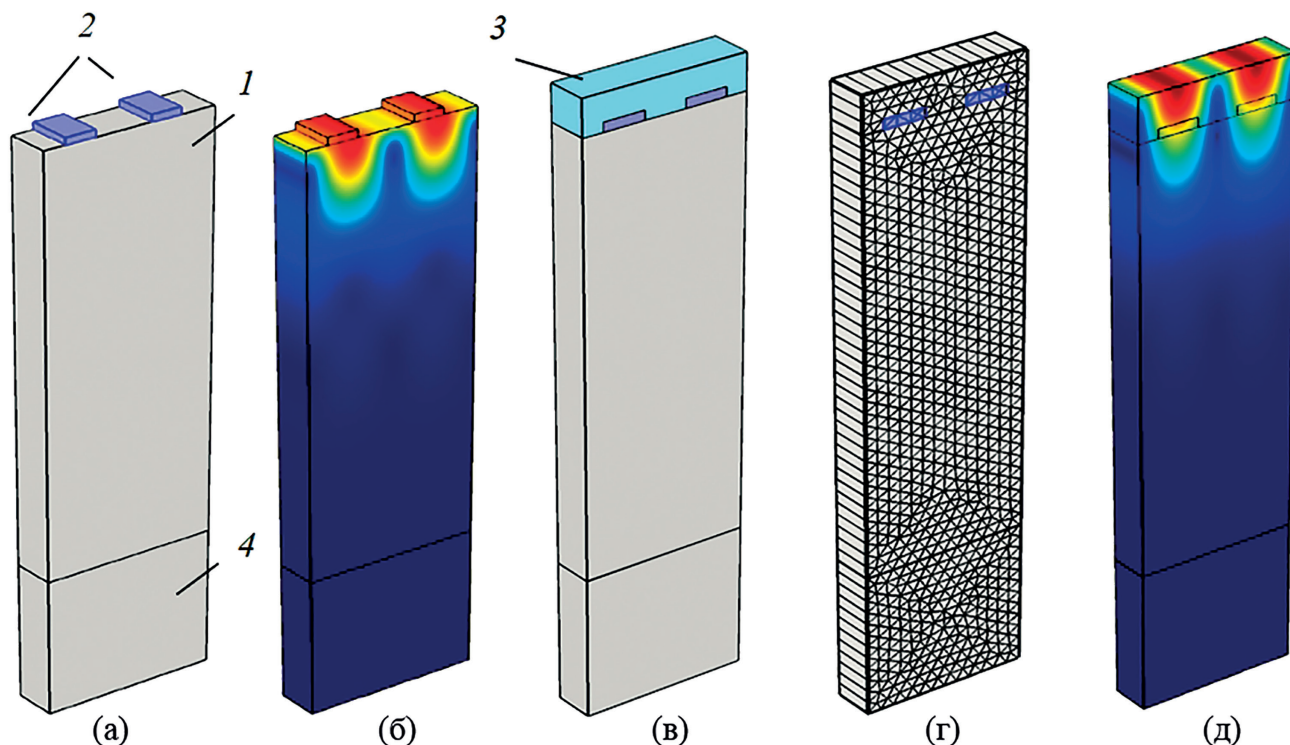


Рис. 1. Фрагмент периодической электродной структуры на пьезоэлектрической подложке:  $\Omega_1$  — подложка,  $\Omega_2$  — металлические электроды,  $p$  — период структуры,  $a$  — ширина электрода,  $H_m$  — толщина металлизированного слоя,  $\lambda$  — длина волны (размер тестовой ячейки),  $\Omega_3$  — область идеально согласующего слоя,  $\Gamma_i$  — границы элементов.

расположен идеально согласованный слой, поглощающий распространяющиеся волны, наличие которого позволяет ограничить область численного моделирования. Электрические условия на границе пленка/воздух — нулевой заряд.



**Рис. 2.** Тестовые структуры: электродная структура с периодом  $p = \lambda/2$  (а), картина механических смещений для одной из собственных частот (б), электродная структура со слоем  $\text{SiO}_2$  (в), пример построения сетки (г), картина механических смещений для одной из собственных частот слоистой структуры (д). Особенности модели: 1 – пьезоэлектрический кристалл, 2 – металлические электроды, 3 – слой  $\text{SiO}_2$ , 4 – идеально согласованный слой.

Для требуемого анализа с помощью МКЭ были построены модели тестовых структур ниобата лития и пленки  $\text{SiO}_2$  (рис. 2).

При расчете использовали численные значения констант и температурных коэффициентов используемых материалов из литературных источников, приведенные в табл. 1 и 2. В работе и в рассматриваемой модели в COMSOL пленка диоксида кремния представлена в виде изотропного материала, но в базе упругих констант  $C_{ij}$ . В данном случае все упругие константы выражены через две независимых константы Ламэ и отражены в табл. 1. В данном случае  $C_{14} = 0$ , так же как и температурный коэффициент  $TC_{14} = 0$  для данного материала. Температурный коэффициент для диэлектрической проницаемости  $\text{SiO}_2$  взят из [19].

Температурная зависимость материальных констант определена на основе выражения [1]:

$$k_{ij}(T) = k_{ij}(T_0) \cdot (1 + Tk_{ij}(T - T_0)), \quad (2)$$

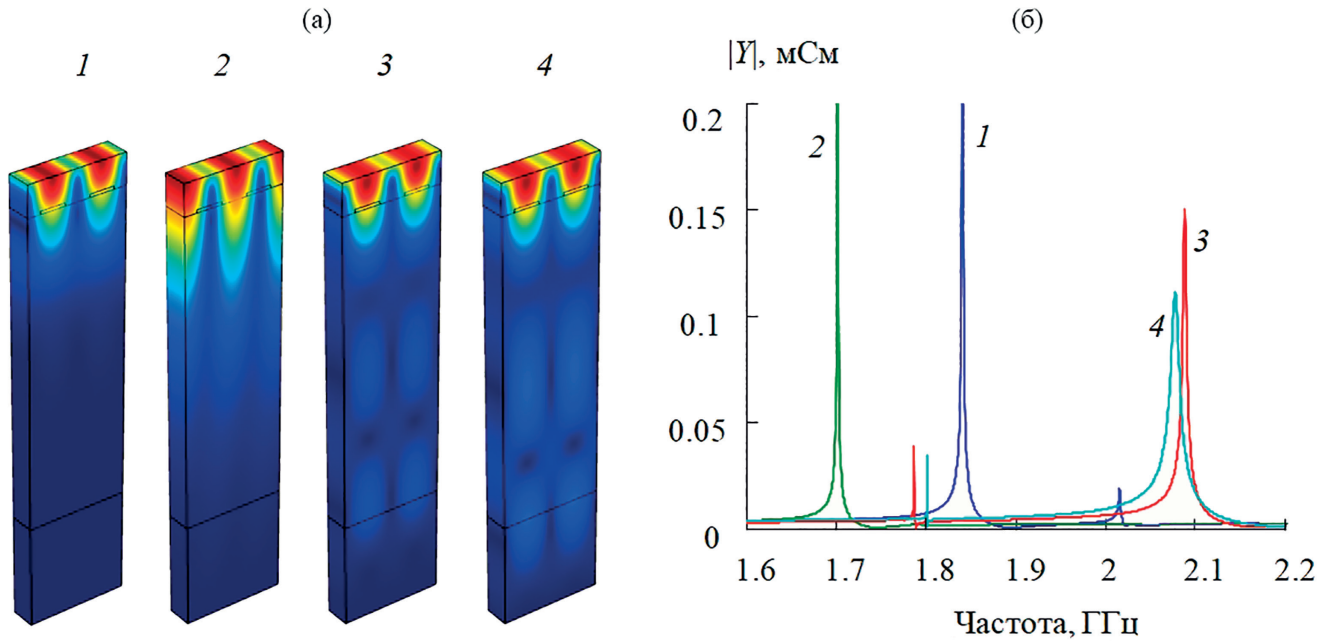
где  $k_{ij}(T)$  – материальная константа для каждого соответствующего значения температуры,  $k_{ij}(T_0)$  – значение материальной константы при комнатной температуре (табл. 1),  $T$  – температура,  $T_0$  – комнатная температура (25°C в данной работе),

$Tk_{ij}$  – температурный коэффициент (табл. 2). Под материальными константами понимаются: константы упругости, пьезоконстанты, диэлектрические константы и плотность. Температурный коэффициент плотности кристалла можно вычислить по известным значениям коэффициентов линейного расширения. Подробнее описано в [1, 20].

Расчеты в COMSOL проводили в области собственных частот и в заданном частотном диапазоне [21]. Поскольку анализируются ПАВ, диапазон скоростей которых для рассматриваемых подложек ниобата лития лежит в пределах 3300–4700 м/с в области существования волн Рэлея и вытекающих ПАВ (ВПАВ), то для длины волны в 2 мкм это будет соответствовать частотам 1.6–2.2 ГГц. Подробнее об анализе в области собственных частотах изложено в [22].

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты показали, что нанесение пленки позволяет улучшить температурную стабильность структур. Расчетное значение ТКЧ составляет 0 ppm/°C для толщины пленки  $H_{\text{SiO}_2} \approx 30\%$ . Однако наряду с существенным уменьшением ТКЧ при нанесении



**Рис. 3.** Картины механических смещений (а) и соответствующие частотные зависимости модуля проводимости периодического преобразователя (б) для различных пьезоэлектрических подложек: 1 –  $128^\circ Y-X$  LiNbO<sub>3</sub>, 2 –  $Y-Z$  LiNbO<sub>3</sub>, 3 –  $64^\circ Y-X$  LiNbO<sub>3</sub>, 4 –  $49^\circ Y-X$  LiNbO<sub>3</sub>.

пленки, по сравнению с вариантом без пленки, сопутствующим фактором является изменение остальных параметров ПАВ. Нанесение пленки приводит к уменьшению скорости и КЭМС (при относительной толщине более  $0.1\lambda$ ), что является нежелательным. Причем при оптимальной толщине пленки (по критерию нулевого ТКЧ) не удастся максимизировать КЭМС и скорость ПАВ. Полученные зависимости КЭМС от толщины пленки в подложках ниобата лития различных ориентаций существенно различаются при тонких пленках и близки по значениям при нанесении относительно толстых пленок ( $\sim 0.45\lambda$ ).

Анализ собственных частот конструкции тонкая пленка/монокристалл показал, что энергия основной моды ПАВ будет сконцентрирована в слое у поверхности пленки (рис. 3а). При моделировании в COMSOL существует возможность вывести как отдельные компоненты механического смещения, так и  $u_t$  – полное смещение (англ. *total displacement*):

$$u_t = \sqrt{(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)}. \quad (3)$$

На рис. 3а представлено значение  $u_t$ , на рис. 3б – данные расчета проводимости периодической тестовой структуры для различных срезов ниобата лития. Резонансные пики для  $128^\circ Y-X$  LiNbO<sub>3</sub> и  $Y-Z$  LiNbO<sub>3</sub> соответствуют волнам Рэлея, для  $64^\circ Y-X$  LiNbO<sub>3</sub> и  $49^\circ Y-X$  LiNbO<sub>3</sub> основной модой

является ВПАВ, для которой скорость волны более 4400 м/с. По анализу резонансного пика характеристики проводимости (рис. 3б) можно определить добротность тестовой структуры [21]. Из рис. 3 видно, что наибольшие потери наблюдаются в материалах, где в качестве основной акустической моды используется ВПАВ, наиболее четко это проявляется на подложке  $49^\circ Y-X$  LiNbO<sub>3</sub>. Это объясняется дополнительными потерями для данного типа волн, обусловленными утечкой волны в глубину подложки по мере распространения акустических волн вдоль поверхности. Поэтому с точки зрения потерь при работе с пленками SiO<sub>2</sub> выбор материала, где основной модой является волна Рэлея, выглядит более предпочтительным.

Рисунок 4 показывает зависимость КЭМС и ТКЧ для различных пьезоэлектрических подложек от толщины пленки SiO<sub>2</sub>. Для всех материалов наблюдается уменьшение значения ТКЧ с ростом относительной толщины пленки SiO<sub>2</sub>. Монокристалл  $Y-Z$  LiNbO<sub>3</sub> обладает наибольшим ТКЧ, поэтому для термокомпенсации требуется и большая толщина пленки ( $H_{\text{SiO}_2}/\lambda \approx 42\%$ ), что хорошо согласуется с данными [23]. Для  $128^\circ Y-X$  LiNbO<sub>3</sub>,  $64^\circ Y-X$  LiNbO<sub>3</sub>,  $49^\circ Y-X$  LiNbO<sub>3</sub> требуется примерно одинаковое значение толщины пленки SiO<sub>2</sub> для получения ТКЧ = 0. Но стоит обратить внимание на то, что характер поведения КЭМС в окрестностях точки  $H_{\text{SiO}_2}/\lambda \approx 30\%$  существенно различается.



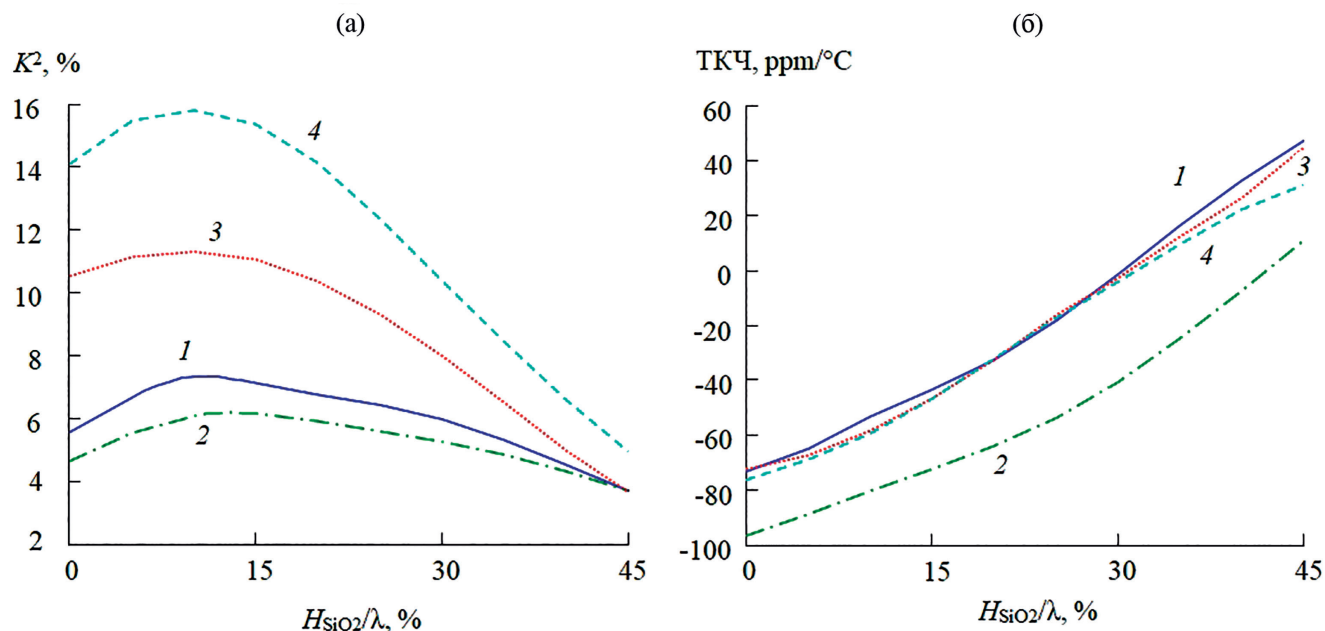


Рис. 4. Зависимость КЭМС (а) и ТКЧ (б) от толщины пленки для различных пьезоэлектрических подложек: 1 –  $128^\circ Y-X LiNbO_3$ , 2 –  $Y-Z LiNbO_3$ , 3 –  $64^\circ Y-X LiNbO_3$ , 4 –  $49^\circ Y-X LiNbO_3$ .

Зависимость КЭМС для  $128^\circ Y-X LiNbO_3$  хорошо совпадает с зависимостями, представленными в [24], а ТКЧ – в [11]. Если для волн Рэлея на  $128^\circ Y-X LiNbO_3$  КЭМС в точке температурной компенсации изменяется незначительно, то для ВПАВ на  $64^\circ Y-X LiNbO_3$  и  $49^\circ Y-X LiNbO_3$  он снижается (относительно случая подложки без пленки) на 23 и 28% соответственно. Кроме того, будет наблюдаться и уменьшение скорости ВПАВ. Сопоставимые результаты для ВПАВ на подложках  $64^\circ Y-X LiNbO_3$  и  $41^\circ Y-X LiNbO_3$  представлены в [24]. Важно подчеркнуть, что столь существенное уменьшение КЭМС и скорости приведет к деградации всех частотных характеристик фильтра (например, изменению центральной частоты, сужению полосы пропускания, росту неравномерности в полосе пропускания и т.д.). Поэтому решение задачи улучшения температурной стабильности устройств требует аккуратного и точного подбора толщины пленки и дополнительных расчетов параметров ВПАВ при использовании данных подложек. В ряде случаев для ВПАВ целесообразно выбирать толщину пленки, обеспечивающую рабочую точку с  $TKЧ \approx -40 \dots -25 ppm/^\circ C$ , поскольку в таком случае параметры ВПАВ изменяются незначительно, что не приведет к существенному ухудшению частотных характеристик.

Зависимости скорости ПАВ для свободной и закороченной поверхности  $128^\circ Y-X LiNbO_3$  (рис. 5) хорошо согласуются с экспериментальными данными [6]. Некоторые расхождения можно объяснить погрешностью задания температурных

коэффициентов материалов как для монокристаллов, так и для пленок, поскольку в разных источниках они могут различаться до 20%, но в целом характер зависимостей верен.

Проведенные исследования проводимости в частотной области периодического преобразователя для структуры  $SiO_2/Al/128^\circ Y-X LiNbO_3$  показали, что в ней могут распространяться следующие типы акустических мод:

– ПАВ Рэлея, распространяющиеся близко к внешней поверхности  $SiO_2$ . У акустических мод этого типа энергия сосредоточена близко к внешней поверхности слоя  $SiO_2$ ;

– ПАВ, распространяющиеся вдоль границы между слоем  $SiO_2$  и подложкой  $128^\circ Y-X LiNbO_3$ . Энергия этих волн концентрируется вблизи металлической решетки. Эта волна имеет ярко выраженную горизонтально-сдвиговую поляризацию, близкую по структуре к  $SH$ -типу ПАВ. Из рис. 6 видно, что  $SH$ -мода располагается вблизи “антирезонансной” частоты на характеристике проводимости. Мода такого типа в ПАВ-устройствах, особенно в фильтрах лестничной структуры, является источником разного рода искажений частотных характеристик устройств в полосе пропускания [25, 26].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования свойств поверхностных акустических волн в монокристаллах ниобата лития с пленкой диоксида кремния методом

конечных элементов показано, что зависимости значений таких параметров, как скорость ПАВ и КЭМС, от толщины пленки  $\text{SiO}_2$  имеют нелинейный характер. Рассчитаны значения ТКЧ для ряда ориентаций кристаллов ниобата лития. Показано, что для волн Рэлея на анализируемых подложках можно достичь ТКЧ  $\approx 0$  ppm/°C без существенного изменения параметров ПАВ (КЭМС, скорость ПАВ), в то время как для ВПАВ целесообразно выбирать рабочую точку ТКЧ  $\approx -40 \dots -25$  ppm/°C, иначе характеристики ПАВ сильно деградируют.

Разработанная в ходе исследования модель в COMSOL позволяет на стадии моделирования оценивать основные параметры ПАВ для различных толщин пленок диоксида кремния и различных срезов ниобата лития. Выбор в качестве объекта исследований ниобата лития и пленки диоксида кремния определяется отмеченными выше преимуществами монокристалла и необходимостью температурной компенсации устройств на ПАВ. Однако данная модель и использованная методика расчетов позволяют оценивать характеристики ПАВ и в других структурах монокристалл/пленка, что необходимо для разработки перспективных устройств с управляемыми характеристиками.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Двоешерстов М.Ю., Петров С.Г., Чередник В.И. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 4. С. 89.
2. Туркин И.А. // Т-Comm: Телекоммуникации и транспорт. 2020. Т. 14. № 3. С. 24.
3. Сучков С.Г. // Радиотехника и электроника. 2006. Т. 51. № 4. С. 504.
4. Багдасарян А.С., Синицына Т.В., Дорофеева С.С. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2017. Т. 17. № 1. С. 1.
5. Zhgoon S., Shvetsov A., Patel M.S. et al. // 2009 IEEE International Ultrasonics Symposium. 2009. P. 2647.
6. Yamanouchi K., Sato H., Meguro T. et al. // IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control. 1995. V. 42. P. 392.
7. Бальшева О.Л. // Радиотехника. 2017. № 5. С. 57.
8. Зеленка И. Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах: Материалы, технология, конструкция, применения: Пер. с чешск. М.: Мир, 1990. 584с.
9. Дьелесан Э., Руае Д. Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов. Пер. с франц. / Под ред. Леманова В.В. М.: Наука, 1982. 424 с.
10. Kovacs G., Anhorn M., Engan H. et al. // Proc. 1990 IEEE Ultrasonics Symposium. 1990. V. 1. P. 435.
11. Wang Y., Liu X., Shang S. et al. // 2019 14th Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves and Device Applications (SPAWDA). 2019. P. 1.
12. Aslam M.Z., Jeoti V., Karuppanan S. et al. // International Conference on Intelligent and Advanced System (ICIAS). 2018. P. 1.
13. Morgan D. Surface Acoustic Wave Filters With Applications to Electronic Communications and

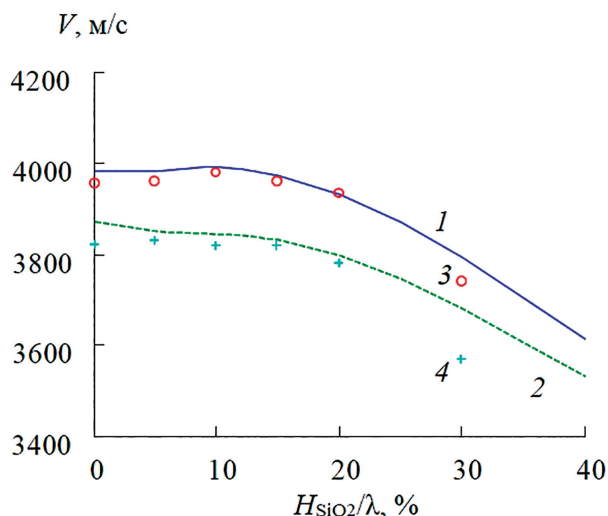


Рис. 5. Скорость ПАВ для подложки  $128^\circ Y-X \text{ LiNbO}_3$ : 1 – на свободной поверхности (расчет), 2 – под закороченной поверхностью (расчет), 3 – на свободной поверхности (эксперимент [6]), 4 – под закороченной поверхностью (эксперимент [6]).

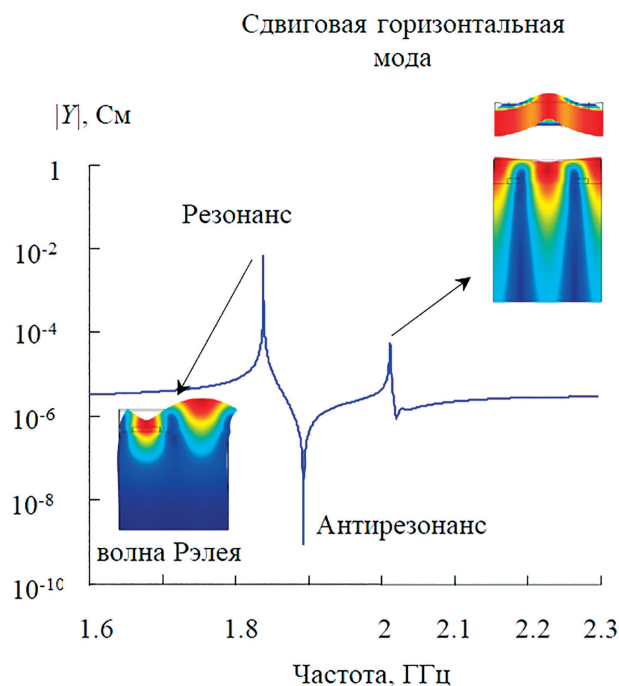


Рис. 6. Адмиттанс и картины механических смещений для тестовой электродной структуры на подложке  $128^\circ Y-X \text{ LiNbO}_3$ .

- Signal Processing. Amsterdam; London: Academic Press. 2007, 448p.
14. *Campbell C.K.* Surface Acoustic Wave Devices for Mobile and Wireless Communications. San Diego: Academic Press, 1998. 631 p.
  15. *Smith R.T., Welsh F.S.* // J. Appl. Phys. 1971. Т. 42. № 6. P. 2219.
  16. *Ma R., Liu W., Sun X. et al.* // Micromachines. 2022. V. 13. P. 202.
  17. *Hao W., Luo W., Zhao G. et al.* // 2019 13th Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves and Device Applications (SPAOWA). 2019. P. 362.
  18. *Кузнецова И.Е., Смирнов А.В., Плеханова Ю.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 790.
  19. *Tomar M., Gupta V., Sreenivas K.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 1773.
  20. *Andrew J., Slobodnik Jr.* // IEEE Trans. on Son. and Ultrason. 1973. V. SU-20. № 4. P. 315.
  21. *Койгеров А.С., Корляков А.В.* // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 4. С. 272.
  22. *Койгеров А.С., Балышева О.Л.* // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2022. Т. 25. № 5. С. 67.
  23. *Parker T.E., Schulz M.B.* // Proc. IEEE Ultrasonics Symposium. 1974. P. 295.
  24. *Hickernell F.S.* // Advances in Surface Acoustic Wave Technology, Systems and Applications. V. 1. Eds. Ruppel C.C.W., Fieldly T.A. Singapore: World Scientific, 2001. 324 p.
  25. *Goto R., Fujiwara J., Nakamura H. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. 07LD50.
  26. *Goto R., Nakamura H., Hashimoto K.-y.* // 2019 International Ultrasonics Symposium. 2019. P. 2075.

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛАСТИКА $K_2Ba(NO_2)_4$ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2024 г. А. Ю. Белов\*, Л. Ф. Кирпичникова

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

\*E-mail: belov@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 14.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

На основе теории функционала плотности исследованы особенности атомной структуры сегнетоэластических кристаллов  $K_2Ba(NO_2)_4$ , обусловленные ориентационным беспорядком  $NO_2$ -групп. Показано, что определенные методом рентгеноструктурного анализа (РСА) положения одной из трех кристаллографически неэквивалентных  $NO_2$ -групп в параэластической фазе не являются равновесными. Расчетами из первых принципов получены равновесные положения атомов в сегнетоэластической фазе и предложена новая интерпретация результатов РСА атомной структуры параэластической фазы.

DOI: 10.31857/S0023476124010115, EDN: swfcgn

## ВВЕДЕНИЕ

Впервые термин “ferroelastic” ввел в 1969 г. японский физик К. Аизу [1] для выделения особого класса ферроиков, представляющих собой механические аналоги сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. Однако за несколько лет до появления работы [1] В.Л. Инденбом на основе теории Ландау показал [2], что изменение структуры при полиморфных фазовых превращениях может быть связано с появлением спонтанной деформации. Л.А. Шувалов предложил называть такие материалы сегнетоэластиками [3] по аналогии с сегнетоэлектриками (как было принято называть ферроэлектрики в российской литературе). Этот термин оказался крайне удачным и впоследствии стал общепринятым. Кроме того, на основе симметричного анализа Шувалов показал, что макроскопическая симметрия идеального полидоменного сегнетоэластика соответствует точечной группе симметрии парафазы, а утраченные при переходе элементы симметрии порождают все возможные ориентационные состояния (упругие домены). При этом число ориентационных состояний равно отношению порядка точечной группы парафазы к порядку точечной группы ферроидной фазы. Эти результаты стали классическими и часто используются при исследованиях доменной структуры. Отметим, что в лаборатории Шувалова были выполнены пионерские работы, связанные с экспериментальным исследованием свойств многих сегнетоэластиков. В частности, интересная проблема

была решена при исследовании доменной структуры суперионного сегнетоэластика  $CsHSO_4$  (CHS) [4], имеющего в высокотемпературной параэластической фазе тетрагональную симметрию. При фазовом переходе (ФП) в сегнетоэластическую фазу CHS становится моноклинным. В [5] на основе теретико-группового анализа было сделано предположение, что этот кристалл имеет гипотетическую фазу прототип с кубической симметрией. Исследование доменной структуры CHS показало наличие  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  и  $90^\circ$ -ных доменов, что в случае тетрагональной парафазы однозначно доказывает наличие гипотетической фазы прототипа, что крайне важно при построении феноменологической теории фазового перехода в CHS.

Другим кристаллом, у которого сотрудниками лаборатории Шувалова — Л.Ф. Кирпичниковой и Н.Р. Ивановым были открыты сегнетоэластические свойства [6], стал нитрит калия-бария ( $K_2Ba(NO_2)_4$ , KBN). Особенностью этого кристалла является возможность существования ориентационного беспорядка у трех кристаллографически неэквивалентных  $NO_2$ -групп. Степень их упорядочения связана с диполь-дипольным взаимодействием обладающих дипольным моментом жестких фрагментов O—N—O, зависит от температуры и изменяется в результате ФП типа порядок—беспорядок. Согласно [6] KBN имеет два несобственных сегнетоэластических ФП: при  $T_c = 420$  и  $200$  К с изменением симметрии  $P6/mmm$  ( $Z = 1$ )  $\rightarrow Pbam$  ( $Z = 2$ )  $\rightarrow C2/m$  ( $Z = 8$ ) соответственно. Рентгеноструктурный



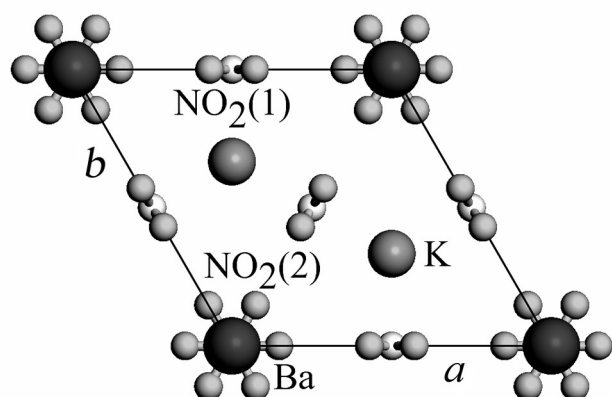


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры кристалла KBN на плоскость  $XOY$  в параэластической фазе [11]. Атомы азота  $N(2)$  и кислорода  $O(2)$  находятся в одной плоскости с атомами  $K$ .

анализ (РСА) механизма ФП при 420 К показал [7], что образование сегнетоэластической фазы  $Pbam$  и возникновение спонтанных деформаций обусловлены упорядочением только одной из трех  $NO_2$ -групп,  $NO_2(2)$  [7], тогда как две другие остаются полностью разупорядоченными. Высокотемпературный ФП происходит с удвоением элементарной ячейки, определяя характер доменной структуры KBN, а также особенности атомной структуры доменных стенок [8, 9], которые являются стенками  $W$ -типа по классификации [10]. Модель структуры параэластической фазы  $P6/mmm$  была предложена Харадой [7], исходя только из структуры сегнетоэластической фазы и предположения, что при ФП происходит лишь ориентационное упорядочение группы  $NO_2(2)$ . Однако выполненный Петрашко [11] РСА показал, что структура параэластической фазы отличается от модели Харады, следовательно, высокотемпературный ФП должен сопровождаться не только упорядочением группы  $NO_2(2)$ , но и дополнительным смещением образующих ее атомов. Действительно, согласно [11], как атомы азота  $N(2)$ , так и атомы кислорода  $O(2)$  в параэластической фазе находятся в плоскости  $z/c = 0.5$  с атомами  $K$  (рис. 1), что не согласуется с моделью Харады. Поэтому главной целью данной работы стало уточнение атомной структуры KBN непосредственно с помощью квантово-механических расчетов, основанных на теории функционала плотности [12]. Результаты выполненных расчетов позволяют сделать вывод о том, что приведенные в [11] экспериментальные значения атомных координат соответствуют средним значениям, отвечающим усреднению по двум симметрично эквивалентным ориентациям (с противоположным направлением дипольного момента) группы  $NO_2(2)$  в параэластической фазе.

## МЕТОДИКА ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ

В настоящее время расчеты из первых принципов фактически стали общепринятым методом исследования структуры и физических свойств кристаллов. В их основе лежит теория функционала плотности (ТФП) [12]. В рамках ТФП можно вычислить полную энергию основного состояния системы взаимодействующих валентных электронов в поле ионов

$$E^{tot}(\{\mathbf{R}\}) = E^{el}[n(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}\}] + V^{ion-ion}(\{\mathbf{R}\}). \quad (1)$$

Здесь  $\{\mathbf{R}\}$  — координаты ионов,  $V^{ion-ion}(\{\mathbf{R}\})$  энергия межионного взаимодействия зависит от величины зарядов ионов и типа используемого псевдопотенциала, а энергия  $E^{el}[n(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}\}]$  основного состояния валентных электронов в поле ионов является функционалом их плотности  $n(\mathbf{r})$  (в рамках адиабатического приближения она также зависит от ионных координат как от параметров). В данной работе расчеты полной энергии (1) проводили с помощью программы ABINIT [13], в которой реализован итерационный метод самосогласованного решения системы уравнений Кона—Шэма [14] для периодических структур с разложением одноэлектронных блоховских функций валентных электронов по плосковолновому базису. Для обменно-корреляционной энергии валентных электронов использовали градиентное приближение [15], а их взаимодействие с электронами ионного остова учитывали посредством нормосохраняющих псевдопотенциалов [16, 17], построенных для изолированных атомов Ba, K, N и O на основе того же обменно-корреляционного функционала. В ионный остов при построении псевдопотенциалов [17] были включены электроны следующие оболочки (указаны в скобках): Ba  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}] 5s^2 5p^6 6s^2$ , K  $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^6 4s^1$ , N  $[1s^2] 2s^2 2p^3$  и O  $[1s^2] 2s^2 2p^4$ . Критическим параметром, контролирующим сходимость полной энергии по отношению к расширению плосковолнового базиса, является максимальная энергия плоских волн, для которой использовалось значение  $E_{cut} = 120$  Ha (1 Ha = 27.2 эВ).

## АТОМНАЯ СТРУКТУРА СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Расчет атомной структуры KBN в сегнетоэластической фазе выполняли для экспериментальных значений параметров 30-атомной элементарной ячейки:  $a = 6.604$ ,  $b = 11.427$ ,  $c = 6.161$  Å [7]. Наличие ориентационного беспорядка у групп  $NO_2(1)$  и  $NO_2(3)$  моделировали посредством удвоения параметра  $a$  и использования набора ориентаций нитритных ионов  $NO_2(1)$  и  $NO_2(3)$  в 60-атомной вычислительной сверхячейке, отвечающего нулевому суммарному дипольному моменту (рис. 2).

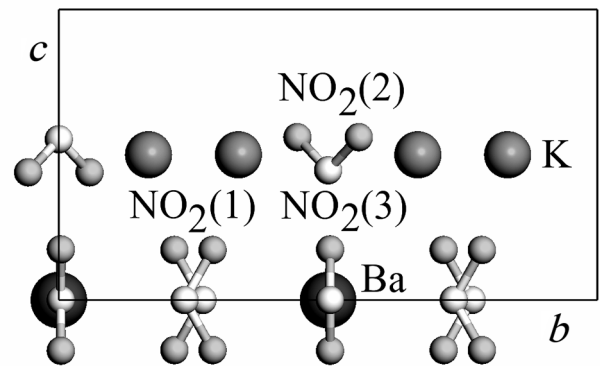
**Таблица 1.** Расчетные и экспериментальные значения межатомных расстояний  $d_{N-O}$  и углов  $\theta_{O-N-O}$  между связями в нитритных группах, а также расстояния  $d_{Ba-X}$  между атомами Ba и остальными атомами  $X$  в элементарной ячейке (согласно определению в [7])

|                         | ТФП         | Эксперимент [7] |
|-------------------------|-------------|-----------------|
| $\theta_{O-N-O}$ , град |             |                 |
| O(1)–N(1)–O(1)          | 114.71      | 114.11          |
| O(2)–N(2)–O(2)          | 115.94      | 110.34          |
| O(3)–N(3)–O(3)          | 114.76      | 116.59          |
| $d_{N-O}$ , Å           |             |                 |
| N(1)–O(1)               | 1.268       | 1.265           |
| N(2)–O(2)               | 1.266       | 1.229           |
| N(3)–O(3)               | 1.267       | 1.262           |
| $d_{Ba-X}$ , Å          |             |                 |
| Ba–N(1)                 | 3.486 3.157 | 3.468 3.134     |
| –O(1)                   | 2.999 3.987 | 2.976 3.967     |
| –N(2)                   | 2.832 3.329 | 2.752 3.410     |
| –O(2)                   | 2.893 3.683 | 2.890 3.598     |
| –N(3)                   | 3.526 3.072 | 3.572 3.032     |
| –O(3)                   | 3.035 3.949 | 3.101 3.849     |
| –K                      | 4.916 5.030 | 4.837 4.901     |

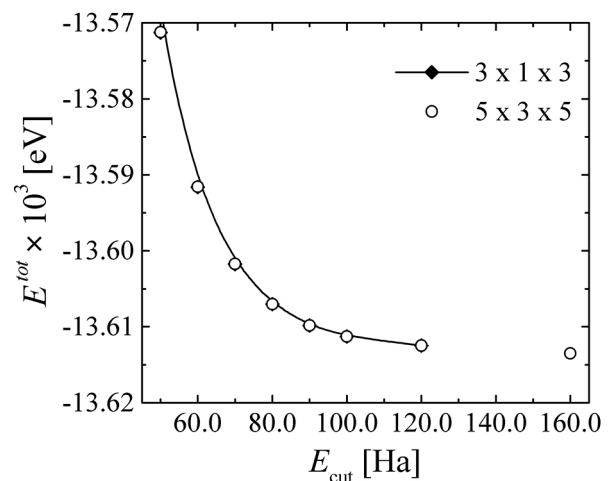
Примечание. Расчет проводился при  $E_{cut} = 120$  Ha и  $N_k = 5 \times 3 \times 5$ .

Последующий расчет подтверждает устойчивость структуры при таком выборе начальных ориентаций. Равновесные положения атомов в сверхъячейке находили из условия минимизации сил Хеллмана–Фейнмана, действующих на атомы. Максимальные значения (по абсолютной величине) остаточных сил, действующих на атомы, не превышали  $5.1 \times 10^{-2}$  эВ/Å. Сходимость результатов расчетов полной энергии по отношению к расширению базиса  $E_{cut}$  показана на рис. 3 для двух наборов,  $N_k = 3 \times 1 \times 3$  и  $5 \times 3 \times 5$ , представительных значений волнового вектора ( $k$ -точек), использовавшихся для интегрирования по зоне Бриллюэна при самосогласованном решении уравнений Кона–Шэма. Результаты расчета атомной структуры сегнетоэластической фазы при  $E_{cut} = 120$  Ha приведены в табл. 1. Несмотря на приближенный характер описания ориентационного беспорядка у групп  $NO_2(1)$  и  $NO_2(3)$ , результаты расчета из первых принципов хорошо согласуются с экспериментальными данными [7].

С помощью найденных равновесных положений атомов в элементарной ячейке были исследованы электронные свойства KBN в сегнетоэластической фазе. На рис. 4 приведен график плотности электронных состояний, исходя из которого



**Рис. 2.** Расположение атомов в сверхъячейке (проекция на плоскость YOZ), используемой для моделирования сегнетоэластической фазы.

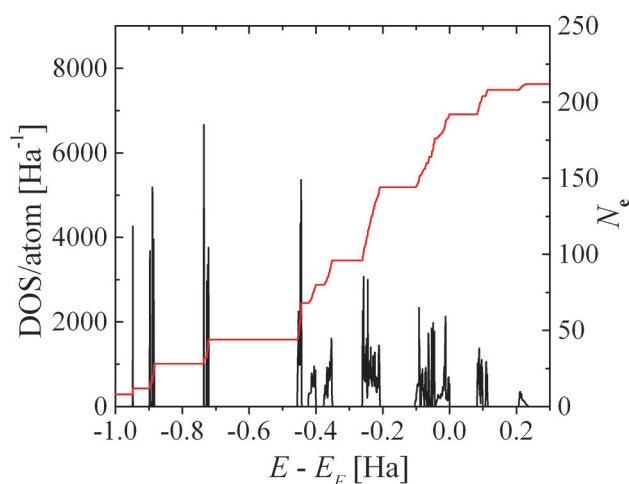


**Рис. 3.** Зависимость энергии сверхъячейки от максимального значения энергии плоских волн  $E_{cut}$ .

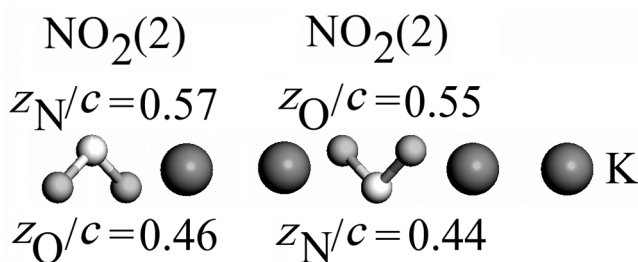
можно оценить величину ширины запрещенной зоны. Она составляет 2.2 эВ, что несколько меньше значения 3.4 эВ, полученного с помощью ТФП для кристалла нитрата калия-бария,  $K_2Ba(NO_3)_4$  [18].

### ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПАРАЭЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Характер сегнетоэластического ФП при 420 K ставит вопрос о правильности интерпретации данных РСА для параэластической фазы [11]. Поскольку в результате ФП типа порядок–беспорядок происходит только ориентационное упорядочение в группе  $NO_2(2)$ , то взаимные расположения атомов этой группы в пара- и сегнетоэластической фазе не должны сильно различаться. Однако из приведенных в этой работе структурных данных для парафазы следует, что позиции атомов N(2)



**Рис. 4.** Плотность электронных состояний (собственных значений системы уравнений Кона–Шэма) на атом  $dN(E)/n_a dE$  для сверхъядейки, используемой в качестве модели сегнетоэластической фазы. Здесь  $N(E)$  – число состояний с энергией, не превышающей  $E$ . Для функции  $N(E)$  справедлива нормировка  $\int_{-\infty}^{E_F} N(E) dE = N_e$ , где  $E_F$  – энергия Ферми,  $n_a = 30$  – число атомов в структурной единице  $Z = 2$  ( $K_4Ba_2(NO_2)_8$ ), а  $N_e = N(E_F) = 192$  – число валентных электронов в данной структурной единице.



**Рис. 5.** Смещение атомов N(2) и O(2) из плоскости  $z/c = 0.5$  с атомами K в параэластической фазе. Ориентационный беспорядок у  $NO_2(2)$ -групп связан с наличием у атомов N(2) и O(2) эквивалентных позиций, получаемых зеркальным отражением в этой плоскости.

и O(2) находятся в одной плоскости с атомами K ( $z/c = 0.5$ ). Отметим, что нитритные группы являются довольно жесткими, и искажения угла между азот-кислородными связями в структуре [11] являются энергетически невыгодными. Данное противоречие можно разрешить в рамках альтернативной интерпретации результатов [11], согласно которой найденные позиции атомов N(2) и O(2) являются результатом статистического усреднения по двум ориентациям групп  $NO_2(2)$  с противоположным направлением дипольного момента

(параллельного оси  $z$ ). Для проверки этого предположения была выполнена оптимизация положений атомов в 60-атомной сверхъядейке, в которой начальные положения атомов N(2) и O(2) находились в одной плоскости. Однако, как показали расчеты, данные позиции оказались неустойчивыми, в результате минимизации энергии атомы смещались в положения, показанные на рис. 5. Таким образом, данные Петрашко отвечают не реальным позициям атомов N(2) и O(2) в элементарной ячейке, а их усредненным значениям.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденные в результате первопринципных расчетов равновесные положения атомов в сегнетоэластической фазе, несмотря на использование достаточно простого приближения для моделирования ориентационного беспорядка, находятся в хорошем согласии с данными PCA [7]. Результаты выполненных расчетов позволили предложить новую интерпретацию структурных данных для параэластической фазы [11]: приведенные в этой работе экспериментальные значения координат атомов групп  $NO_2(2)$  соответствуют средним значениям, отвечающим усреднению по двум эквивалентным ориентациям (с противоположным направлением дипольного момента) групп  $NO_2(2)$ .

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aizu K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 27. P. 387. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.27.387>
2. Инденбом В.Л. // Кристаллография. 1960. Т. 5. С. 115.
3. Шувалов Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. С. 1554.
4. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. С. 381.
5. Шахматов В.С. // Кристаллография. 1991. Т. 36. С. 1021.
6. Иванов Н.Р., Кирпичникова Л.Ф., Константинова В.П. и др. // Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 788.
7. Harada M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. P. 3448. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.52.3448>
8. Белов А.Ю., Кирпичникова Л.Ф., Соболева Л.В., Шувалов Л.А. // Кристаллография. 1997. Т. 42. С. 1101.
9. Kirpichnikova L.F., Belov A. Yu. // Ferroelectrics. 2003. V. 290. P. 133. <https://doi.org/10.1080/00150190390222376>
10. Sapriel J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 5128. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.5128>

11. *Кирпичникова Л.Ф., Шахматов В.С., Петраш-ко А.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. С.   
<https://doi.org/1100.10.1134/1.1523522>
12. *Кон В.* // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. С. 336.   
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0172.200203e.0336>
13. *Martin R.M.* Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge: Cambridge University Presss, 2004. 624 p.
14. *Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2002. V. 25. P. 478.   
[https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(02\)00325-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(02)00325-7)
15. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396.   
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
16. *Goedecker S., Teter M., Tutter J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 1703.   
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>
17. *Krack M.* // Theor. Chem. Acc. 2005. V. 114. P. 145.   
<https://doi.org/10.1007/s00214-005-0655-y>
18. *Isaenko L.I., Korzhneva K.E., Goryainov S.V. et al.* // Phys. B: Condens. Matter. 2018. V. 531. P. 149.   
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.12.035>



## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БАРЬЕРНЫХ СЛОЕВ Si И Be НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МНОГОСЛОЙНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ЗЕРКАЛА Cr/Sc

© 2024 г. А. В. Соломонов<sup>1,\*</sup>, С. С. Сахоненков<sup>1</sup>, Е. О. Филатова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: asolomonov78@gmail.com

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Изучено влияние барьерных слоев Si и Be на процесс перемешивания тонких слоев многослойных рентгеновских зеркал на основе Cr и Sc в широком диапазоне температур методами рентгеновской рефлектометрии, рентгеновской дифракции, а также просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что отжиг системы Si/[Cr/Sc]<sub>200</sub> является катализатором процесса перемешивания. В образце, нагретом при температуре 450°C в течение 1 ч, происходит полное перемешивание слоев. Структура становится текстурированной с предпочтительной ориентацией [001] слоя Sc перпендикулярно подложке. Введение барьерного слоя Be в систему Si/[Cr/Sc]<sub>200</sub> ограничивает перемешивание слоев хрома и скандия при отжиге до 350°C, но при 450°C структура полностью деградирует. Бериллий в роли барьерного слоя предотвращает текстурирование и рост зерен в системе, но не препятствует процессу кристаллизации. Тонкая прослойка Si, вставленная между слоями Cr и Sc, ограничивает их перемешивание и сохраняет многослойность и аморфность системы при температурах до 450°C.

DOI: 10.31857/S0023476124010122, EDN: svdpfw

### ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятков лет интерес к многослойным рентгеновским зеркалам (МРЗ), применяемым в области экстремального ультрафиолетового (ЭУФ) излучения, связан с необходимостью усовершенствования ЭУФ-литографии для полупроводниковой отрасли. Главной проблемой МРЗ, используемых в ЭУФ-диапазоне, является расхождение теоретического и экспериментального коэффициентов отражения, поэтому исследования в данной области связаны как с глубоким пониманием процессов роста многослойных пленок, так и с использованием передовых технологий для сглаживания межслоевых областей. Последний факт чрезвычайно важен для дальнейшего развития технологии создания высококачественных структур с очень тонкими слоями, характеризующимися высокой отражательной способностью.

Особый интерес представляет диапазон длин волн “окна прозрачности воды” [1–4]. Многослойные материалы, созданные для работы в области энергии фотонов между *K*-краем поглощения

кислорода 543 эВ и *K*-краем поглощения углерода 284 эВ, используют в роли оптических элементов в таких приложениях, как микроскопия высокого разрешения [5, 6], телескопы для изучения глубокого космоса [7], рентгеновский лазер на свободных электронах [8], рентгеновская спектроскопия с временным разрешением [9]. Поиск материалов и параметров многослойной структуры привел к заключению, что система, состоящая из комбинации слоев Cr и Sc толщиной менее 1 нм, наиболее перспективна для изготовления зеркал с максимальным коэффициентом отражения в этой части диапазона рентгеновского излучения [10, 11].

Расчеты указывают на то, что теоретическая отражательная способность многослойного зеркала Cr/Sc с ультратонкими слоями при нормальном падении в “водном окне” достигает 64% вблизи *L*<sub>2,3</sub>-края поглощения Sc при 398 эВ [12]. Однако рекордная отражательная способность многослойного зеркала Cr/Sc, зафиксированная на сегодня, составляет 21% на длине волны 397.4 эВ [11].

Причина такого большого расхождения кроется в нескольких физических ограничениях, среди

которых наиболее важна чрезвычайно высокая чувствительность к несовершенствам границы раздела в системах с ультратонкими слоями. Согласно [11] межслоевая шероховатость незначительно растет с увеличением числа периодов — основным процессом формирования шероховатости скорее всего является зарождение кристаллитов в слоях металла. Известно, что в многослойных системах с периодом короче 1.8 нм Cr и Sc находятся в аморфном состоянии [13, 14]. Введение барьерного слоя  $B_4C$  или включение N позволяет достичь более высоких коэффициентов отражения [13, 15].

Большинство сфер применения МРЗ в диапазоне водного окна подразумевают воздействие мощных потоков излучения, а следовательно, нагрев системы, поэтому вопрос термической стабильности зеркал также является важным аспектом при выборе параметров зеркал, начиная с выбора пар материалов и заканчивая толщиной периода. Согласно [15–17] многослойная система Cr/Sc характеризуется довольно низкой термической стабильностью. Перемешивание слоев структуры начинается уже при 100°C, а при 500°C образуется смесь поликристаллов Cr и Sc, что приводит к ее полной деградации. Исследования [15] показывают, что введение барьерного слоя  $B_4C$  несколько улучшает коэффициент отражения МРЗ Si/[Cr/ $B_4C$ /Sc] и повышает его термическую стабильность по сравнению с системой без прослойки. Полученный результат указывает на необходимость дальнейших исследований с целью поиска оптимального материала в роли барьерного слоя в МРЗ Cr/Sc. В настоящей работе в качестве материалов барьерного слоя были изучены кремний и бериллий. Согласно [18–20] кремний оказывает сглаживающее воздействие на межслоевую шероховатость, что позволяет ожидать увеличения коэффициента отражения структуры. Бериллий был выбран из тех соображений, что он характеризуется самым высоким коэффициентом пропускания (больше, чем  $B_4C$  и Si).

## ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойные структуры Si/[Cr/Sc]<sub>200</sub> и Si/[Cr/BL/Sc]<sub>200</sub> (BL — барьерный слой Be или Si) были синтезированы методом прямого магнетронного распыления. Во всех многослойных системах скандий расположен на поверхности. Номинальная толщина слоев хрома, скандия и барьерного слоя (Be или Si) составляла 0.7, 0.8 и 0.1 нм соответственно. Толщину слоев при напылении контролировали по скорости прохождения подложки над магнетронами. Все образцы были синтезированы путем осаждения тонких слоев на сверхполированные кремниевые пластины Si(100) со среднеквадратичной шероховатостью 0.1–0.2 нм. В качестве рабочего газа был использован аргон с чистотой 99.998% при давлении 0.15 Па. Давление

остаточных газов перед напылением было менее  $10^{-4}$  Па. Индукция постоянного магнитного поля между полюсами составляла  $(4–7) \times 10^{-2}$  Тл. Напряжение и ток разряда — 200 В и 300 мА соответственно. При таких параметрах скорость роста пленки была на уровне 0.11 нм/с. Все мишени представляли собой диски радиусом 75 мм и толщиной 5 мм. Расстояние между мишенью и подложкой составляло около 80 мм. Подробные параметры установок можно найти в [21].

Все многослойные структуры были измерены до и после отжига при различных температурах (250, 350 и 450°C) в течение 1 ч. Отжиг проводили в камере подготовки Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250 Xi при давлении остаточных газов не больше  $10^{-6}$  Па.

Исследования методами рентгеновской рефлектометрии и рентгеновской дифракции были проведены на установке Bruker D8 DISCOVER ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” Санкт-Петербургского государственного университета. Источником излучения служила рентгеновская трубка с медным анодом ( $CuK_\alpha = 8040$  эВ). Монохроматизацию первичного пучка осуществляли при помощи четырехкристального асимметричного монохроматора Ge(022) с симметричным отражением. Сканирование по углу  $2\theta$  проводили в плоскости падения при фиксированном угле падения излучения, который составлял  $0.4^\circ$ .

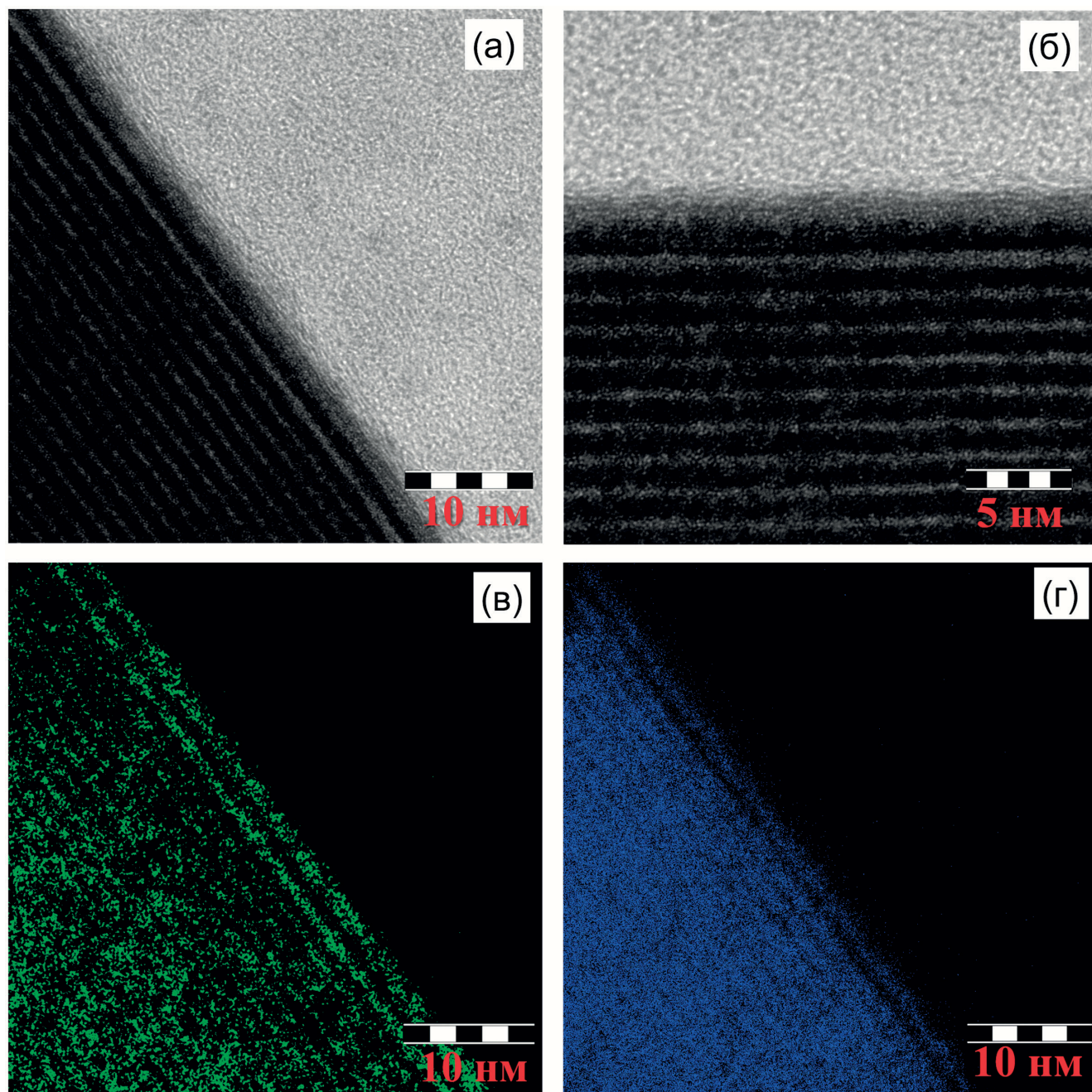
Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были проведены с использованием аналитического просвечивающего электронного микроскопа Carl Zeiss Libra 200 FE ресурсного центра “Нанотехнологии” Санкт-Петербургского государственного университета. Микроскоп оснащен высокоэффективным автоэмиссионным эмиттером и энергетическим  $\Omega$ -фильтром для выполнения прецизионных измерений в режиме высокого разрешения. Подготовку ламелей для исследований в микроскопе осуществляли на установке FISCHIONE NanoMill (Model 1040) комплекса пробоподготовки.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для понимания структуры многослойного зеркала Si/[Cr/Sc]<sub>200</sub> до изучения воздействия температуры был проведен анализ пространственного распределения элементов Cr и Sc методами ПЭМ и электронной спектроскопии с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss Libra 200 FE.

Результаты, полученные методом ПЭМ (рис. 1а, 1б), демонстрируют многослойную структуру образцов, состоящую из слоев, обогащенных Cr (темные слои) и Sc (светлые слои). Более яркий слой (2.2 нм) на поверхности образца указывает на





**Рис. 1.** Изображения образца  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$ , полученные методами ПЭМ с разным увеличением (а, б) и электронной спектроскопии на  $L$ -крае поглощения Sc (в) и Cr (г).

образование оксида скандия, также оксид скандия наблюдается под первым слоем Cr (1 нм). Изображения не содержат дифракционных контрастов, свидетельствующих о наличии кристаллических зерен. Таким образом, все слои аморфные. Следует также отметить, что видимые толщины слоев отличаются от номинальных значений (слой, обогащенный Cr, шире слоя, обогащенного скандием, а не наоборот). Учитывая, что Cr и Sc не образуют

никаких соединений [22], можно предположить, что такое несоответствие обусловлено процессом перемешивания слоев хрома и скандия в процессе напыления.

Анализ карт распределения элементов Cr и Sc (рис. 1в, 1г) показывает, что скандий концентрируется вблизи четко выраженных областей-линий. В свою очередь, хром распределен практически по всей глубине и несколько меньше

количество — в зонах распределения скандия, что также указывает на перемешивание слоев.

На рис. 2 приведены результаты исследования системы  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$  в процессе отжига методом рентгеновской рефлектометрии. Следует отметить, что для отжига в камере Escalab размер исследуемого образца не может превышать 6 мм. Такое ограничение приводит к недооценке интенсивности кривой отражения в малоугловой области. Чтобы учесть данный факт, все кривые были нормированы на геометрический фактор [23]:

$$g(\theta) = \frac{\int_{-L/2\sin\theta}^{L/2\sin\theta} P(z) dz}{\int_{-L/2\sin\theta'}^{L/2\sin\theta'} P(z) dz},$$

где  $L$  — размер образца,  $\theta'$  — значение  $\theta$ , при котором  $L\sin\theta = T$ ,  $T$  — размер источника,  $P(z)$  — профиль луча. Был использован гауссовский профиль луча. Размер источника оценивается в 100 мкм.

Видно, что по мере отжига системы уменьшается ее отражательная способность. Также следует отметить образование двухвершинного (максимумы при  $\theta \approx 2.8^\circ$  и  $2.9^\circ$ ) брэгговского пика при температуре  $250^\circ\text{C}$ , что указывает на два компонента многослойной структуры с разными периодами решетки. Один период совпадает с начальным периодом до отжига, а второй несколько меньше. Такое поведение структуры может быть объяснено тем, что часть многослойного покрытия, расположенная ближе к подложке, нагревалась быстрее, что привело к ее структурным изменениям и уменьшению периода. Кривая отражения образца, отожженного при  $450^\circ\text{C}$ , вообще не содержит пика Брэгга, что указывает на полное перемешивание слоев Cr и Sc (зеркало перестает быть многослойным).

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы МРЗ  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$ , отожженного при 350 и  $450^\circ\text{C}$ . Пики идентифицировали с помощью программы International Centre for Diffraction Data ICDD PDF2. Дифракционная картина соответствует картам № 00-17-714 и № 00-06-694 для  $\alpha$ -скандия и хрома соответственно. Острый пик при  $33^\circ$  отвечает подложке Si(200). Как следует из дифрактограммы при  $350^\circ\text{C}$ , образец демонстрирует аморфную структуру, что согласуется с данными ПЭМ, приведенными выше. Повышение температуры до  $450^\circ\text{C}$  сопровождается появлением на дифракционной картине отражений, что свидетельствует о кристаллизации структуры. Отметим, что сопоставление дифракционной картины образца  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$  со стандартами для скандия и хрома выявляет несколько различий. Прежде всего соотношение интенсивности пиков 101 и 002 сильно нарушено в случае системы Cr/Sc в сторону увеличения интенсивности пика 002, что указывает на текстурирование образца. Это свидетельствует

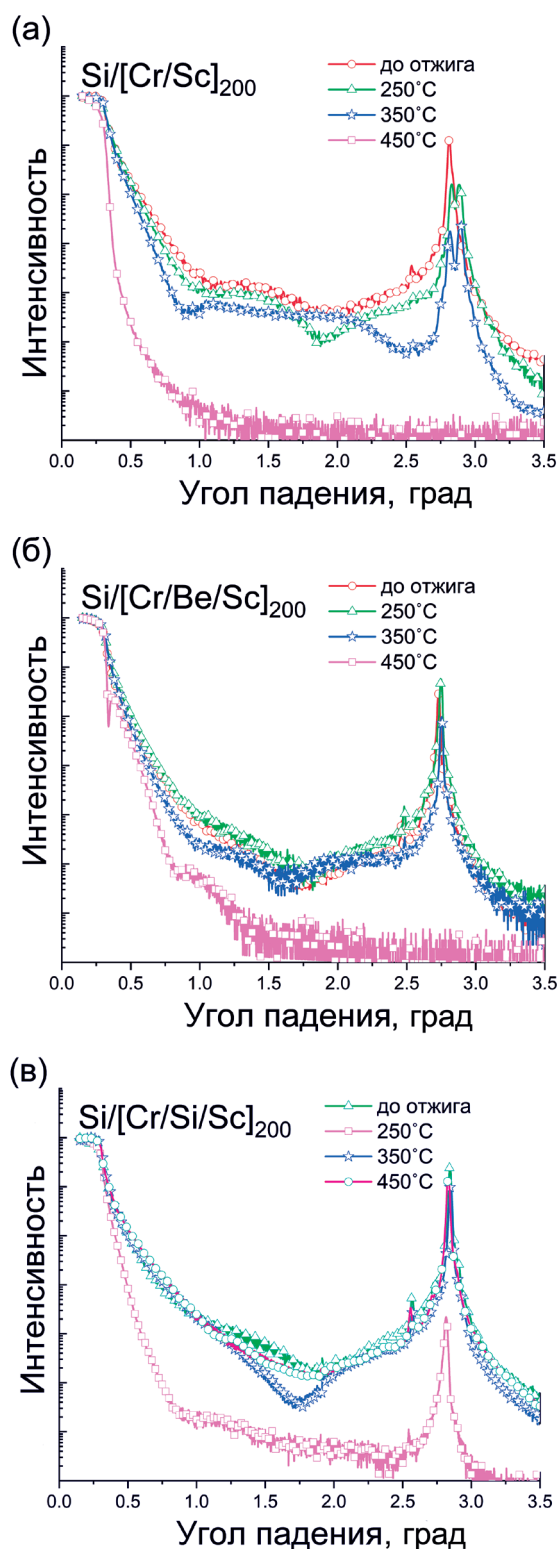
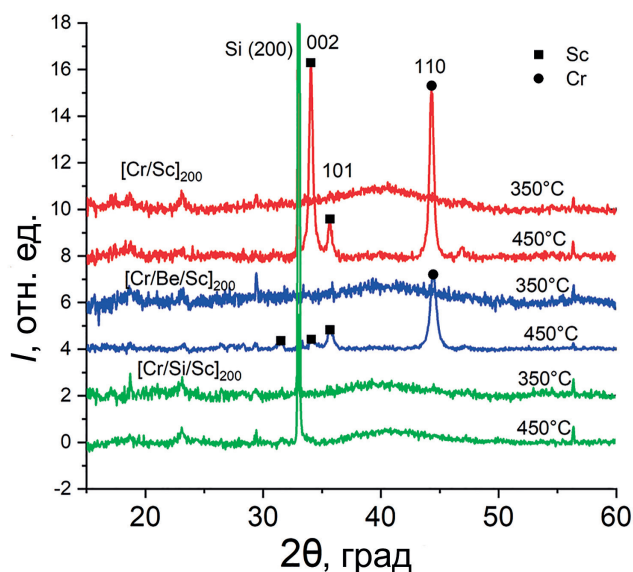


Рис. 2. Кривые отражения рентгеновского излучения, полученные для многослойных структур  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$  (а),  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Be}/\text{Sc}]_{200}$  (б) и  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Si}/\text{Sc}]_{200}$  (в) до и после отжига при 250, 350 и  $450^\circ\text{C}$ .





**Рис. 3.** Рентгеновские дифракционные картины многослойных систем  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$ ,  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Be}/\text{Sc}]_{200}$  и  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Si}/\text{Sc}]_{200}$ , отожженных при 350 (1) и 450°C (2).

о предпочтительной ориентации слоя Sc в направлении [001], перпендикулярном подложке. Кроме того, в случае образца  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$  пик хрома смещается в область меньших углов, что означает увеличение параметров ячейки хрома в образце.

Влияние барьерного слоя бериллия на структуру зеркала можно проследить на рис. 2б. Как следует из анализа кривых отражения зеркала  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Be}/\text{Sc}]_{200}$ , введение Be приводит к увеличению интенсивности брэгговского пика при нагреве до 250°C, что свидетельствует о положительном влиянии отжига на отражательную способность МРЗ, однако при температуре 350°C наблюдается падение интенсивности. Одновременно с увеличением интенсивности при температуре 250°C исходный брэгговский пик смещается в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении периода. Этот сдвиг сохраняется при дальнейшем повышении температуры. При отжиге до 450°C интенсивность брэгговского пика образца  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Be}/\text{Sc}]_{200}$  уменьшается до нуля, что указывает на перемешивание системы, и можно сделать вывод, что Be не препятствует перемешиванию слоев.

Дифракционная картина системы с тонкой прослойкой бериллия в роли барьерного слоя, полученная при нагреве до 350 и 450°C, представлена на рис. 3. Видно, что при отжиге до 350°C образец остается аморфным. На дифрактограмме образца, нагретого до 450°C, вновь наблюдаются пики, что свидетельствует о кристаллизации в объеме образца. Стоит отметить, что более подробный анализ указывает на поликристаллическую структуру

$\alpha$ -Sc. Интенсивности дифракционных пиков не отклоняются от стандартов в отличие от образца без прослойки. Также можно предположить, что, поскольку полуширина пиков  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Be}/\text{Sc}]_{200}$  больше по сравнению с системой  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$ , размер зерна в образце  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Be}/\text{Sc}]_{200}$  меньше. Можно сделать вывод, что введение барьерного слоя Be в систему Cr/Sc предотвращает только текстурирование и рост зерен, но не препятствует процессу кристаллизации.

Анализ кривых отражения системы  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Si}/\text{Sc}]_{200}$  с кремнием в роли барьерного слоя (рис. 2в) указывает на то, что при отжиге до 250°C увеличивается интенсивность брэгговского пика по сравнению с неотожженным образцом, однако при дальнейшем отжиге до 350°C интенсивность начинает снижаться. Как и в случае  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Be}/\text{Sc}]_{200}$ , в этой системе брэгговский пик смещается в сторону больших углов при отжиге до 350°C, что свидетельствует об уменьшении периода образца. При повышении температуры до 450°C, несмотря на уменьшение интенсивности, наблюдается четко выраженный брэгговский пик, смещенный в сторону меньших углов относительно образца  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$ , что соответствует увеличению периода МРЗ. Образование “впадины” около 1.7° на кривой, соответствующей 450°C, относится к вариациям шероховатости поверхности образца. В случае образца с барьерным слоем Si брэгговский пик присутствует во всех изученных спектрах, что указывает на то, что Si ограничивает смешивание Cr и Sc.

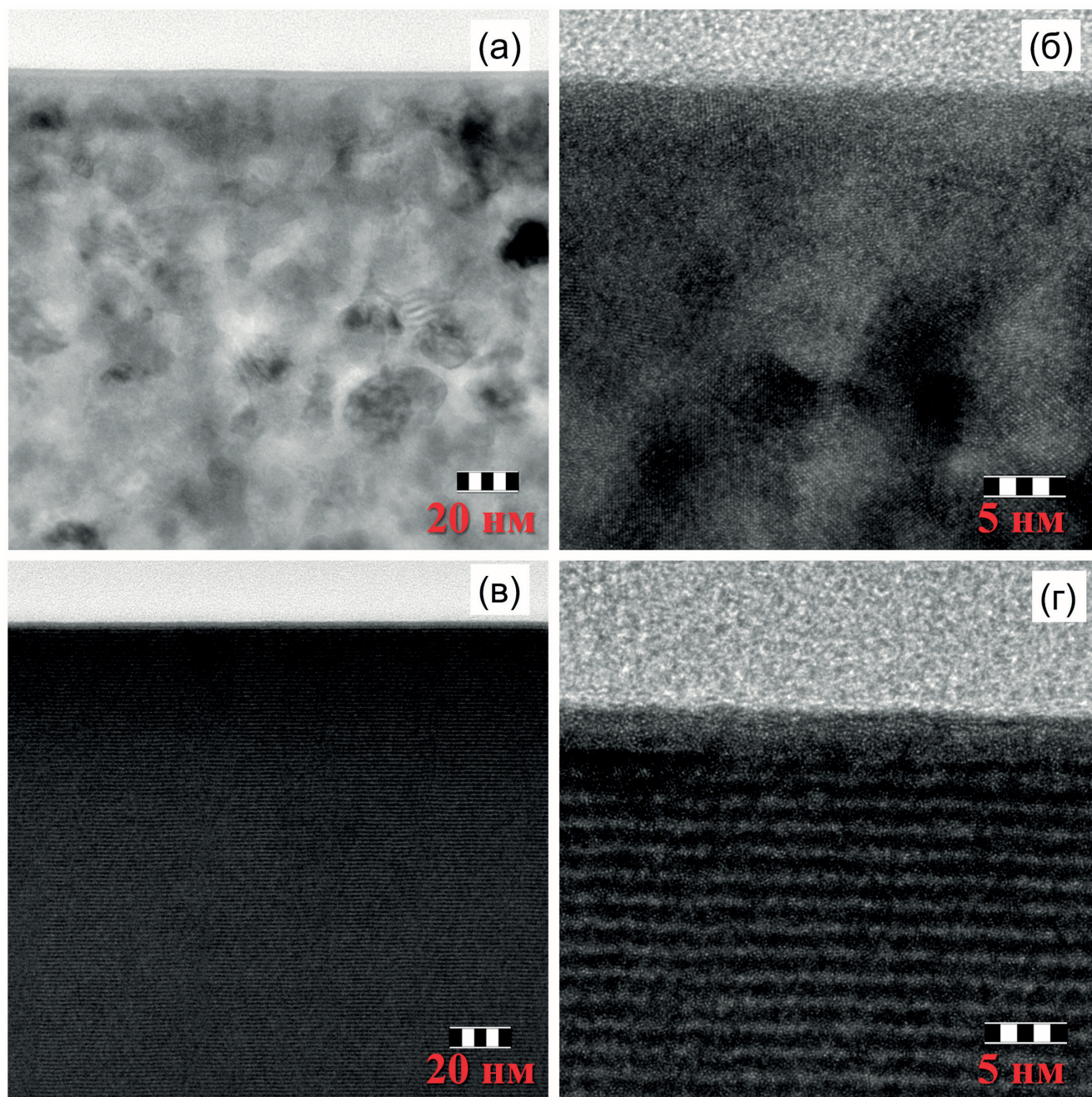
Отсутствие каких-либо пиков на дифрактограммах МРЗ  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Si}/\text{Sc}]_{200}$ , отожженного при 350 и 450°C (рис. 3), позволяет констатировать, что на протяжении всего отжига оба слоя сохраняют аморфное состояние. Можно сделать вывод, что барьерный слой Si препятствует перемешиванию слоев и их последующей кристаллизации.

Для подтверждения гипотезы о процессах, происходящих в исследуемых структурах при отжиге до 450°C, на рис. 4 показаны ПЭМ-изображения многослойных образцов с барьерными слоями после отжига. Система  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Be}/\text{Sc}]_{200}$  после отжига до 450°C оказалась полностью перемешанной, также можно наблюдать образование нанокристаллитов в объеме образца и тонкую прослойку скандия, сегрегированного на поверхности после кристаллизации. Видно, что периодичность структуры сохраняется в образце с барьерным слоем Si. Вблизи поверхности наблюдается слой оксида скандия, и все слои имеют аморфную структуру.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс перемешивания тонких слоев Cr и Sc до и после отжига в широком диапазоне температур. Анализ карт распределения элементов





**Рис. 4.** ПЭМ-изображения, полученные с разным увеличением, образцов  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Be}/\text{Sc}]_{200}$  (а, б) и  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Si}/\text{Sc}]_{200}$  (в, г), отожженных при  $450^\circ\text{C}$ .

Cr и Sc указывает на перемешивание слоев в системе  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$ . Согласно исследованиям, проведенным методом рентгеновской рефлектометрии, отжиг системы увеличивает перемешивание слоев. Анализ кривой отражения образца, отожженного при  $450^\circ\text{C}$ , указывает на полное перемешивание слоев Sc и Cr при этой температуре. Методом рентгеновской дифракции был зафиксирован процесс образования нанокристаллитов

в образце в результате отжига при  $450^\circ\text{C}$ , сопровождающегося текстурированием с предпочтительной ориентацией  $[001]$  слоя Sc перпендикулярно подложке.

Введение барьерного слоя Be между слоями хрома и скандия в системе  $\text{Si}/[\text{Cr}/\text{Sc}]_{200}$  ограничивает их перемешивание при отжиге до температуры  $350^\circ\text{C}$ . При температуре  $450^\circ\text{C}$  происходит полное перемешивание слоев с поверхностной



сегрегацией скандия. Данные рентгеновской дифракции позволяют сделать вывод, что введение барьерного слоя Ве в систему Cr/Sc предотвращает текстурирование и рост зерен в системе, но не противодействует процессу кристаллизации.

Совместный анализ данных, полученных методами рентгеновской дифракции, рефлектометрии и ПЭМ, показывает, что слой кремния, введенный между слоями скандия и хрома, ограничивает их перемешивание. Слои сохраняют аморфное состояние.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-20125-П). Авторы выражают благодарность исследовательским центрам “Физические методы исследования поверхности”, “Нанотехнологии”, “Центр рентгеновских дифракционных исследований” научно-го парка Санкт-Петербургского государственного университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Sullivan G., Li B., Dunne P. et al. // Phys. Scr. 2015. V. 90. P. 54002.  
<https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/5/054002>
2. Martz D.H., Selin M., von Hofsten O. et al. // Opt. Lett. 2012. V. 37. P. 4425.  
<https://doi.org/10.1364/ol.37.004425>
3. Higashiguchi T., Otsuka T., Yugami N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 014103.  
<https://doi.org/10.1063/1.3673912>
4. Kopylets I., Devizenko O., Zubarev E. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. V. 19. P. 518.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16471>
5. Hatano T., Ejima T., Tsuru T. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2017. V. 220. P. 14.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.12.010>
6. Legall H., Blobel G., Stiel H. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 18362.  
<https://doi.org/10.1364/oe.20.018362>
7. Richter M., Gottwald A., Scholze F. et al. // Adv. Space Res. 2006. V. 37. P. 265.  
<https://doi.org/10.1016/j.asr.2004.12.043>
8. Ackermann W., Asova G., Ayvazyan V. et al. // Nat. Photonics. 2007. V. 1. P. 336.  
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.76>
9. Van Kuiken B.E., Cho H., Hong K. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 465.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02509>
10. Haase A., Bajt S., Hönicke P., Soltwisch V. et al. // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. P. 2161.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576716015776>
11. Polkovnikov V.N., Garakhin S.A., Kvashennikov D.S. et al. // Tech. Phys. 2020. V. 65. P. 1809.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451019010129>
12. Windt D.L. // Comput. Phys. 1998. V. 12. P. 360.  
<https://doi.org/10.1063/1.168689>
13. Ghafoor N., Eriksson F., Mikhaylushkin A.S. et al. // J. Mater. Res. 2009. V. 24. P. 79.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0004>
14. Kuhlmann T., Yulin S., Feigl T. et al. // Appl. Opt. 2002. V. 41. №. 10. P. 2048.  
<https://doi.org/10.1364/AO.41.002048>
15. Prasciolu M., Leontowich A.F.G., Beyerlein K.R., Bajt S. // Appl. Opt. 2014. V. 53. № 10. P. 2126.  
<https://doi.org/10.1364/AO.53.002126>
16. Eriksson F., Ghafoor N., Hultman L. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 63516.  
<https://doi.org/10.1063/1.2980051>
17. Majkova E., Chushkin Y., Jergel M. et al. // Thin Solid Films. 2006. V. 497. P. 115.  
<https://doi.org/10.1063/1.2980051>
18. Chkhhalo N.I., Pariev D.E., Polkovnikov V.N. et al. // Thin Solid Films. 2017. V. 631. P. 106.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.020>
19. Svechnikov M.V., Chkhhalo N.I., Gusev S.A. et al. // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 33718.  
<https://doi.org/10.1364/oe.26.033718>
20. Zhong Q., Zhang Z., Qi R. et al. // Opt. Express. 2013. V. 21. P. 14399.  
<https://doi.org/10.1364/oe.21.014399>
21. Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Svechnikov M.V. et al. // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 2020. V. 190. P. 92.  
<https://doi.org/10.3367/ufnr.2019.05.038623>
22. Venkatraman M., Neumann J.P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 1. P. 422.  
<https://doi.org/10.1007/BF02869500>
23. Das A., Singh D., Choudhari R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. P. 1295.  
<https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S1600576718010579>

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК  
НИТРИДА АЛЮМИНИЯ НА КРЕМНИИ© 2024 г. Н. В. Базлов<sup>1,2,\*</sup>, О. Ф. Вывенко<sup>1</sup>, Н. В. Ниязова<sup>2</sup>, И. М. Котина<sup>2</sup>, М. В. Трушин<sup>2</sup>,  
А. С. Бондаренко<sup>1</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Национальный исследовательский центр  
“Курчатовский институт”, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: nikolay.bazlov@gmail.com

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 27.06.2023 г.

Пленки нитрида алюминия синтезированы с помощью метода реактивного магнетронного напыления на кремниевых подложках  $n$ -Si (100). Слои AlN толщиной от 2 до 150 нм получены с целью установления корреляции между строением пленок и их электропроводностью. С помощью электронной микроскопии установлено, что по мере удаления от поверхности подложки аморфное строение пленки переходило к нанокристаллическому. Пленки с толщинами до 20 нм имели высокую проводимость до  $10 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ , при увеличении толщины проводимость резко падала до  $10^{-7} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ . Предполагается, что высокая проводимость тонких слоев AlN обусловлена высокой плотностью границ зерен, встроенных в аморфную матрицу.

DOI: 10.31857/S0023476124010136, EDN: svbvme

## ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-барьерные кремниевые детекторы ядерных излучений на основе барьеров Шоттки Al-( $p$ -Si) характеризуются изменчивостью рабочих параметров в процессе эксплуатации. Одно из возможных решений этой проблемы заключается во введении туннельно-прозрачного слоя нитрида алюминия (AlN) между металлическим контактом и полупроводником [1, 2]. Результаты [1] показали, что структуры металл-AlN-( $p$ -Si) обладают лучшей временной стабильностью и меньшими обратными токами по сравнению с барьерами Шоттки. Вместе с тем природа состояний на границе раздела фаз AlN-( $p$ -Si) и механизмы токопереноса в пленке AlN, которые ответственны за потери заряда и уровень низкочастотного шума в детекторе, изучены еще недостаточно для выработки рекомендаций по оптимизации технологий производства указанных структур.

Важным условием технологии создания подобных структур является достаточно низкая температура подложки, при которой не происходит возникновения в ней термодиффектов и диффузии примесных атомов через межфазные границы. Выполнение этого условия может быть достигнуто

с помощью метода реактивного магнетронного напыления (РМН). Существует ряд работ, посвященных исследованиям условий роста пленок AlN на поверхности кремниевых подложек с помощью метода РМН. Обычно такие пленки получают нанокристаллическими со структурой вюрцита, имеют высокую плотность и хорошо развитую столбчатую структуру с диаметром зерен от единиц до нескольких десятков нанометров. В соответствии с общепринятой точкой зрения для роста ориентированной пленки необходима высокая подвижность адатомов, которые, обладая достаточной кинетической энергией, могут располагаться в термодинамически равновесных узлах [3–7]. Подвижность адатомов обеспечивается высокой температурой подложки и передачей энергии от атомов и ионов, оседающих на поверхность. При низкой температуре подложки и сравнительно низком предварительном вакууме в камере, часто обусловленных особенностями технологии, наблюдаются потери качества выращенных пленок AlN. Это обнаруживается в уменьшении ориентационной упорядоченности гранул и появлении аморфного слоя между подложкой и объемом пленки [8–11]. Как установлено в [12], аморфный слой нитрида алюминия толщиной в несколько нанометров может возникать при низких



температурах подложки даже при предварительной откачке камеры до сверхвысокого вакуума. При низких энергиях атомов образование аморфного слоя облегчает сопряжение решеток подложки и нанокристаллической пленки. Корректный выбор величины рабочего давления в камере, состава газовой смеси, расстояния от магнетрона до подложки и его мощности может компенсировать эффект низкой температуры подложки и обеспечить напыление высококачественных нанокристаллических пленок AlN [7]. Как следует из результатов [4–6, 9, 11, 13–17], для стандартных РМН-систем существует широкий диапазон параметров, когда рост происходит в близких к термодинамически равновесным условиях, и *c*-ось напыленных пленок AlN оказывается перпендикулярной к поверхности подложки независимо от ее типа. Оценки оптимальных величин указанных параметров были установлены в [3–6, 10, 13–16, 18, 19].

Однако основной причиной возникновения аморфного слоя при росте AlN-пленок в вакуумных камерах стандартных РМН-систем является присутствие остаточного кислорода [9, 16]. Кислород обладает много большей химической активностью при соединении с алюминием, чем азот. Изменения свободных энергий Гиббса реакций образования AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляют –253 и –1480 кДж/моль [9] соответственно, что делает образование оксида намного более предпочтительным, чем нитрида. Изменения химического состава и текстуры пленок AlN с расстоянием от поверхности подложки исследовались в [9, 20], где авторы пришли к заключению, что эти изменения являются результатом уменьшения влияния подложки и уменьшения давления остаточного кислорода по мере роста пленки. Как отмечено в [21], изменение содержания кислорода в AlN-пленке может оказывать заметное влияние на ее электрические свойства, в частности электропроводность.

Известны лишь несколько работ [21–24], где приведены результаты оценок величины электропроводности AlN-пленок, напыленных на кремниевые подложки. Эти результаты свидетельствуют о том, что полученные методом РМН пленки AlN с толщинами, превышающими сотни нанометров, являются изолирующими и могут быть использованы в качестве подзатворного диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью. Сведения о проводимости более тонких слоев AlN на кремнии, на текстуре и химическом составе которых эффект остаточного кислорода сказывается наиболее сильно, в настоящее время в литературе отсутствуют.

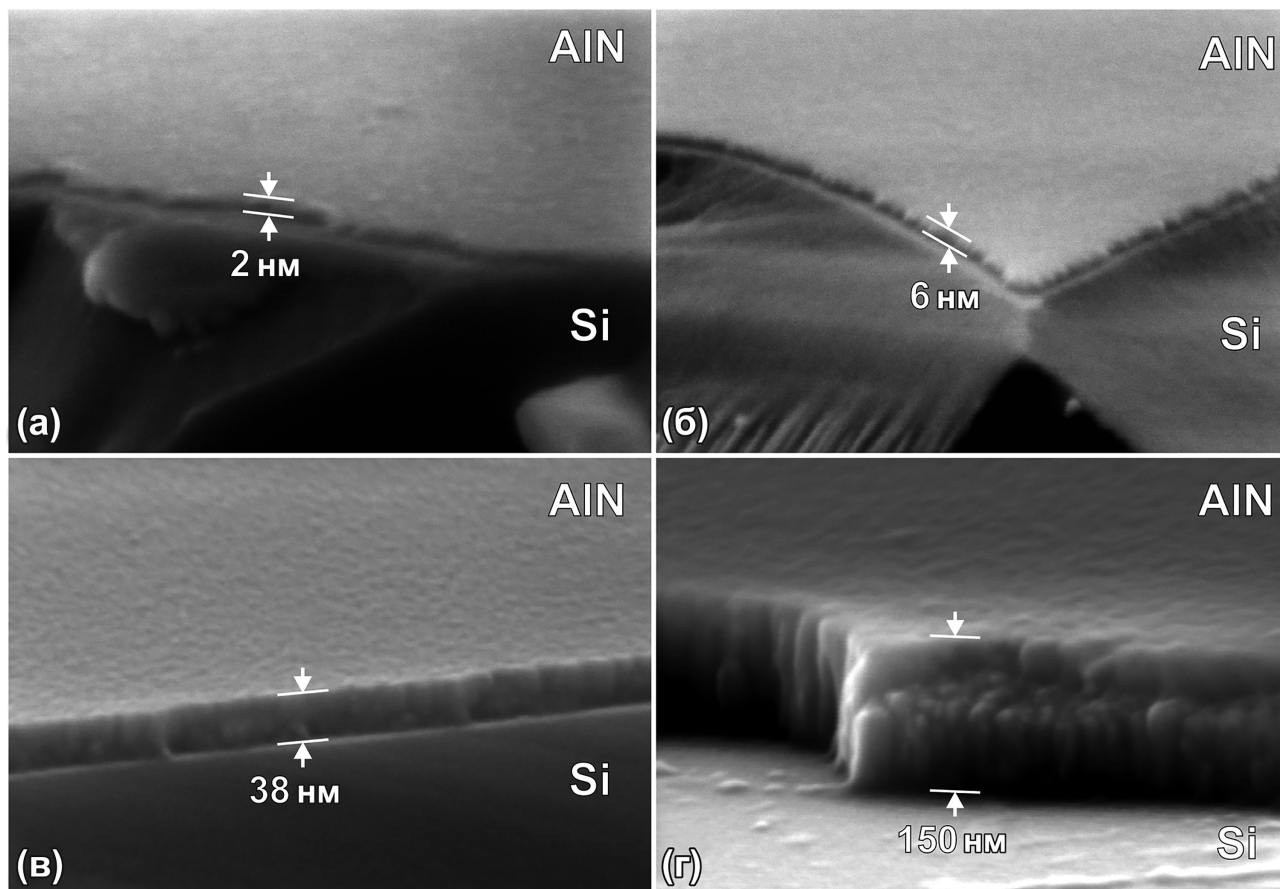
В данной работе пленки нитрида алюминия синтезировали с помощью метода РМН на кремниевых подложках в условиях, близких к оптимальным [4–6, 15, 16]. Слои AlN толщиной от 2 до 150 нм были получены с целью установления корреляции между строением пленок и их электропроводностью. Морфологию и структуру пленок

анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Для минимизации величины объемного сопротивления создаваемых структур и устранения приповерхностного компенсированного слоя, возникающего в *p*-Si в результате травления в кислоте факторов, затрудняющих измерения электропроводности пленок, подложки вырезали из пластины низкоомного *n*-Si. Величину электрической проводимости пленок оценивали по вольт-амперным характеристикам (ВАХ) структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) Au–AlN–(*n*-Si).

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Для синтеза пленок AlN использовали вакуумную систему TORR (TORR International, INC) с магнетроном, работающим на переменном токе с частотой 13.56 МГц и установленной мощностью 150 Вт. Была использована газовая смесь азота и аргона с чистотой 99.9999 и 99.998% соответственно. Парциальные давления газов были равны  $2.5 \cdot 10^{-3}$  торр для азота и  $3.0 \cdot 10^{-3}$  торр для аргона и поддерживались автоматически с помощью нагнетательных клапанов. Диаметр алюминиевой мишени составлял 50.8 мм, чистота – 99.9999%. Расстояние между мишенью и подложкой в процессе напыления было равно 50 мм. Кремниевые подложки располагались на держателе нормально к потоку плазмы. В процессе напыления температура держателя поддерживалась равной 250°C. Толщину пленок измеряли с помощью откалиброванного пьезоэлектрического сенсора, а затем контролировали с помощью электронного микроскопа.

Подложки для напыления вырезали из пластины вырожденного кремния *n*-типа с верхним эпитаксиальным слоем умеренного легирования. Толщины пластины и эпитаксиального слоя *n*-Si (100) составляли 650 и 5 мкм, величины их удельных сопротивлений – 0.025 и 5 Ом·см соответственно. Перед напылением для удаления естественного оксида подложки травили в водном растворе плавиковой кислоты (HF:H<sub>2</sub>O = 1:10) в течение 1 мин при комнатной температуре. После травления подложки устанавливали в вакуумную камеру на подвижный держатель, удаленный от магнетрона и закрытый заслонкой. Для удаления молекул адсорбированных газов и воды с поверхности подложки выдерживали в вакууме ( $1 \cdot 10^{-5}$  торр) при температуре 500°C в течение 30 мин. Затем температура держателя опускалась до 250°C. Для очистки поверхности алюминиевой мишени включали поток аргона, соответствующий давлению  $1.2 \cdot 10^{-2}$  торр, и запускали магнетрон на мощности 150 Вт. После пятиминутной очистки мишени включали поток азота, соответствующий



**Рис. 1.** СЭМ-изображения пленок AlN, выращенных методом РМН на подложках *n*-Si (001). Пленки толщиной 2 (а) и 6 нм (б) сплошные аморфные с нанокристаллическими вкраплениями. Пленки толщиной 38 (в) и 150 нм (г) нанокристаллические со столбчатой текстурой.

давлению  $2.5 \cdot 10^{-3}$  торр, и уменьшали парциальное давление аргона до  $3 \cdot 10^{-3}$  торр. Через время, необходимое для установления стационарной скорости напыления на уровне 0.4 А/с, держатель с подложкой перемещали к магнетрону и открывали заслонку. Когда толщина пленки достигала установленного значения, выключали магнетрон, прекращали подачу газов, и приготовленный образец выдерживали в вакууме в течение 15 мин при температуре 250°C.

Для формирования МДП-структур на поверхности приготовленных AlN-пленок напыляли золотые контакты диаметром 1.5 мм и толщиной 50 нм. На тыльную сторону подложек наносили омические контакты с помощью галлий-алюминиевой эвтектики. Описанным выше способом был подготовлен ряд Au–AlN–(*n*-Si)-структур с разными толщинами пленок от 2 до 150 нм. Кроме того, из той же кремниевой пластины был приготовлен исходный диод Au–(*n*-Si) для измерения величины сопротивления базы.

Для исследования микроструктуры в ПЭМ дополнительно из образца с толщиной пленки AlN

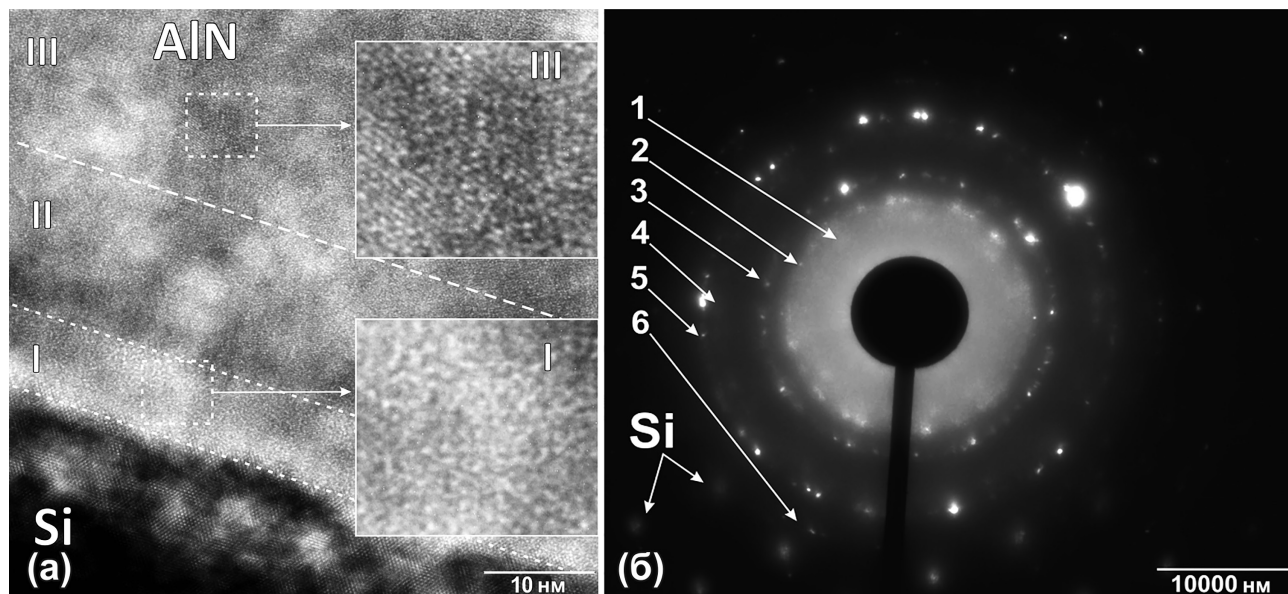
120 нм вырезали ламель размером  $500 \times 500 \times 50$  нм<sup>3</sup>.

Морфологию и микроструктуру напыленных пленок анализировали с помощью СЭМ Merlin (CarlZeiss) и ПЭМ Libra 200 (CarlZeiss). ВАХ приготовленных МДП-структур измеряли с помощью электрометра Keithley 6517В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

*Морфология и микроструктура пленок.* На рис. 1 показаны типичные СЭМ-изображения поверхностей образцов с толщинами пленок AlN, равными 2, 6, 38 и 150 нм. Все напыленные пленки вплоть до толщины 2 нм были сплошными. Как следует из приведенных снимков, морфология и текстура пленок изменялись с изменением их толщины. Основную часть объема наиболее тонких пленок занимала аморфная фаза (рис. 1а, 1б). Нанокристаллические зерна, распределенные в ней, имели размер, примерно равный толщине пленки. С увеличением толщины размер гранул возрастал,





**Рис. 2.** Поперечное изображение образца с пленкой AlN толщиной 120 нм, полученное с помощью ПЭМ на ламели толщиной 50 нм. Ускоряющее напряжение — 200 кВ. Пунктирными линиями выделены: аморфный слой I, расположенный у поверхности подложки, переходный слой II с аморфной и нанокристаллической фазами и нанокристаллический слой III (а). Картина электронной дифракции, полученная на ламели. Светлый диск в центральной части связан с присутствием аморфной фазы в пленке. Цифрами 1–6 обозначены концентрические окружности с дифракционными максимумами, обусловленными отражением от семейств кристаллографических плоскостей. Дифракционные максимумы, вызванные кремниевой подложкой, наблюдаются в левом нижнем углу рисунка (б).

уменьшался объем аморфного материала между ними, и у пленки появлялась столбчатая текстура (рис. 1в, 1г). Как видно на рис. 1г, в более толстых пленках с удалением от поверхности подложки поперечный размер гранул возрастал от единиц до десятков нанометров.

Изменения строения пленки с расстоянием от кремниевой подложки можно наблюдать на изображении поперечного сечения образца, полученном на ламели с помощью ПЭМ (рис. 2а). У поверхности кремния можно выделить аморфный слой I толщиной ~10 нм с редкими нанокристаллическими зернами размером ~5 нм. С увеличением расстояния от подложки плотность расположения зерен возрастает. В слое II объемы аморфной и кристаллической фаз оказываются сравнимыми, размер зерен увеличивается до 10 нм. В слое III на расстояниях от поверхности подложки, превышающих 30 нм, нанокристаллическая фаза занимает весь объем пленки, размер зерен при этом возрастает до 20–50 нм.

На рис. 2б представлена картина дифракции электронов, полученная с помощью ПЭМ на ламели. На снимке выделяются центральный белый диск и дифракционные максимумы, располагающиеся на концентрических окружностях. Обычно такая картина наблюдается, когда исследуемый

объем состоит как из аморфных, так и кристаллических областей с разориентацией зерен друг относительно друга.

Измеренные величины диаметров дифракционных колец, расстояния от образца до регистрирующей камеры и заданная длина волны электронов  $\lambda$  позволяют оценить величины межплоскостных расстояний в нанокристаллах с помощью формулы Вульфа–Брэгга:  $2d\sin\theta = \lambda n$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол дифракции,  $n$  – порядок дифракции. Результаты этих оценок представлены в табл. 1, из которой следует, что кольца с номерами 2 и 5 с высокой точностью соответствуют вторым порядкам дифракции от плоскостей (0001) и (100) монокристаллов AlN со структурой вюрцита [25]. Кольца 1 и 6 могут быть вызваны дифракцией от семейства плоскостей (1210) кристаллического AlN. Однако маловероятно, чтобы кольца 3 и 4 были обусловлены дифракцией от кристалла AlN. В соответствии с [26] полученные величины отношений  $d/n$  могут возникать при дифракции от плоскостей (001), (110) и (120) кубического оксинитрида алюминия AlON. Высокое содержание кислорода в напыленных пленках было зарегистрировано с помощью рентгеновского микроанализа (СЭМ-EDS). Установлено, что наибольшая концентрация кислорода находится в аморфном слое I (рис. 2), состав которого близок к оксиду алюминия  $Al_2O_3$ .



**Таблица 1.** Вычисленные значения  $d/n$  для дифракционных колец на рис. 26

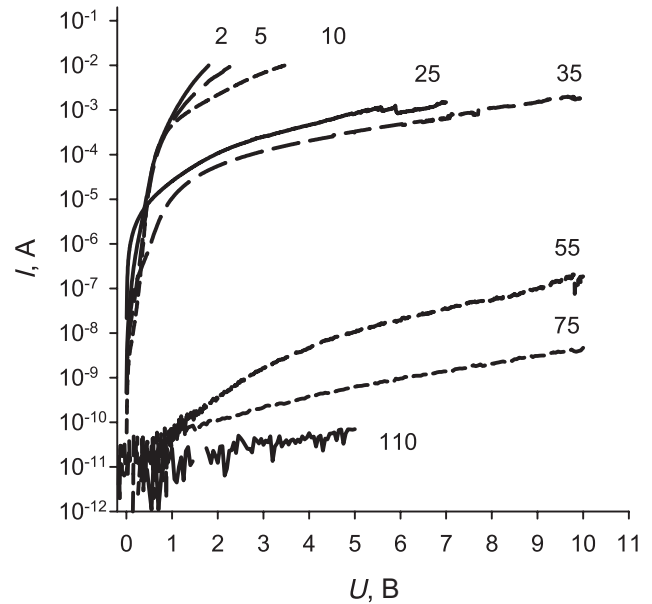
| Кольцо | $d/n, \text{\AA}$ | n | Параметры решетки, $\text{\AA}$ | Вещество | Плоскость      | $D, \%$ |
|--------|-------------------|---|---------------------------------|----------|----------------|---------|
| 1      | 2.91              | 1 | $a = 3.11$                      | AlN      | $(\bar{1}210)$ | 7       |
| 2      | 2.49              | 2 | $c = 4.98$                      | AlN      | (0001)         | 1       |
| 3      | 1.93              | 4 | $a = 7.94$                      | AlON     | (001)          | 3       |
|        |                   | 3 | $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 5.61$    | AlON     | (110)          | 4       |
| 4      | 1.76              | 2 | $\frac{a\sqrt{2}}{3} = 3.73$    | AlON     | $(\bar{1}20)$  | 6       |
| 5      | 1.75              | 2 | $\frac{a\sqrt{5}}{2} = 3.48$    | AlN      | $(10\bar{1}0)$ | 1       |
| 6      | 1.48              | 2 | $a = 3.11$                      | AlN      | $(\bar{1}210)$ | 5       |

Примечание. Показаны относительные отклонения  $D$  полученных величин межплоскостных расстояний от параметров решеток монокристаллов AlN (вюрцит) [25] и AlON (кубический) [26]. Пояснения в тексте.

**Результаты электрических измерений.** Для оценки величины электропроводности напыленных пленок AlN были измерены ВАХ структур Au–AlN–(*n*-Si). При больших прямых напряжениях область пространственного заряда в полупроводнике отсутствует, и величина тока обуславливается последовательным сопротивлением структуры, состоящим из сопротивления полупроводниковой подложки и сопротивления пленки. Величина последовательного сопротивления может быть определена по наклону ВАХ в этой области характеристики. Как следует из полученных данных, сопротивление даже самых тонких пленок было в десятки раз больше сопротивления кремниевой подложки. Таким образом, вид прямых ветвей ВАХ исследуемых образцов в области больших прямых напряжений обуславливался величиной сопротивления пленок AlN.

На рис. 3 приведены прямые ветви ВАХ ряда исследованных образцов с толщинами пленок AlN от 2 до 110 нм. Как следует из графиков, с увеличением толщины свыше 10 нм наблюдается резкое уменьшение величин прямых токов через структуры. Выделяются три группы кривых, примерно соответствующих I, II и III интервалам толщин 2–10, 25–35 и 55–110 нм соответственно (рис. 2а).

На рис. 4 представлены рассчитанные из ВАХ зависимости величин проводимости структур  $G$  от напряжения  $U$ :  $G(U) = dI/dU$ . Как видно из рисунка, с возрастанием напряжения проводимость каждого образца увеличивается и достигает величины,

**Рис. 3.** Прямые ветви ВАХ структур Au–AlN–(*n*-Si). Толщина пленки AlN (в нм) указана рядом с соответствующими кривыми. Температура 294 К.

практически не изменяющейся при дальнейшем росте напряжения. В соответствии с приведенными выше соображениями эти значения проводимости образцов были использованы для вычисления величин удельной проводимости напыленных пленок AlN.

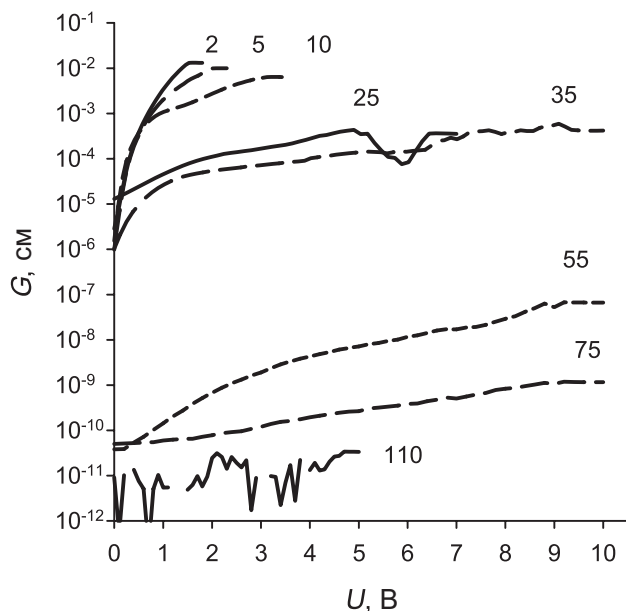


Рис. 4. Зависимости проводимости от напряжения для структур Au–AlN–(n-Si) с разными толщинами пленок AlN, вычисленные из прямых ветвей ВАХ.

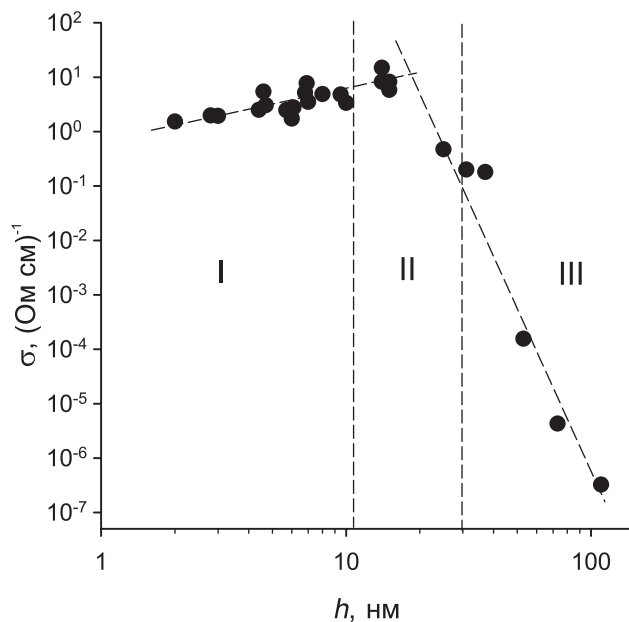


Рис. 5. Зависимость величины удельной проводимости от толщины напыленных пленок AlN. Температура 294 К. Показаны области I, II, III, соответствующие слоям на рис. 2а. Пунктирными линиями показан ход зависимости  $\sigma(h)$  при толщинах, меньших и больших 20 нм.

На рис. 5 приведена зависимость рассчитанной величины удельной проводимости  $\sigma$  напыленных пленок AlN от их толщины  $h$ :  $\sigma = Gh/S$ , где  $S$  — площадь контакта. Как видно из рисунка, пленки с толщиной в несколько нанометров имели довольно высокую проводимость при комнатной температуре. Проводимость почти линейно росла с увеличением толщины: от  $1.5 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  для  $h = 2$  нм до  $10 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  для  $h = 15$  нм. Однако при дальнейшем росте толщины удельная проводимость пленок резко падала, и при  $h = 110$  нм ее величина была  $\sim 3 \cdot 10^{-7} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ . Излом характеристики предполагался в области II при толщинах  $\sim 20$  нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные с помощью электронной микроскопии, показали, что напыленные пленки AlN содержали как кристаллический, так и аморфный материал. Основная часть аморфной фазы была сосредоточена в тонком слое I, прилегающем к поверхности подложки. Как отмечалось выше, причиной появления аморфного слоя, по-видимому, являлось присутствие остаточного кислорода в вакуумной камере [9, 16]. Высокая концентрация кислорода в начальных слоях напыляемой пленки могла быть причиной их аморфизации [27, 28]. По мере того как остаточный кислород расходовался при геттерировании распыляемым алюминием, в пленке появлялось все большее количество гранул AlN. Вначале образовывались сравнительно редко расположенные случайно ориентированные зерна в аморфном слое I. Постепенно их плотность расположения в аморфной матрице и размер возрастали (слой II). При дальнейшем падении концентрации кислорода аморфная фаза исчезала, и начинался рост ориентированной нанокристаллической пленки AlN (слой III). Наблюдаемая последовательность слоев в поперечном сечении пленки на рис. 2а соответствует данным [9, 20], где представлены подобные снимки и приведены схематические модели роста пленок AlN при магнетронном напылении. В [27] приведены оценки величины концентрации кислорода в пленке AlN, когда наблюдаются описанные выше изменения ее морфологии и структуры. При содержании кислорода более 50% материал пленки становится аморфным, при 30% появляются короткие стержни толщиной 5 нм, при 15% начинает образовываться столбчатая текстура с большим количеством дефектов и толщиной гранул  $\sim 10$  нм, при содержании кислорода менее 5% гранулы выпрямляются, и их толщина увеличивается до 30 нм. Это также соответствует результатам [29], где показано, что размер зерен AlN увеличивается с уменьшением содержания кислорода в пленке.

Отметим, что десорбция со стенок камеры частично восполняет потери кислорода из-за гет-

терирования. Этот эффект может быть причиной заметного содержания кислорода во всех слоях пленки. На дифракционной картине (рис. 26) присутствуют кольца, соответствующие кубической фазе AlON. Однако в [27] показано, что присутствие в пленке AlN кислорода (вплоть до 30% концентрации) не приводит к образованию ни кристаллической, ни аморфной фазы AlON. Регистрируется только кристаллическая фаза AlN со структурой вюрцита. Это противоречие требует дополнительных исследований структуры пленок AlN, получаемых методом РМН.

Влияние кислорода на кристаллическую структуру монокристаллов AlN исследовалось в [30–36], где было установлено, что при концентрациях ниже 1% кислород является примесью замещения. При замещении азота кислородом для сохранения зарядового баланса в решетке образуются вакансии алюминия, которые совместно с атомами кислорода становятся коррелированными точечными дефектами [30–32]. Когда концентрация повышается до 6%, алюминий, кислород и азот создают октаэдрические включения, которые оказываются структурными единицами планарных дефектов — инверсионных доменных стенок (ИДС), разделяющих домены с зеркально симметричной структурой [33–36]. Обычно ИДС лежат в базисной плоскости, но могут искривляться и переходить в призматические плоскости решетки вюрцита. ИДС представляют собой протяженные дефекты решетки [34–36]. Именно дефекты такого типа (ИДС совместно с границами зерен) могут быть ответственны за более высокую электропроводность поликристаллических образцов по сравнению с монокристаллами [37, 38].

Для исследованных в настоящей работе пленок AlN с толщинами, меньшими 20 нм, характерно высокое содержание кислорода и, как следствие, малый размер кристаллических зерен и большая плотность их границ. Этим могут объясняться полученные высокие значения их проводимости (рис. 5). В [39] была обнаружена повышенная проводимость по границам зерен в поликристаллических нелегированных пленках алмаза. Исследования температурной и частотных зависимостей проводимости позволили заключить, что перенос носителей заряда осуществлялся с помощью прыжкового механизма, который реализуется при высокой плотности электронных состояний на границах. В [40] с помощью сканирующей туннельной микроскопии была зафиксирована высокая плотность тока на границах зерен в нанокристаллических пленках  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  и  $\text{ZrO}_2$ , значительно превышающая плотность тока в объеме.

Следуя сказанному выше, можно предположить, что рост величины проводимости на начальном участке кривой (рис. 5) при толщинах от 2 до 20 нм может быть обусловлен увеличением плотности границ зерен из-за увеличения количества гранул и их более тесного расположения в аморфной

матрице по мере расходования кислорода в камере. При малых толщинах пленки многие гранулы прорастают от подложки до ее поверхности, и токоперенос может осуществляться беспрепятственно вдоль их границ. При дальнейшем уменьшении концентрации кислорода размер кристаллических зерен начинает увеличиваться, они занимают весь объем пленки, и плотность границ начинает падать. Таким образом, справа от точки максимума на кривой зависимости проводимости от толщины (рис. 5) располагается зона нанокристаллического роста пленки, а слева — зона смешанного роста (аморфного и нанокристаллического).

Отметим, что в пленке AlN толщиной 150 нм (рис. 1г) многие гранулы не пронизывают ее насквозь, упираясь в границы последующих зерен. При протекании тока через такую среду носители заряда будут вынуждены преодолевать барьеры, существующие на границах зерен, что значительно увеличивает электрическое сопротивление пленки [37]. Высокая плотность электронных состояний на границах зерен [37, 38] может приводить к захвату свободных носителей заряда и проявляться в виде повышенного уровня потерь заряда и шума в МДП-структуре, содержащей нанокристаллическую пленку.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки AlN, напыленные методом РМН на кремниевые подложки, содержали как кристаллический, так и аморфный материал. Основная часть аморфной фазы была сосредоточена в тонком слое до 10 нм толщиной, прилегающем к поверхности подложки. Причиной появления аморфного слоя, как предполагается, являлось присутствие остаточного кислорода в вакуумной камере. По мере расходования кислорода из-за геттерирования распыляемым алюминием строение пленки переходило от аморфного к нанокристаллическому. Пленки AlN толщиной до 20 нм обладали высокой проводимостью до  $10 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ , что, по-видимому, было обусловлено высокой плотностью границ зерен, встроенных в аморфную матрицу. При увеличении толщины свыше 20 нм проводимость пленок резко падала до значений  $\sim 10^{-7} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ , следуя за уменьшением плотности границ зерен. Для установления механизма токопереноса в полученных пленках AlN необходимы дополнительные измерения зависимостей их электропроводности от температуры и величины электрического поля. Отдельные исследования требуются для установления влияния типа проводимости подложки на величину проводимости AlN-пленок с толщинами в несколько нанометров, когда эффект подложки может быть наиболее значителен.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Междисциплинарного ресурсного центра по



направлению “Нанотехнологии” СПбГУ за помощь в проведении исследований морфологии и структуры образцов на СЭМ и ПЭМ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов А.М., Строкан Н.Б., Котина И.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 10. С. 41.
2. Иванов А.М., Котина И.М., Ласаков М.С. и др. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 8. С. 1064.
3. Hwan-Chul Lee, Guen-Hong Kimb, Soon-Ku Hong et al. // Thin Solid Films. 1995. V. 261. P. 148.
4. Oliveira I.C., Grigorov K.G., Maciel H.S. et al. // Vacuum. 2004. V. 75. P. 331.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.04.001>
5. Tilo P. Drusedau, Jurgen Blasing // Thin Solid Films. 2000. V. 377–378. P. 27.
6. Clement M., Iborra E., Sangrador J. et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 1495.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1587267>
7. Signore M.A., Bellini E., Taurino A. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2013. V. 74. P. 1444.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.05.003>
8. Jae Hyoung Choi, Jeong Yong Lee, Jin Hyeok Kim // Thin Solid Films. 2001. V. 384. P. 166.
9. Bing-Hwai Hwang, Chi-Shan Chen, Hong-Yang Lu, Tzu-Chien Hsu // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 325. P. 380.
10. Wen-Jen Liu, Shih-Jeh Wu, Chih-Min Chen et al. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 276. P. 525.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.421>
11. Zhang J.X., Chen Y.Z., Cheng H. et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 471. P. 336.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.161>
12. Auner G.W., Jin F., Naik V.M., Naik R. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 7879.  
<https://doi.org/10.1063/1.370600>
13. Ishihara M., Li S.J., Yumoto H. et al. // Thin Solid Films. 1998. V. 316. P. 152.
14. Adam T., Kolodzey J., Swann C.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 175–176. P. 428.
15. Iriarte G.F., Engelmark F., Katardjiev I.V. // J. Mater. Res. 2002. V. 17. № 6. P. 1469.
16. Brien V., Pigeat P. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 299. P. 189.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.238>
17. Yazar E., Hrkac V., Zamponi C. et al. // AIP Adv. 2016. V. 6. P. 075115.  
<https://doi.org/10.1063/1.4959895>
18. Xiao-Hong Xu, Hai-Shun Wu, Cong-Jie Zhang, Zhi-Hao Jin // Thin Solid Films. 2001. V. 388. P. 62.
19. Liu H.Y., Tang G.S., Zeng F., Pan F. // J. Cryst. Growth. 2013. V. 363. P. 80.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.10.008>
20. Wen-Jen Liu, Shih-Jeh Wu, Chih-Min Chen et al. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 276. P. 525.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.421>
21. Signore M.A., Taurino A., Valerini D. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 649. P. 1267.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.289>
22. Fathimulla A., Lakhani A.A. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 4586.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.332661>
23. Elmazria O., Assouar M.B., Renard P., Alnot P. // Phys. Status. Solidi. A. 2003. V. 196. № 2. P. 416.  
<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200306446>
24. Schmidt R., Mayrhofer P., Schmid U., Bittner A. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 084501.  
<https://doi.org/10.1063/1.5050181>
25. Powder Diffraction File, JCPDS International Centre for Diffraction Data. PA. 1998. <https://www.icdd.com/pdfsearch/>
26. Corbin N.D. // J. Eur. Cer. Soc. 1989. V. 5. P. 143.
27. Brien V., Pigeat P. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 3890.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.06.021>
28. Von Richthofen A., Domnick R. // Thin Solid Films. 1996. V. 283. P. 37.
29. Vergara L., Clement M., Iborra E. et al. // Diam. Relat. Mater. 2004. V. 13. P. 839.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2003.10.063>
30. Slack G.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 321.
31. Slack G.A., Tanzilli R.A., Pohl R.O., Vandersande J.W. // J. Phys. Chem. Solids. V. 48. № 7. P. 641.
32. Slack G.A., Schowalter L.J., Morelli D., Freitas Jr. J.A. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 246. P. 287.
33. Harris J.H., Youngman R.A., Teller R.G. // J. Mater. Res. 1990. V. 5. № 8. P. 1763.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1990.1763>
34. Westwood A.D., Youngman R.A., McCartney M.R. et al. // J. Mater. Res. 1995. V. 10. № 5. P. 1270.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1995.1270>
35. Westwood A.D., Youngman R.A., McCartney M.R. et al. // J. Mater. Res. 1995. V. 10. № 5. P. 1287.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1995.1287>
36. Westwood A.D., Youngman R.A., McCartney M.R. et al. // J. Mater. Res. 1995. V. 10. № 10. P. 2573.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1995.2573>
37. Matare H.F. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. P. 2605.  
<https://doi.org/10.1063/1.333793>
38. Matare H.F. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 97.  
<https://doi.org/10.1063/1.336846>
39. Fiegl B., Kuhnert R., Ben-Chorin M., Koch F. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 371.  
<https://doi.org/10.1063/1.112379>
40. Yanev V., Rommel M., Lemberger M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 252910.  
<https://doi.org/10.1063/1.2953068>

СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ  
СТРУКТУРЕ Pt(111) И ГРАФЕН/Pt(111)© 2024 г. А. А. Гогина<sup>1,\*</sup>, А. А. Рыбкина<sup>1</sup>, А. В. Тарасов<sup>1</sup>, А. М. Шикин<sup>1</sup>, А. Г. Рыбкин<sup>1</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: alevtina\_gogina@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

С использованием методов фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и теории функционала плотности проведено детальное исследование поверхностных спин-поляризованных состояний в электронной структуре Pt(111) и графен/Pt(111). Результаты показывают наличие конусоподобных поверхностных состояний вблизи уровня Ферми в окрестности точки  $\bar{M}$  поверхностной зоны Бриллюэна платины для обеих систем. Теоретические расчеты подтверждают, что данные состояния являются спин-поляризованными поверхностными состояниями монокристалла Pt(111).

DOI: 10.31857/S0023476124010143, EDN: slxagc

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительный интерес привлекают системы на основе платины и различных двумерных систем в качестве материалов для пост-кремниевой электроники и спинтроники. Например, контакт графена (Gr) и Pt(111) приводит к аномально большому индуцированному спин-орбитальному расщеплению  $\pi$ -состояний графена [1, 2]. Благодаря спиновой поляризации электронных состояний в графене на Pt(111) данную систему предполагается использовать в качестве источника спиновых токов [2]. В [3] показано, что в системе с адсорбированным монослоем Na на поверхности Gr/Pt(111) сильное взаимодействие с электронными состояниями платины приводит к спиновой поляризации не только графеновых, но и натриевых состояний. Помимо этого, ранее было обнаружено, что система Gr/Pt(111) является перспективной для синтеза эпитаксиальных нанотонких каталитически активных сплавов [4], а также для использования в устройстве ячейки магниторезистивной оперативной памяти (MRAM) [5]. Было показано, что использование ультратонкой прослойки Pt между графеном и свободным магнитным слоем в ячейке MRAM позволяет достичь наибольшей эффективности передачи спинового момента и инжекции спин-поляризованных токов из графена в магнитный слой. Именно контакт магнитного материала и Pt показывает высокую эффективность спин-орбитального торк-эффекта

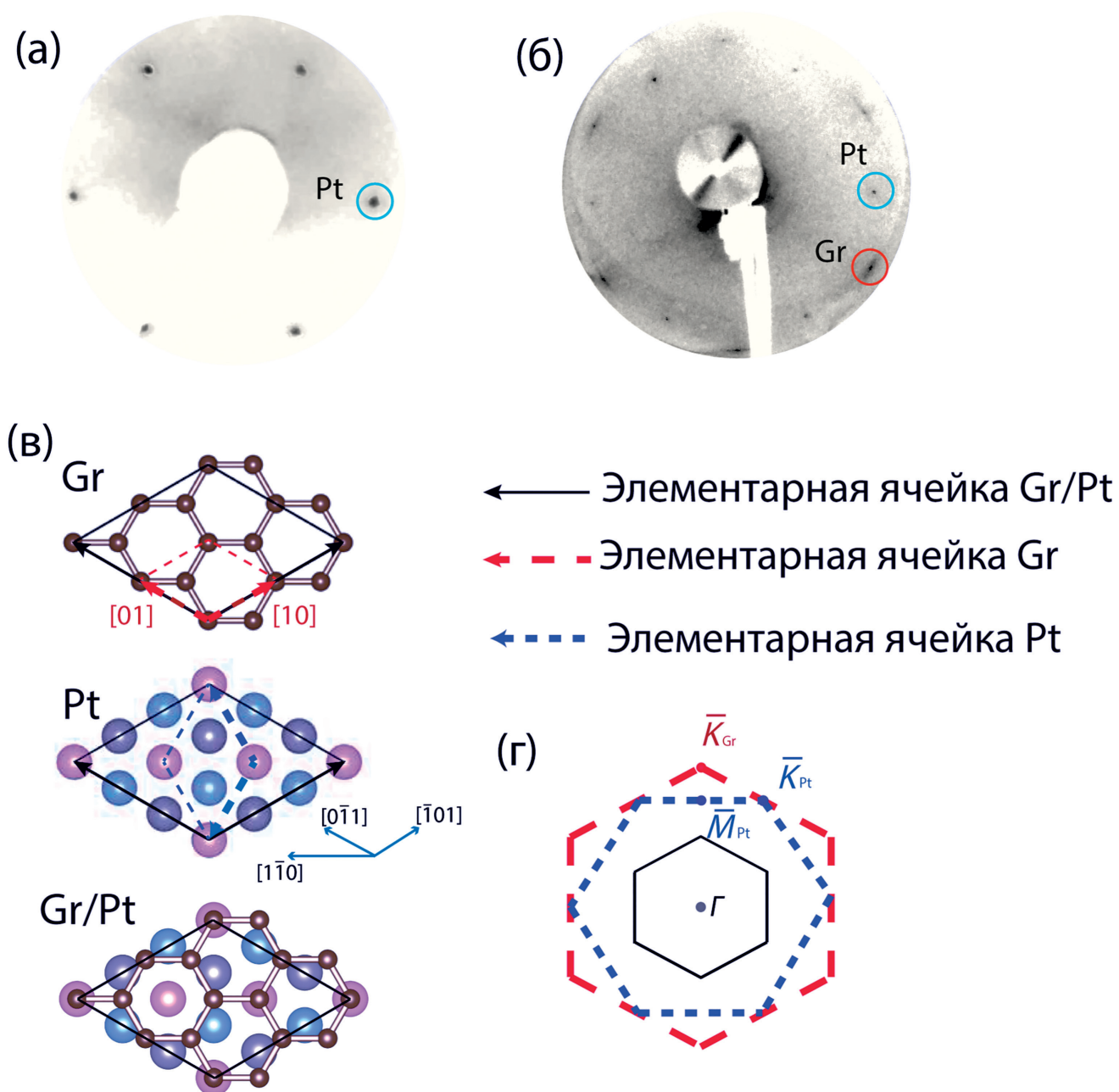
и передачи спинового момента [6]. С другой стороны, ультратонкий слой Pt предотвращает разрушение Дираковского конуса электронных состояний графена при контакте с магнитным металлом свободного магнитного слоя.

Таким образом, синтез и изучение систем на основе платины и графена являются высокоактуальными задачами для целей спинтроники и наноэлектроники. Электронная структура платины по-прежнему привлекает внимание исследователей, в частности поверхностные электронные состояния платины на уровне Ферми вблизи точки  $\bar{M}$  зоны Бриллюэна ( $M_F$ ) были предсказаны многими группами теоретически, но мало исследовались экспериментально [7–12].

В данной работе методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и теории функционала плотности (ТФП) проведены экспериментальные и теоретические исследования электронной и спиновой структуры Pt(111) и Gr/Pt(111).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Очистка монокристалла Pt(111) с использованием ионного травления и высокотемпературных отжигов, в том числе в атмосфере кислорода, а также последующий синтез графена проводили *in situ* по методике, описанной в [4]. На рис. 1а и 1б



**Рис. 1.** ДМЭ-картины Pt(111) (а) и Gr/Pt(111) (б), полученные при энергиях первичных электронов 105 и 130 эВ соответственно. Взаимное расположение атомов в суперячейке  $(2 \times 2)$  графена – вид сверху (в). Схема взаимного расположения зон Бриллюэна графена, Pt(111) и сверхструктуры Gr/Pt(111) (г).

представлены ДМЭ-картины, полученные с чистой Pt(111) и Gr/Pt(111) с отмеченными дифракционными рефлексами Pt и графена.

Подготовку монокристалла Pt(111) и исследования методами ФЭСУР и ДМЭ проводили в ресурсном центре “Физические методы исследования поверхности” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Для

измерений данных ФЭСУР чистого монокристалла Pt(111) использовали лабораторный источник ультрафиолетового монохроматизированного излучения (линия HeII,  $h\nu = 40.8$  эВ). Синтез и исследование системы Gr/Pt(111) проводили на каналах вывода синхротронного излучения UE112 PGM-1 центра BESSY II (Гельмгольц-центр, г. Берлин) и BL-1 центра HiSOR (г. Хиросима). Моделирование электронной структуры исследуемой системы



было проведено в рамках псевдопотенциального метода с использованием базиса локализованных псевдоатомных орбиталей, реализованного в программном пакете OpenMX [13, 14]. Для атомов углерода базисный набор содержал пять функций ( $s2p2d1$ ), а атомы Pt были описаны с использованием базиса из восьми функций ( $s3p2d2f1$ ), который можно считать достаточно полным для точного описания электронной структуры исследуемой системы. Для описания обменно-корреляционной энергии был применен потенциал LSDA [15]. При осуществлении цикла самосогласованного поля использовали дискретную сетку из  $k$  точек размером  $12 \times 12 \times 1$  и  $6 \times 6 \times 1$  для расчетов чистой Pt(111) и Gr/Pt(111) соответственно. Приведение зонной структуры суперячейки Gr/Pt(111) к первой зоне Бриллюэна графена было выполнено в соответствии с [16]. Элементарные ячейки поверхностей Pt(111) и Gr/Pt(111), состоящие из 28 атомных слоев Pt и области вакуума величиной  $\sim 30 \text{ \AA}$ , моделировали в программном пакете VESTA [17]. В ячейке Gr/Pt(111) платина покрыта повернутым монослоем графена таким образом, что полученную систему с обеих сторон можно описать как реконструкцию  $\text{Gr}(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ/\text{Pt}(111)$ . На рис. 1в показаны взаимное расположение атомов в суперячейке ( $2 \times 2$ ) графена (вид сверху) и схема взаимного расположения зон Бриллюэна графена Pt(111) и сверхструктуры Gr/Pt(111).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В электронной структуре Pt(111) были обнаружены состояния в области точки  $\bar{M}_{\text{Pt}}$  поверхностной зоны Бриллюэна, представляющие собой конусоподобные электронные состояния, отчетливо наблюдаемые на срезах ФЭСУР-карт в области точки вблизи уровня Ферми. Данные особенности спектра были обнаружены и для системы Gr/Pt(111).

На рис. 2 представлены данные ФЭСУР для чистой поверхности Pt(111) (а–г) и для поверхности Gr/Pt(111) (д–з), полученные при энергиях фотонов 40.8 и 62 эВ соответственно. На срезах, полученных из ФЭСУР-карт при энергиях связи 0.4, 0.6, 0.7 и 1.1 эВ в области точки  $\bar{M}_{\text{Pt}}$  поверхностной зоны Бриллюэна Pt(111), пунктирными линиями отмечены поверхностные  $S'_3$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  состояния платины. Данные состояния, наблюдавшиеся ранее в [7–11], обозначены здесь и далее как в [7]. На срезе при энергии связи 0.4 эВ, наиболее близкой к уровню Ферми (рис. 2а, 2д), в обеих системах наблюдаются только зоны, соответствующие поверхностному состоянию  $S'_3$ . При увеличении энергии связи на 0.2 эВ на срезах (рис. 2б, 2е) наблюдаются поверхностные состояния  $S_{11}$ , которые образуют в своем сечении окружность. При 0.7 эВ наблюдаются состояния  $S_{12}$  (рис. 2в, 2ж), также образующие

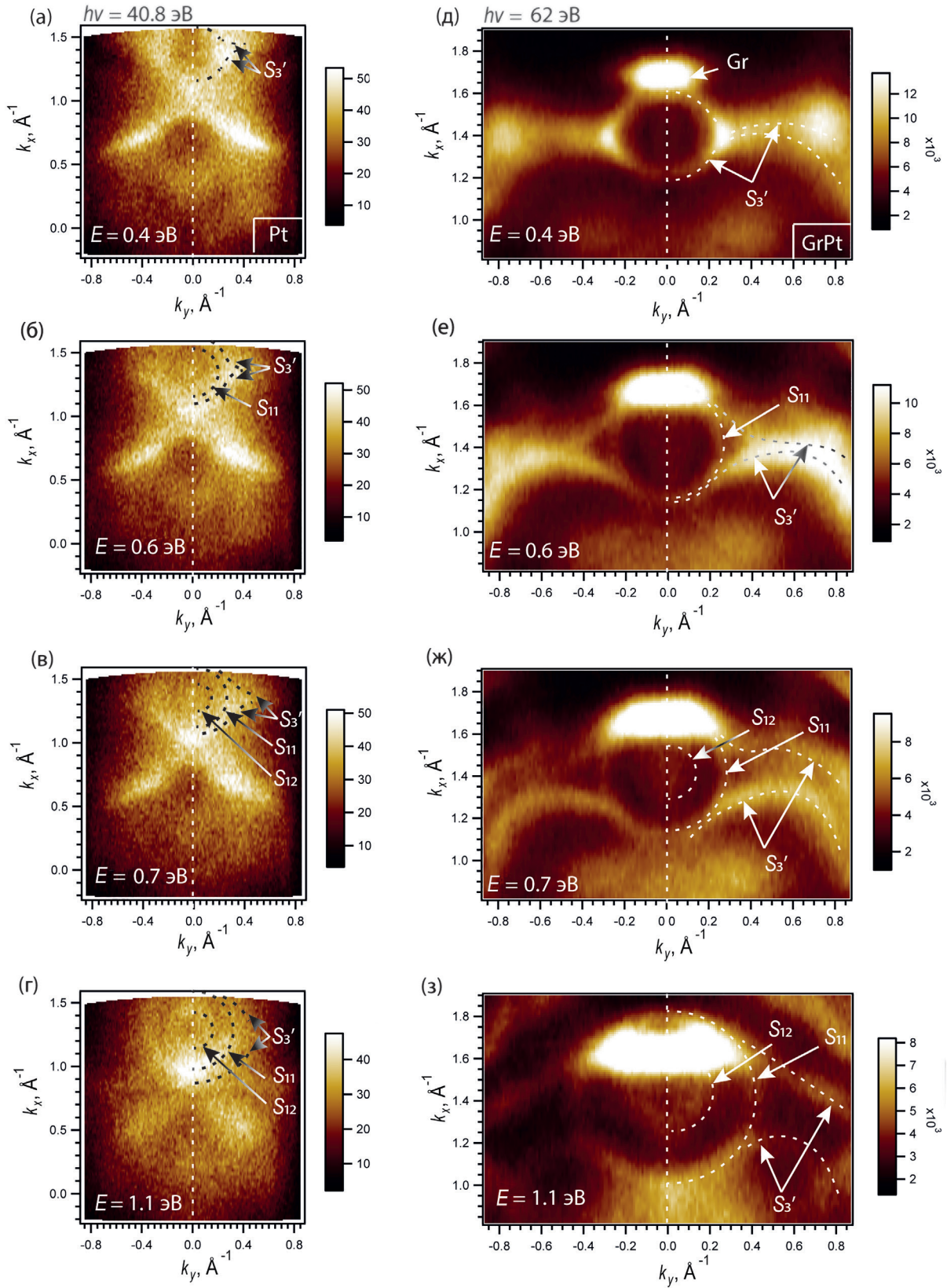
в сечении окружность, имеющую тот же центр, что и  $S'_3$  и  $S_{11}$ . При энергии связи 1.1 эВ (рис. 2г, 2з) состояния  $S'_3$  практически исчезают, остаются только  $S_{11}$  и  $S_{12}$ .

Для сравнения экспериментальных и теоретических результатов наблюдаемых состояний Pt на рис. 3 показаны дисперсионные зависимости в направлении  $\bar{K}_{\text{Pt}} - \bar{M}_{\text{Pt}} - \bar{K}_{\text{Pt}}$  при  $k_x = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  (а). На рис. 3в представлена вторая производная интенсивности по энергии для спектра на рис. 3а с наложенным теоретическим расчетом (рис. 3б). Отметим, что результаты проведенного ТФП-расчета имеют хорошее согласование с данными [7, 9–11]. На рис. 3б стрелками обозначены поверхностные состояния  $S'_3$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ . При наложении расчета спиновой структуры на экспериментальные данные (рис. 2в) видно хорошее согласование рассчитанных зон с данными ФЭСУР. Более того, ТФП-расчеты показывают, что волновые функции состояний локализованы в первых двух слоях поверхности. Однако вблизи  $\bar{M}_{\text{Pt}}$  их локализация смещается в объем, что характерно для поверхностных резонансов.

Аналогичные экспериментальные и теоретические результаты были получены для системы после формирования графена на поверхности Pt(111) в направлении  $\bar{K}_{\text{Pt}} - \bar{M}_{\text{Pt}} - \bar{K}_{\text{Pt}}$  (рис. 4). На срезе ФЭСУР-карты при  $k_x = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ , как и для чистой системы, наблюдаются конусоподобные состояния в точке  $\bar{M}_{\text{Pt}}$  вблизи уровня Ферми. Для идентификации этих состояний на рис. 4б представлен ТФП-расчет в аналогичном диапазоне. Результаты показывают, что система Gr/Pt также характеризуется наличием поверхностных платиновых состояний  $S'_3$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  (показаны стрелками на рис. 4б). Наличие этих состояний в данных ФЭСУР становится очевидным при прямом сравнении экспериментальных данных с результатами расчета (рис. 4в).

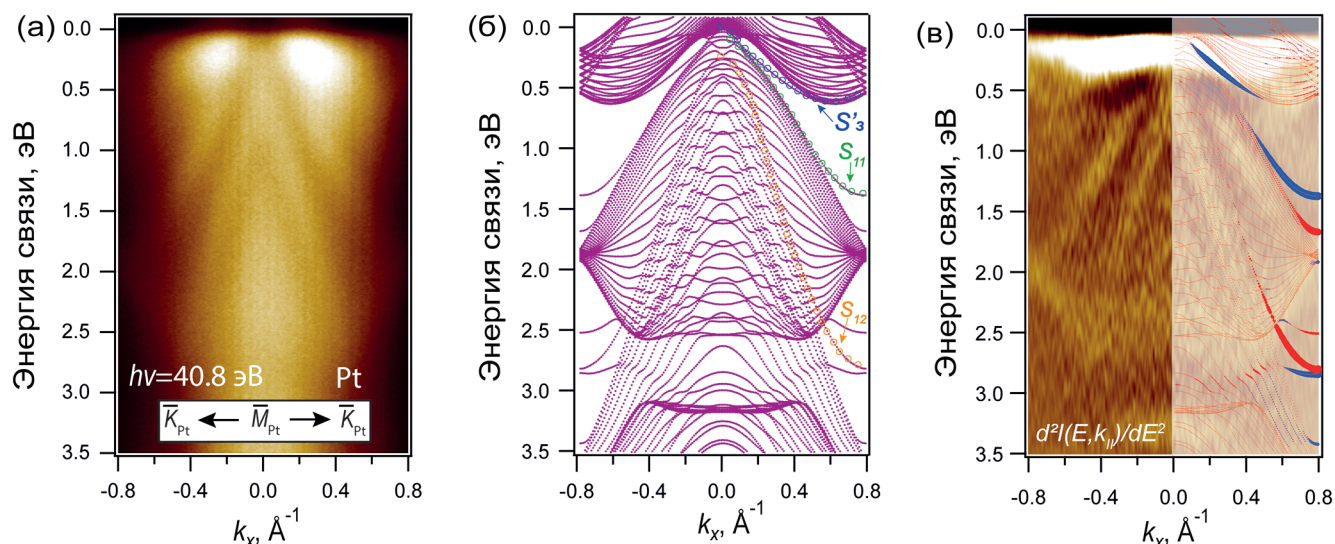
При сравнении экспериментальных дисперсий, полученных при энергиях фотонов 40.8 эВ (рис. 3) и 62 эВ (рис. 4), выявлено, что состояния  $S'_3$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  не меняют свое энергетическое положение при различных энергиях фотонов. Таким образом, данные состояния действительно поверхностные и не имеют дисперсии перпендикулярно поверхности.

На рис. 3в представлена спиновая  $S_z$ -поляризация данных состояний платины, которая максимальна в области объемных запрещенных зон платины и уменьшается вблизи их краев. Такое поведение связано с изменением локализации волновых функций состояний вблизи поверхности и их смещением в глубину кристалла, т.е. происходит переход от поверхностных состояний к поверхностным резонансам. Связь между спиновой  $S_y$ -поляризацией состояний и изменением

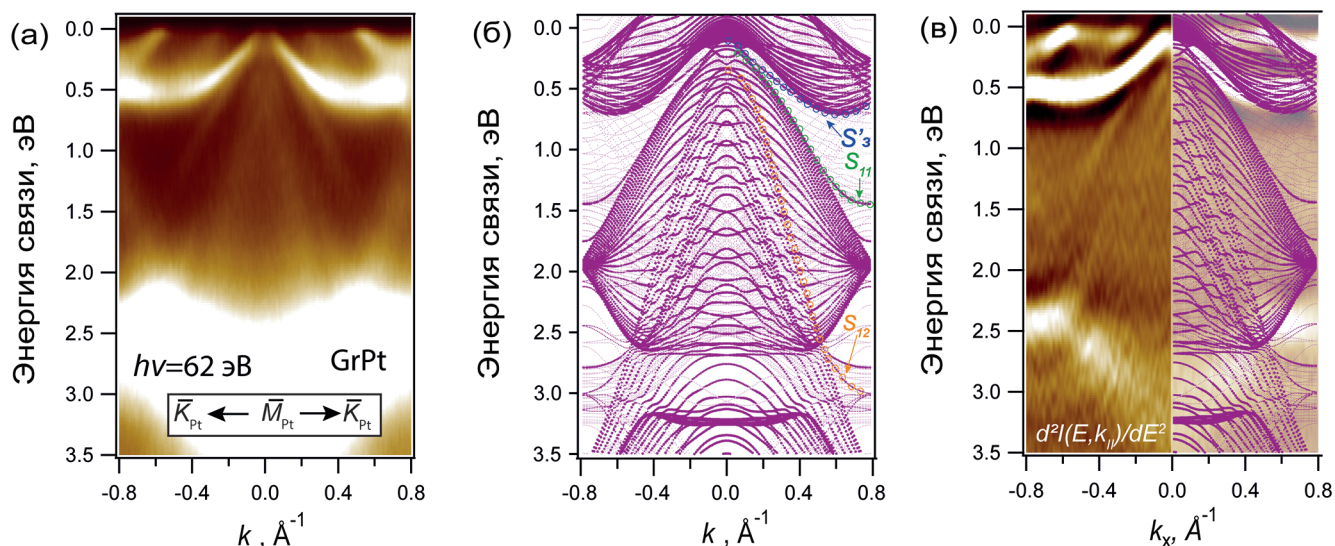


**Рис. 2.** ФЭСУР-срезы ( $k_x, k_y$ ) по энергии (значения энергии указаны на рисунках) для Pt(111) (а–г) и Gr/Pt(111) (д–з), полученные с использованием энергии фотонов 40.8 и 62 эВ соответственно. Спектры для Pt(111) получены при комнатной температуре, а для Gr/Pt(111) при температуре 30.6 К.





**Рис. 3.** Дисперсионные зависимости электронных состояний Pt(111) в направлении  $\bar{K}_{Pt} - \bar{M}_{Pt} - \bar{K}_{Pt}$ , измеренные при комнатной температуре (а). Энергия фотонов 40.8 эВ. Соответствующий расчет из первых принципов зонной структуры Pt(111) (б). Для лучшей визуализации показаны дисперсионные зависимости (в) в виде второй производной фотоэлектронной интенсивности по энергии с наложенной спиновой структурой состояний Pt(111) ( $1 \times 1$ ) в направлении  $\bar{K}_{Pt} - \bar{M}_{Pt} - \bar{K}_{Pt}$ .  $S_z$ -поляризация от первых двух слоев платины (в). Максимальный размер маркера соответствует поляризации 90%.



**Рис. 4.** Дисперсионные зависимости электронных состояний Gr/Pt(111) в направлении  $\bar{K}_{Pt} - \bar{M}_{Pt} - \bar{K}_{Pt}$ , измеренные при температуре 30.6 К (а). Энергия фотонов 62 эВ. Соответствующий расчет из первых принципов зонной структуры Gr/Pt(111) (б). Для лучшей визуализации показаны дисперсионные зависимости (в) в виде второй производной фотоэлектронной интенсивности по энергии с наложенными рассчитанными зонами.

их локализации была ранее продемонстрирована на примере поверхностных резонансов для систем Al/W(110) и W(110) [18]. Однако для состояний платины была обнаружена спиновая  $S_z$ -поляризация состояний, что дает новые возможности для манипуляции электронной структурой и спиновой текстурой вблизи уровня Ферми.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование конусоподобных состояний в электронной структуре Pt(111) и Gr/Pt(111) в высокосимметричной точке  $\bar{M}_{Pt}$  поверхностной зоны Бриллюэна вблизи уровня



Ферми. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов показало, что данные состояния являются поверхностными спин-поляризованными состояниями платины, инертными к пассивации поверхности графеном.

Работа выполнена в рамках проекта Санкт-Петербургского государственного университета № 94031444 и при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-12-00016).

Авторы выражают благодарность центру синхротронного излучения HISOR в г. Хиросима (проект № 16AG049), а также ресурсному центру “Физические методы исследования поверхности” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klimovskikh I.I., Tsirkin S.S., Rybkin A.G. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 23. P. 235431. <https://doi.org/10.1103/physrevb.90.235431>
2. Shikin A.M., Rybkina A.A., Rybkin A.G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. № 4. P. 042407. <https://doi.org/10.1063/1.4891361>
3. Gogina A.A., Tarasov A.V., Eryzhenkov A.V. et al. // JETP Lett. 2023. V. 117. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0021364022602706>
4. Rybkin A.G., Rybkina A.A., Tarasov A.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 526. P. 146687. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146687>
5. Rybkina A.A., Rybkin A.G., Klimovskikh I.I. et al. // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 16. P. 165201. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6470>
6. Mellnik A.R., Lee J.S., Richardella A. et al. // Nature. 2014. V. 511. № 7510. P. 449. <https://doi.org/10.1038/nature13534>
7. Dal Corso A. // Surf. Sci. 2015. V. 637. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.03.013>
8. Silkin I.V., Koroteev Y.M., Silkin V.M. et al. // Materials. 2018. V. 11. № 12. P. 2569. <https://doi.org/10.3390/ma11122569>
9. Herrera-Suárez H.J., Rubio-Ponce A., Olguín D. // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 56. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.11.017>
10. Koroteev Y.M., Chulkov E.V. // Surf. Sci. 2018. V. 678. P. 99. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.04.007>
11. Kim Y.S., Jeon S.H., Bostwick A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 43. P. 19019. <https://doi.org/10.1039/C3CP53376J>
12. Jung J., Kang S., Nicolaï L. et al. // ACS Catal. 2021. V. 12. № 1. P. 219. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04566>
13. Ozaki T. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 15. P. 155108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
14. Ozaki T., Kino H. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 19. P. 195113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>
15. Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 23. P. 13244. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
16. Lee C.C., Yamada-Takamura Y., Ozaki T. // J. Condens. Matter Phys. 2013. V. 25. № 34. P. 345501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/34/345501>
17. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. № 6. P. 1272. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
18. Rybkin A.G., Krasovskii E.E., Marchenko D. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 3. P. 035117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035117>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО МАГНЕТИЗМА  
В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА КЕРРА© 2024 г. Д. А. Глазкова<sup>1,\*</sup>, Д. А. Естюнин<sup>1</sup>, А. С. Тарасов<sup>2,3</sup>, Н. Н. Косырев<sup>2,4</sup>, В. А. Комаров<sup>2,3</sup>,  
Г. С. Патрин<sup>2,3</sup>, В. А. Голяшов<sup>1,5</sup>, О. Е. Терещенко<sup>1,5</sup>, К. А. Кох<sup>1,6</sup>, А. В. Королёва<sup>1</sup>, А. М. Шикин<sup>1</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия<sup>3</sup>Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия<sup>4</sup>Ачинский филиал Красноярского государственного аграрного университета, Ачинск, Россия<sup>5</sup>Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>6</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия\*E-mail: [daria.a.glazkova@gmail.com](mailto:daria.a.glazkova@gmail.com)

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Материалы  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$  и  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$  (где  $m \geq 1$ ) относятся к классу магнитных топологических изоляторов. Для успешного применения данных материалов в устройствах нанoeлектроники необходимо всестороннее изучение их электронной структуры и магнитных свойств в зависимости от соотношения атомов Bi/Sb и количества ( $m$ ) блоков  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Изучались магнитные свойства поверхности соединений  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  (где  $x = 0.43, 0.32$ ) при помощи магнитооптического эффекта Керра. Показано, что температуры магнитных переходов на поверхности и в объеме  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{Mn}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$  существенно различаются.

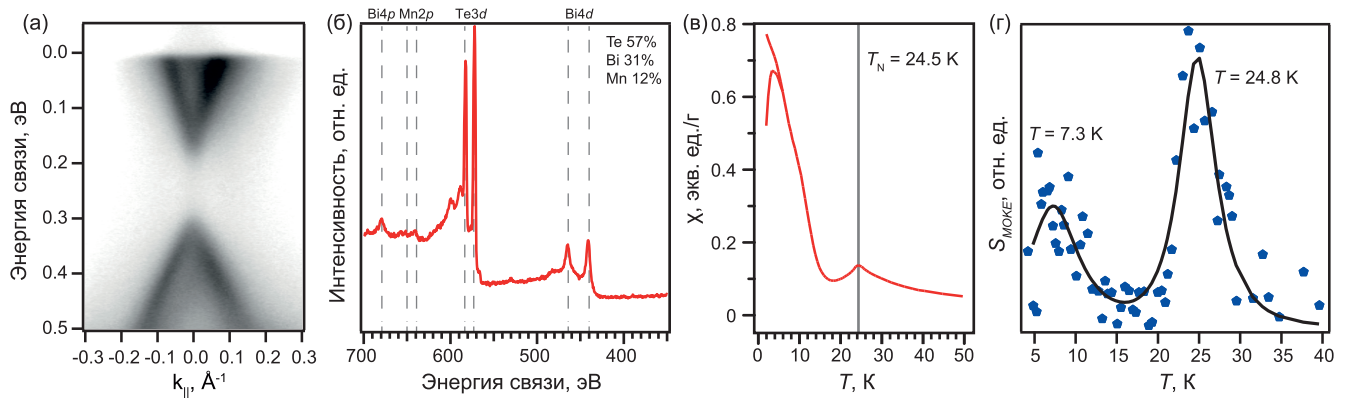
DOI: 10.31857/S0023476124010155, EDN: slmdkk

## ВВЕДЕНИЕ

Взаимосвязь электронных и магнитных свойств в сочетании с нетривиальной топологией в магнитных топологических изоляторах (МТИ) создает основу для реализации уникальных квантовых эффектов, таких как квантовый аномальный эффект Холла, состояние аксионного изолятора, фермионы Майораны [1–13]. Наиболее перспективными материалами для наблюдения перечисленных выше эффектов являются  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  и семейства материалов, созданные на его основе:  $\text{Mn}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$  и  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$  [14–16]. В электронной структуре топологических поверхностных состояний  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  возможно открытие аномально широкой, в сравнении с другими известными МТИ, энергетической запрещенной зоны. Температура магнитного упорядочения в  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  составляет  $T_N = 24.5 \text{ K}$  [14] и является одной из наиболее высоких для известных МТИ. Благодаря данным особенностям исследование

соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  и материалов, созданных на его основе, в последние несколько лет вызвало повышенный интерес [17–19]. Однако экспериментальные данные, характеризующие электронную и магнитную структуру этих материалов, существенно различаются. Так, при исследовании величины энергетической запрещенной зоны в точке Дирака были получены значения, изменяющиеся от единиц до десятков микроэлектронвольт [20]. По данным ряда работ предполагается, что причинами такого поведения могут выступать как структурные дефекты, влияющие на распределение топологических поверхностных состояний и их взаимодействие с атомами Mn [21], так и изменение магнитного порядка, в том числе вблизи поверхности [22].

Для  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  энергетически выгодным является антиферромагнитное (АФМ) упорядочение А-типа с магнитными моментами, направленными перпендикулярно поверхности (0001) [23].



**Рис. 1.**  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ : а — ФЭСУР дисперсионная зависимость, измеренная в точке  $\Gamma$ , б — РФЭС-спектр остовных уровней элементов, присутствующих в образце, положения уровней отмечены вертикальными линиями, в — зависимость магнитной восприимчивости от температуры, температура АФМ-упорядочения отмечена вертикальной линией, г — зависимость  $S_{\text{МОКЕ}}(T)$  представлена точками, аппроксимация сигнала пиками Гаусса отмечена кривой.

Такая магнитная структура подтверждена разными экспериментальными методами: дифракцией нейтронов [24, 25], СКВИД-магнитометрией [26], рентгеновским магнитным циркулярным дихроизмом [14] и фотоэлектронной спектроскопией с угловым разрешением (ФЭСУР) [27]. Значения температуры Нееля, измеренные поверхностно- и объемно-чувствительными методами, с высокой точностью совпадали.

Тем не менее магнитные свойства вблизи поверхности могут претерпевать изменения по сравнению с объемными магнитными свойствами. Для метамангнетиков, к которым принадлежит соединение  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , характерно послойное перемагничивание во внешнем магнитном поле [28, 29]. Такое поведение связано с уменьшением коэрцитивной силы поверхностного блока. Таким образом, изучение магнитных свойств вблизи поверхности требует дополнительного внимания.

В данной работе проведено исследование магнитных свойств материалов  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$  (т.е.  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$ ) и  $\text{Mn}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$  при помощи магнитооптического эффекта Керра (МОЭК). Исследована зависимость сигнала МОЭК от температуры. В качестве реперного образца для анализа полученных результатов выступал  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , для которого магнитные свойства широко изучены.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Монокристаллы  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  и  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  синтезированы вертикальным методом Бриджмена в ИГМ СО РАН.

Измерения магнитных свойств проведены в ресурсном центре “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники” Научного парка СПбГУ

с использованием СКВИД-магнитометра с гелиевым криостатом производства компании Quantum Design.

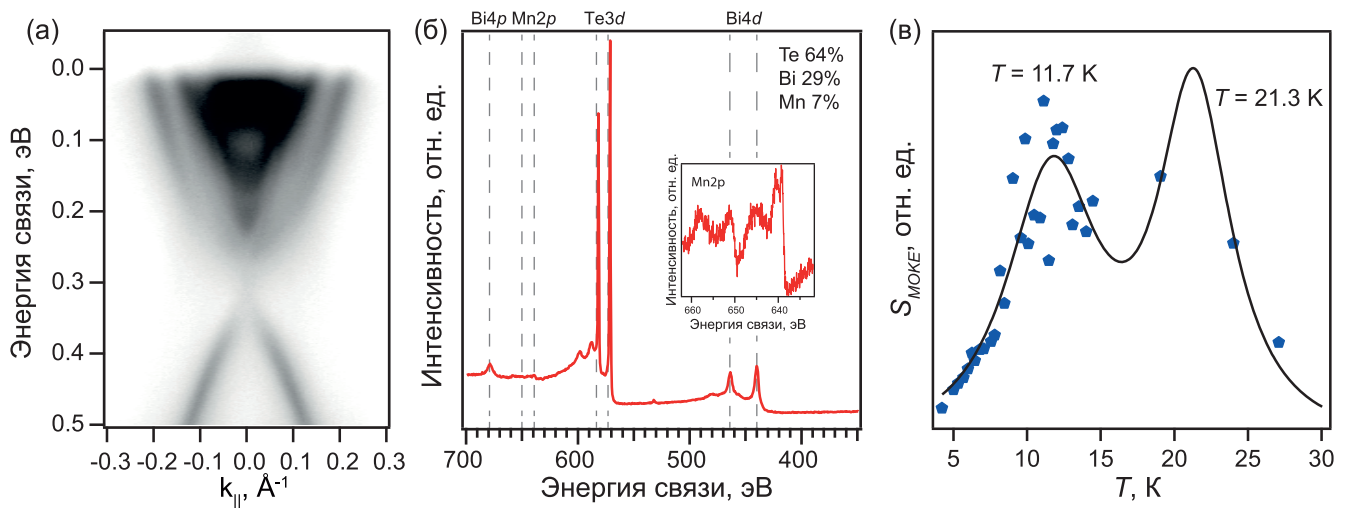
Измерения ФЭСУР и РФЭС проводили в ИФП СО РАН (Новосибирск) на установке SPECS ProvenX-ARPES при  $h\nu = 21.22$  эВ для ФЭСУР и  $h\nu = 1486.7$  эВ для РФЭС. Чистые поверхности образцов получали сколом в сверхвысоком вакууме. Базовое давление в процессе эксперимента было на уровне  $\sim 3\text{--}5 \cdot 10^{-11}$  мбар. Дополнительные измерения РФЭС проводили в РЦ ФМИП СПбГУ на установке ESCALAB 250Xi при  $h\nu = 1486.7$  эВ.

Измерение МОЭК проводили на установке NanoMOKE 2 (производства Durham Magneto Optics, Великобритания) оснащенной гелиевым криостатом (Oxford Instruments, Великобритания), электромагнитом (магнитное поле до 3.5 кЭ) и автоматизированным микроманипулятором, обеспечивающим перемещение криостата с образцом относительно луча лазера с шагом 1 мкм. Чувствительность установки составляет порядка  $10^{-14}$  emu.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получены спектры ФЭСУР (рис. 1а) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рис. 1б) для характеристики электронной структуры и элементного состава исследуемого образца  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . На рис. 1а ясно видны состояния объемной валентной зоны и объемной зоны проводимости, а также широкая объемная запрещенная зона между ними ( $\sim 200$  мэВ). Топологические поверхностные состояния располагаются в области объемной запрещенной зоны. Такой вид электронной структуры вблизи уровня Ферми с центром объемной запрещенной зоны при энергии связи





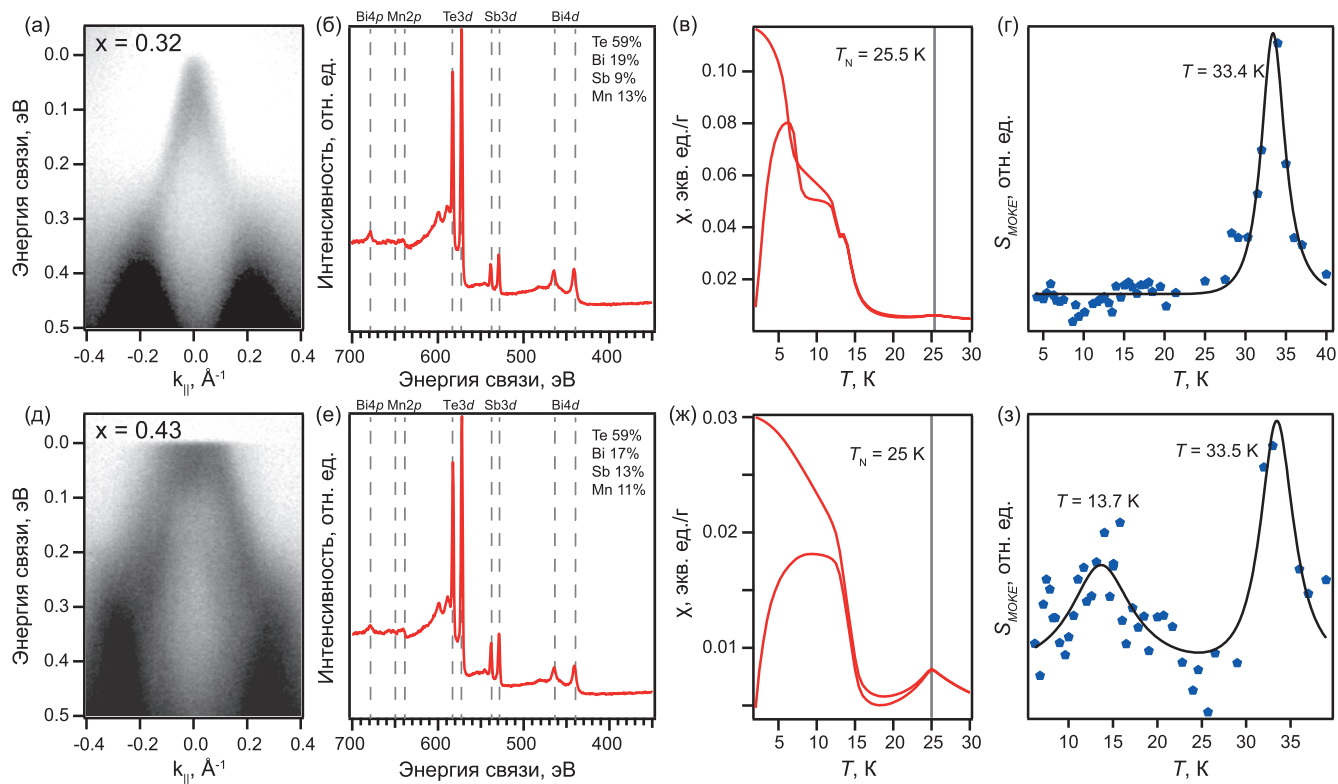
**Рис. 2.**  $MnBi_4Te_7$ : а – ФЭСУР дисперсионная зависимость, измеренная в точке Г, б – РФЭС-спектр основных уровней элементов, присутствующих в образце, положения уровней отмечены вертикальными линиями. На вставке – область 2p-уровня Mn; в – зависимость  $S_{MOKE}(T)$  представлена точками, аппроксимация сигнала пиками Гаусса отмечена кривой.

~0.25 эВ является характерным для данных материалов [14]. На рис. 1б показан РФЭС-спектр, на котором представлены пики основных уровней. По интенсивности пиков была оценена концентрация атомов элементов на поверхности образца при помощи базы сечений фотоионизации Тржасковской [30]. Отклонение расчетной стехиометрии от стехиометрии, заявленной при росте, составило 1–2%, что соответствует погрешности метода измерения. Таким образом, по составу и электронной структуре поверхности исследуемый образец соответствует кристаллу  $MnBi_2Te_4$ . Зависимость магнитной восприимчивости от температуры  $\chi(T)$ , измеренная при помощи СКВИД-магнитометрии (рис. 1в), также демонстрирует типичную для соединения  $MnBi_2Te_4$  картину [31]. Измерения проводили в поле 1 кЭ, приложенном параллельно кристаллографической оси  $c$ . Излом на графике зависимости  $\chi(T)$  при 24.5 К (рис. 1в) свидетельствует об АФМ-упорядочении ниже данной температуры, а резкое увеличение магнитной восприимчивости (намагниченности) при 15 К характерно для ферромагнитного (ФМ) перехода.

Далее для данного образца были измерены зависимости сигнала МОЭК от приложенного магнитного поля  $I_{MOKE}(H)$  при различных температурах в диапазоне от 4.5 до 40 К. Поле  $H$  (от –2 до 2 кЭ) прикладывали вдоль поверхности образца. В эксперименте зависимость  $I_{MOKE}(H)$  имела форму восьмерки, а не типичной для данного метода петли гистерезиса. Необычная форма сигнала связана с приложением магнитного поля, недостаточного для поворота спина (спин-флоп перехода), перпендикулярно легкой оси намагниченности в образце

(оси  $c$  кристалла). В результате фактически измерялся парамагнитный сигнал, за исключением области температур с ФМ-упорядочением части образцов. Тем не менее в [32–34] показано, что магнитооптический сигнал может быть использован для определения температуры Нееля. В частности, наибольший оптический сигнал возникает из-за изменений в показателе преломления по оси, перпендикулярной вектору Нееля [34], что соответствует выбранной экспериментальной геометрии. Для анализа изменений полученных зависимостей  $I_{MOKE}(H)$  от температуры каждой зависимости был сопоставлен численный параметр – площадь внутри петли, а также амплитуда изменения сигнала. Полученная площадь петли сигнала, нормированная на амплитуду сигнала  $S_{MOKE}(T)$  (рис. 1г), зависит от температуры. Отметим, что для медной пластины, на которой был закреплен образец, изменений параметров  $S_{MOKE}(H)$  от температуры не наблюдали.

Значение  $S_{MOKE}(T)$  (рис. 1г) претерпевает существенное изменение в окрестности температуры  $T \approx 25$  К, которая соответствует температуре АФМ-упорядочения в  $MnBi_2Te_4$ . Для наглядности зависимость  $S_{MOKE}(T)$  аппроксимировали пиками Гаусса. Аппроксимация дает положение пика при  $T = 24.8$  К, что с учетом погрешности совпадает с объемной температурой Нееля. Также на зависимости видно изменение  $S_{MOKE}(T)$  ниже 10 К. Из аппроксимации пиком Гаусса зависимости в данной области была получена температура  $T \approx 7$  К, что согласуется с температурой ФМ-перехода, оцененной из зависимости  $\chi(T)$  (рис. 1в). Однако температура поверхностного ФМ-перехода оказывается



**Рис. 3.**  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  при  $x = 0.32$  (а–г) и  $x = 0.43$  (д–з); а, д – ФЭСУР дисперсионная зависимость, измеренная в точке Г; б, е – РФЭС-спектры основных уровней элементов, присутствующих в образцах, положения уровней отмечены вертикальными линиями; в, ж – зависимость магнитной восприимчивости от температуры, температура АФМ-упорядочения отмечена вертикальной линией; г, з – зависимость  $S_{\text{МОКЕ}}(T)$  представлена точками, аппроксимация сигнала пиками Гаусса отмечена кривой.

ниже температуры объемного ФМ-перехода. Таким образом, температурные области пиков на зависимости  $S_{\text{МОКЕ}}(T)$  связаны с температурами магнитного упорядочения системы. На основе анализа зависимости  $S_{\text{МОКЕ}}(T)$  возможно определение температуры магнитного упорядочения для систем  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  и  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$ .

На рис. 2а показана дисперсионная зависимость ФЭСУР для образца  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$ , характерная для образцов с данной стехиометрией [18]. Поверхность образцов  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  может иметь две возможные терминеции: пятислойный блок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  или семислойный блок  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . На рис. 2а можно видеть смешанную дисперсионную зависимость. Такое изображение получается, когда фотоэлектроны детектируются с двух видов терминеций. Дисперсионная зависимость на рис. 2а отображает состояния объемной валентной зоны, объемной зоны проводимости и объемную запрещенную зону между ними. Топологические поверхностные состояния располагаются в объемной запрещенной зоне. На рис. 2б представлены обзорный РФЭС-спектр образца  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  и оцененные из спектра концентрации. Область 2р-уровня

Мп дополнительно приведена в увеличенном размере на вставке. Стехиометрия образца соответствует шихте.

Зависимость  $S_{\text{МОКЕ}}(T)$  для образца  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  (рис. 2в) имеет два пика при  $T = 11.3$  и  $T = 21.3$  К, в то время как объемная температура Нееля для  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$   $T_N = 13$  К [35]. Пик при  $T = 11.3$  К можно объяснить тем, что поверхностная температура Нееля для  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  несколько ниже объемной. Пик при  $T = 21.3$  К характеризуется шириной, аналогичной  $S_{\text{МОКЕ}}(T)$  пику образца  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  на рис. 1 г. Для образцов  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  и  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  положения пиков по температуре также близки. Таким образом, можно сделать вывод, что при сохранении формы электронных зон и стехиометрии на поверхности образец  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  способен проявлять магнитные свойства  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . Кроме того, на поверхности материала температура магнитного перехода ниже объемной температуры Нееля для  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ .

Температуры магнитных переходов на поверхности для систем  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  были изучены для стехиометрий с шихтами  $x = 0.2$  и  $x = 0.3$ . Такие концентрации атомов Sb позволяют получить на поверхности кристаллов состояния электронной

структуры, близкие к состоянию компенсированного полупроводника [19]. На рис. 3а, 3д показаны ФЭСУР-спектры образцов, из которых видно, что для образца с заявленной концентрацией атомов Sb  $x = 0.2$  (рис. 3а) уровень Ферми локализован в объемной запрещенной зоне, т.е. достигнуто состояние компенсированного полупроводника. Образец с заявленной концентрацией атомов Sb  $x = 0.3$  оказывается в состоянии дырочного легирования, и на дисперсионной зависимости рис. 3д можно видеть только часть состояний валентной зоны.

РФЭС-спектры образцов представлены на рис. 3б, 3е. Рассчитанная по интенсивности пиков концентрация атомов Sb оказывается  $x = 0.32$  и  $x = 0.43$  вместо заложенных при росте  $x = 0.2$  и  $x = 0.3$  соответственно. В образцах  $\text{Mn}(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_4$  [19, 36] часто наблюдается увеличение концентрации Sb в кристалле по сравнению с шихтой. В остальных образцы соответствуют заявленному стехиометрическому соотношению.

Объемные магнитные свойства данных материалов широко изучены: образцы  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  при  $x < 0.5$  могут проявлять как чисто АФМ-свойства [37], так и находиться в смешанной фазе, проявляя одновременно ФМ- и АФМ-свойства [38]. Температура Нееля в обоих случаях близка к  $T = 24.5$  К, а температура Кюри для второго образца  $\sim 17$  К. На рис. 3в, 3ж представлены зависимости магнитной восприимчивости образцов  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  ( $x = 0.32$  и  $x = 0.43$ ) от температуры  $\chi(T)$ , измеренные при помощи СКВИД-магнитометра. Измерения проводили в магнитном поле напряженностью 50 Э, приложенном вдоль кристаллографической оси  $c$ . На кривых магнитной восприимчивости присутствуют как характерный для АФМ-перехода излом при температурах  $T = 25.5$  К ( $x = 0.32$ , рис. 3в) и  $T = 25$  К ( $x = 0.43$ , рис. 3ж), так и возрастание  $\chi(T)$ , характерное для ФМ-перехода, при температуре  $T \approx 17$  К для обоих образцов.

Однако температура магнитного перехода на поверхности, оцененная при помощи метода МОЭК, существенно отличается от объемной. На зависимости  $S_{\text{МОЭК}}(T)$  для образца  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  ( $x = 0.32$ , рис. 3г) наблюдается единственный пик при  $T = 33.4$  К, отличающийся от температуры объемного магнитного перехода приблизительно на 8 К. Такое значительное увеличение температуры перехода может быть вызвано изменением магнитного порядка в образце с АФМ на ФМ, который обусловлен увеличенным количеством дефектов замещения  $\text{Mn}_{\text{Bi}}$  и  $\text{Bi}_{\text{Mn}}$  и характеризуется температурой Кюри  $T_C = 34$  К [39]. То что при измерениях магнитных свойств объема данная температура магнитного перехода не была обнаружена, может свидетельствовать о формировании поверхности при сколе объемного кристалла с большим количеством дефектов.

Эксперимент воспроизводится на образце с увеличенной концентрацией атомов Sb. На зависимости  $S_{\text{МОЭК}}(T)$  для образца  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  ( $x = 0.43$ , рис. 3з) наблюдается такой же ширины пик, располагающийся с учетом погрешности при той же температуре. Пик при температуре  $T = 13.7$  К соответствует ФМ-переходу. Однако по сравнению со СКВИД-данными температура ФМ-перехода вблизи поверхности уменьшается.

## ВЫВОДЫ

При помощи МОЭК исследованы магнитные свойства поверхности материалов  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ . Показано, что можно оценивать температуру магнитного перехода, используя МОЭК при направлении внешнего поля перпендикулярно к направлению магнитного момента в образце.

Для образцов  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  продемонстрировано, что температура АФМ-перехода на поверхности соответствует объемной, в то время как температура ФМ-перехода ниже объемной.

Показано, что на поверхности  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  наблюдаются два магнитных перехода: один при температуре, соответствующей объемному магнитному переходу в  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$ , а другой при температуре, соответствующей объемному магнитному переходу в  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . Температуры магнитных переходов на поверхности  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  ниже объемных.

Для материалов  $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  ( $x = 0.32, 0.43$ ) проведенный анализ показал значение температуры магнитного упорядочения  $\sim 33$  К. Это может быть связано с изменением типа магнитного упорядочения с АФМ на ФМ за счет увеличения количества дефектов замещения в слоях Bi и Mn.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 94031444) и Российского научного фонда (грант № 23-12-00016). Синтез образцов проведен в рамках проекта “Госзадание ИГМ СО РАН и ИФП СО РАН”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smejkal L., Mokrousov Y., Binghai Yan et al. // Nature Phys. 2018. V. 14. P. 242.  
<https://doi.org/10.1038/s41567-018-0064-5>
2. Tokura Y., Yasuda K., Tsukazaki A. // Nat. Rev. Phys. 2019. V. 1. P. 126.  
<https://doi.org/10.1038/s42254-018-0011-5>
3. Hasan M.Z., Kane C.L. // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. art. 3045.  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>
4. Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. art. 1057.  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1057>



5. *Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. art. 146802.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.146802>
6. *Rui Yu, Wei Zhang, Hai-Jun Zhang et al.* // Science. 2010. V. 329. P. 61.  
<https://doi.org/10.1126/science.1187485>
7. *Cui-Zu Chang, Jinsong Zhang, Xiao Geng et al.* // Science. 2013. V. 340. P. 167.  
<https://doi.org/10.1126/science.1234414>
8. *Xiao-Liang Qi, Taylor L. Hughes, Shou-Cheng Zhang* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. art. 195424.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.195424>
9. *Mogi M., Kawamura M., Yoshimi R. et al.* // Nat. Mater. 2017. V. 16. P. 516.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4855>
10. *Di Xiao, Jue Jiang, Jae-Ho Shin et al.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. art. 056801.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.056801>
11. *Xiangang Wan, Turner A.M., Vishwanath A. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. art. 205101.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.205101>
12. *Binghai Yan, Felser C.* // Annu. Rev. Condens. Matter. Phys. 2017. V. 8. P. 337.  
<https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031016-025458>
13. *Armitage N.P., Mele E.J., Vishwanath A.* // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. art. № 015001.  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.015001>
14. *Otrokov M.M., Klimovskikh I.I., Bentmann H. et al.* // Nature. 2019. V. 576. P. 416.  
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
15. *Shikin A.M., Estyunin D.A., Klimovskikh I.I. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. art. 13226.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-70089-9>
16. *Shikin A.M., Makarova T.P., Eryzhenkov A.V. et al.* // Phys. B. Condens. Matter. 2023. V. 649. art. 414443.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414443>
17. *Шилкин А.М., Зайцев Н.Л., Тарасов А.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. С. 544.  
<https://doi.org/10.31857/S1234567822200083>
18. *Шилкин А.М., Естюнин Д.А., Глазкова Д.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. С. 241.  
<https://doi.org/10.31857/S1234567822040073>
19. *Глазкова Д.А., Естюнин, Климовских И.И. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. С. 315  
<https://doi.org/10.31857/S1234567822050081>
20. *Shikin A.M., Estyunin D.A., Zaitsev N.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. art. 115168.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.115168>
21. *Garnica M., Otrokov M.M., Casado Aguilar P. et al.* // npj Quantum Mater. 2022. V. 7. art. 7.  
<https://doi.org/10.1038/s41535-021-00414-6>
22. *Yu-Jie Hao, Pengfei Liu, Yue Feng et al.* // Phys. Rev. X. 2019. V. 9. art. 041038.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.9.041038>
23. *Eremeev S.V., Rusinov I.P., Koroteev Yu.M. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. P. 4268.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c00875>
24. *Yan J.-Q., Zhang Q., Heitmann T. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. art. 064202.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.064202>
25. *Bing Li, Yan J.-Q., Pajeroski D.M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. art. 167204.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.167204>
26. *Zeugner A., Nietschke F., Wolter A.U.B. et al.* // Chem. Mater. 2019. V. 31. P. 2795.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05017>
27. *Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., Shikin A.M. et al.* // APL Mater. 2020. V. 8. art. 021105.  
<https://doi.org/10.1063/1.5142846>
28. *Lei C., Heinonen O., MacDonald A.H. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2021. V. 5. art. 064201.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.064201>
29. *Wenbo Ge, Jinwoong Kim, Ying-Ting Chan et al.* // Phys. Rev. Lett. 2022. V. 129. art. 107204.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.129.107204>
30. *Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya M.B.* // At. Data Nucl. Data Tables. 1979. V. 23. P. 443.  
[https://doi.org/10.1016/0092-640X\(79\)90027-5](https://doi.org/10.1016/0092-640X(79)90027-5)
31. *Rani P., Saxena A., Sultana R. et al.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2019. V. 32. P. 3705.  
<https://doi.org/10.1007/s10948-019-05342-y>
32. *Боровик-Романов А.С., Крейнс Н.М., Панков А.А. и др.* // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 1762.
33. *Saidl V., Nemec P., Wadley P. et al.* // Nat. Photon. 2017. V. 11. P. 91.  
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.255>
34. *Kexin Yang, Kisung Kang, Zhu Diao et al.* // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. art. 124408.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.124408>
35. *Klimovskikh I.I., Otrokov M.M., Estyunin D.A. et al.* // npj Quantum Mater. 2020. V. 5. art. 54.  
<https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
36. *Chaowei Hu, Shang-Wei Lien, Erxi Feng et al.* // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. art. 054422.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.054422>
37. *Bo Chen, Fucong Fei, Dongqin Zhang et al.* // Nat. Commun. 2019. V. 10. art. 4469.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12485-y>
38. *Глазкова Д.А., Естюнин Д.А., Климовских И.И. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. С. 793.  
<https://doi.org/10.31857/S1234567822230082>
39. *Yaohua Liu, Lin-Lin Wang, Qiang Zheng et al.* // Phys. Rev. X. 2021. V. 11. art. 021033.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.11.021033>

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫМ НАСЛАИВАНИЕМ

© 2024 г. А.П. Барабан<sup>1,\*</sup>, В.А. Дмитриев<sup>1,\*\*</sup>, А.В. Дрозд<sup>1</sup>, Ю.В. Петров<sup>1</sup>, И.Е. Габис<sup>1</sup>, А.А. Селиванов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: alnbaraban@yandex.ru

\*\*E-mail: w.dmitriew@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 27.06.2023 г.

Показаны возможности метода люминесценции при исследовании структур Si-оксид и Si-SiO<sub>2</sub>-оксид. Предложена модель электронного строения слоев Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TiO<sub>2</sub>, позволяющая объяснить вид спектрального распределения люминесценции независимо от способа ее возбуждения. Сопоставление спектров люминесценции одиночных оксидных слоев со спектром структур Si-SiO<sub>2</sub>-оксид позволило сделать заключение о процессах взаимодействия между слоями при формировании слоистой структуры и оценить ширину запрещенной зоны: Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 4.4 эВ, TiO<sub>2</sub> – 3.3 эВ. Формирование Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхности SiO<sub>2</sub> приводило к трансформации в приповерхностной области SiO<sub>2</sub>, проявляющейся в уменьшении интенсивности полосы люминесценции 1.9 эВ, и образованию дефектов – центров люминесценции в области 3 эВ. Синтез TiO<sub>2</sub> на поверхности SiO<sub>2</sub> не сопровождался изменениями в спектрах люминесценции.

DOI: 10.31857/S0023476124010163, EDN: sjjrpn

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее эффективным и востребованным способом нанесения тонких пленок является метод молекулярного наплавления (МН) [1]. Метод МН позволяет при относительно низкой температуре синтезировать пленки заданного состава и толщины путем последовательного циклического проведения на поверхности подложки ряда самозавершающихся химических реакций, образующих один слой формируемого вещества за один цикл. Отличительной особенностью метода МН является возможность нанесения покрытий на развитые поверхности твердых тел (3D-объекты). Наибольший практический интерес вызывает синтез методом МН оксидных соединений, широко используемых в статических и динамических оперативных запоминающих устройствах, “сухих” конденсаторах нового поколения, характеризующихся максимальным отношением емкости/габариты, оптоэлектронных устройствах, а также в элементах памяти на кремниевой основе и резистивной памяти [2–5]. По различным оценкам объем продукции, выпускаемой в мире с применением технологии МН (за рубежом метод получил название Atomic Layer Deposition (ALD)),

составляет ~5 млрд долл. в год. При этом наиболее широко в современной твердотельной электронике используются системы из нескольких диэлектрических слоев на поверхности полупроводников и металлов. Однако объем исследований, посвященных таким структурам и свойствам границы слоев, недостаточен. В результате малоизученными остаются не только строение и свойства синтезируемых методом МН оксидных слоев, но и особенности формируемой межфазной границы диэлектрик–диэлектрик, включающие в себя возможную модификацию контактирующих областей.

В настоящей работе на примере двух широко используемых оксидных слоев Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TiO<sub>2</sub> обобщены результаты, демонстрирующие эффективность метода люминесценции при различных способах ее возбуждения и позволяющие получать информацию о свойствах и электронном строении слоистых структур, включая область межфазной границы диэлектрик–диэлектрик [6–11].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе изложены результаты исследования структур кремний–оксид и кремний–SiO<sub>2</sub>–оксид. В качестве подложки использовали монокристал-

лический кремний *p*-типа с концентрацией легирующей примеси  $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и ориентацией (100).

Синтез пленок  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  осуществляли либо на монокристаллических кремниевых пластинах диаметром 100 мм, либо на пластинах с термическим слоем  $\text{SiO}_2$  (окисление в “сухом” кислороде при  $1000^\circ\text{C}$ , толщина оксида 50 нм) с использованием двух реагентов — хлорида тантала ( $\text{TaCl}_5$ ) и воды. Для обеспечения высокой скорости роста синтез структур  $\text{Si}-\text{Ta}_2\text{O}_5$  и структур  $\text{Si}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$  осуществляли на вращающуюся подложку при температуре  $180-250^\circ\text{C}$  и температуре испарителя хлорида тантала  $45-90^\circ\text{C}$ .

Рост пленок  $\text{TiO}_2$  осуществлялся при температуре подложки  $200^\circ\text{C}$  на монокристаллических кремниевых пластинах или на пластинах с термическим слоем  $\text{SiO}_2$  (окисление в “сухом” кислороде при  $1000^\circ\text{C}$ , толщина оксида 40 нм) с использованием реагентов — тетраakis(диметиламино)титана  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$  и воды.

Морфологию и состав синтезированных структур контролировали методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. По данным рентгеновского микроанализа все полученные пленки по составу представляли собой стехиометрические оксиды  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$ . Толщины диэлектрических слоев определяли измерениями на сколе структур при помощи сканирующего ионного гелиевого микроскопа Zeiss ORION и контролировали эллипсометрически на длине волны 632.8 нм.

Для реализации метода катодолюминесценции (КЛ) использовали сканирующий электронный микроскоп Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации катодолюминесценции Gatan MonoCL3+. Регистрацию спектров КЛ проводили в диапазоне 250–800 нм в режиме непрерывного сканирования электронным пучком поверхности образца. Каждый спектр регистрировали на новом месте образца при параметрах: ширина области сканирования — 30 мкм, время регистрации одной точки на спектре — 1 с, спектральное разрешение — 2 нм, энергия электронов, возбуждающих люминесценцию, — 5 и 10 кэВ, ток пучка составлял 2–11 нА.

Спектры электролюминесценции (ЭЛ) регистрировали при положительном смещении кремниевой подложки в системе электролит–диэлектрик–полупроводник в диапазоне 250–800 нм на автоматизированной установке на базе светосильного монохроматора, выполненного по схеме Черни–Тернера с одной дифракционной решеткой 600 1/мм, в условиях, не приводящих к развитию пробоя и деградации оксидного слоя [10]. В качестве электролита использовали водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ снимали на установке Fluorolog-3 (HORIBA Jobin Yvon), состоящей из двух независимых монохроматоров, выполненных по схеме

Черни–Тернера с одной дифракционной решеткой 1200 1/мм. Для возбуждения ФЛ использовали излучение ксеноновой лампы мощностью 450 W. Скорость сканирования регистрируемого спектра составляла 150 нм/с. Длина волны возбуждающего излучения варьировалась в спектральном диапазоне 275–400 нм с шагом 25 нм при спектральной ширине монохроматора возбуждения ФЛ 10 нм и спектральной ширине монохроматора регистрации люминесценции 5 нм. Спектры ФЛ регистрировали в диапазоне длин волн, исключая влияние дифракции второго порядка на регистрируемый спектр ФЛ.

Все спектры регистрировали в режиме счета фотонов, корректировали на спектральную чувствительность аппаратуры и нормировали на ток фото диода, пропорциональный интенсивности лампы возбуждения в случае ФЛ. Все измерения выполнены при температуре 293 K.

Спектры отражения снимали на спектрофотометре Lambda 1050 с аналитическим модулем — 150 мм интегрирующей сферой. При этом использовали оксидные слои с толщиной, исключающей наличие первого интерференционного минимума в пределах диапазона измерений (250–800 нм).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

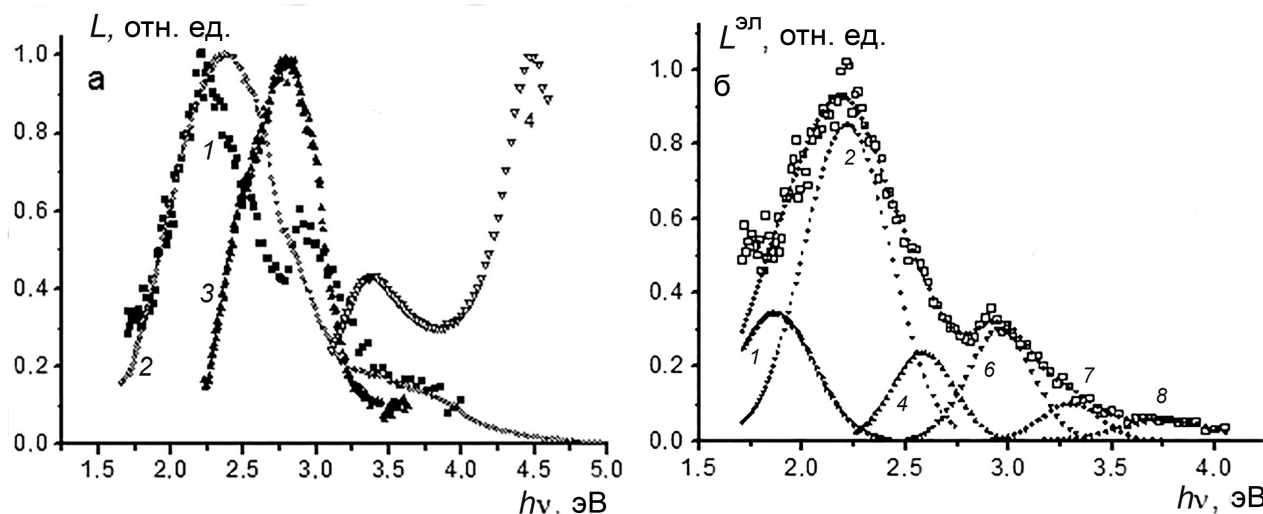
*Люминесценция структур  $\text{Si}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ .* На рис. 1а приведены спектры люминесценции структур  $\text{Si}-\text{Ta}_2\text{O}_5$  при различных способах ее возбуждения. В случае КЛ и ЭЛ люминесценция наблюдалась в области энергий 1.6–4.7 эВ (750–250 нм) с интенсивностью, пропорциональной толщине оксидного слоя и плотности тока возбуждения. При совместном анализе всего набора полученных спектров выявлена возможность их аппроксимации единым набором гауссовых распределений (табл. 1). Пример такой аппроксимации приведен на рис. 1б.

Из табл. 1 видно, что в спектрах КЛ и ЭЛ присутствует одинаковый набор полос, однако в спектре ЭЛ структур  $\text{Si}-\text{Ta}_2\text{O}_5$  существенно меньше относительная интенсивность полосы излучения с максимумом при энергии 2.6 эВ (477 нм). В спектре ФЛ присутствуют полосы 2.4 и 2.8 эВ, которых нет в спектрах КЛ и ЭЛ, и отсутствуют полосы 2.2 и 3.8 эВ, в рассмотренном случае не попадающие в область регистрации спектра ФЛ.

Для спектров возбуждения ФЛ получен набор гауссовых полос поглощения с максимумами при энергиях  $3.3 \pm 0.1$ ,  $3.8 \pm 0.1$  и  $4.4 \pm 0.1$  эВ. Дисперсия всех полос составляла  $0.20 \pm 0.05$  эВ.

Отметим, что наличие характеристических полос излучения с максимумами при 380 нм (~3.3 эВ), 430 нм (~2.9 эВ), 475 нм (2.6 эВ) и 540 нм (2.3 эВ) в спектре ЭЛ слоев  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  было отмечено в [12].





**Рис. 1.** Спектры ЭЛ (1), КЛ при энергии возбуждения 5 кэВ и токе пучка 5 нА (2), ФЛ при энергии возбуждения 4.1 эВ (3) и возбуждения ФЛ в области 2.8 эВ (4) структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100 нм) (а). Пример аппроксимации спектра ЭЛ, номера полос соответствуют номерам в табл. 1 (б).

**Люминесценция структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.** Приведем результаты исследования структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> методом КЛ. Метод ФЛ в данном случае не мог быть использован для исследования свойств межфазной границы SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (одна из основных задач данной работы), так как возбуждение ФЛ происходило исключительно в слое Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

При исследовании структур Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> методом КЛ установлена пропорциональность интенсивности КЛ току возбуждения во всем спектральном диапазоне.

На рис. 2 приведены спектры КЛ структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1), Si-SiO<sub>2</sub> (2) и Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3). В этом случае даже при минимальной энергии возбуждения КЛ (5 кэВ) спектр структур со слоистым диэлектриком содержит элементы спектров КЛ слоев SiO<sub>2</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (интенсивность спектра КЛ от кремниевой подложки в этой области энергий пренебрежимо мала [13]). Слабая полоса КЛ в области энергий 3.0 эВ изначально присутствовала в слоях Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на Si (табл. 1), но при формировании слоистого диэлектрика интенсивность данной полосы (концентрация соответствующих центров люминесценции) значительно возрастает.

**Люминесценция структур Si-TiO<sub>2</sub>.** На рис. 3 приведены спектры люминесценции структур Si-TiO<sub>2</sub> с толщиной оксидного слоя 20 нм. Слои TiO<sub>2</sub> являются наиболее перспективными кандидатами на использование в качестве активного слоя элемента памяти (мемристора), необходимым этапом формирования которого является процесс электроформовки (воздействие сильного электрического поля с напряженностью ~1 МВ/см). Процесс электроформовки осуществлялся в системе

**Таблица 1.** Наличие полос в спектрах люминесценции структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

| Полоса | Максимумы полос люминесценции, эВ, ± 0.05 эВ | Наличие полосы в спектре люминесценции |    |    |
|--------|----------------------------------------------|----------------------------------------|----|----|
|        |                                              | ФЛ                                     | КЛ | ЭЛ |
| 1      | 1.88                                         | —                                      | +  | +  |
| 2      | 2.23                                         | +                                      | +  | +  |
| 3      | 2.40                                         | +                                      | —  | —  |
| 4      | 2.60                                         | +                                      | +  | +  |
| 5      | 2.80                                         | +                                      | —  | —  |
| 6      | 3.00                                         | +                                      | +  | +  |
| 7      | 3.35                                         | +                                      | +  | +  |
| 8      | 3.75                                         | —                                      | +  | +  |

электролит—диэлектрик—полупроводник, позволяющей контролировать инжекцию электронов из полевого электрода в диэлектрический слой, осуществляя его модификацию и не вызывая деструктирующего пробоя [15]. Критерием завершения процедуры электроформовки служила возможность реализации резистивных переключений в структуре диэлектрик—полупроводник после полевого воздействия.

При исследовании структур Si-TiO<sub>2</sub> люминесцентными методами были установлены практически полная идентичность спектров КЛ и ЭЛ, пропорциональность интенсивности люминесценции плотности возбуждающего тока и отсутствие

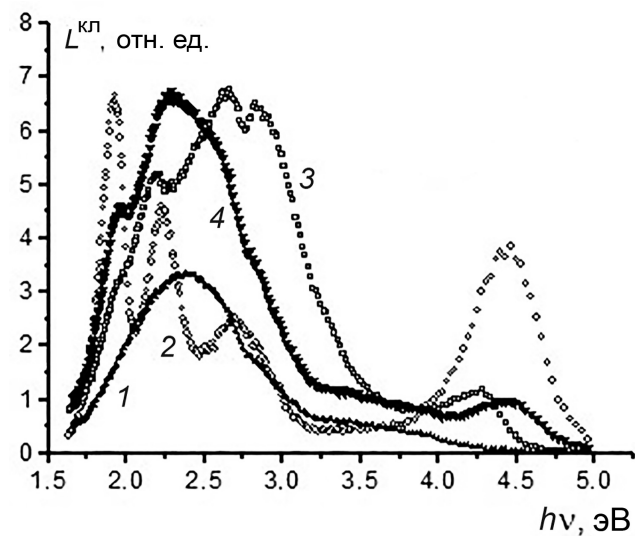


Рис. 2. Спектры КЛ структур: Si–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1), Si–SiO<sub>2</sub> (2) и Si–SiO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3), полученные при энергии пучка 5 кэВ. Ток пучка 5 нА. Модельный спектр – 4. Толщины слоев: Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 100, SiO<sub>2</sub> – 50 нм.

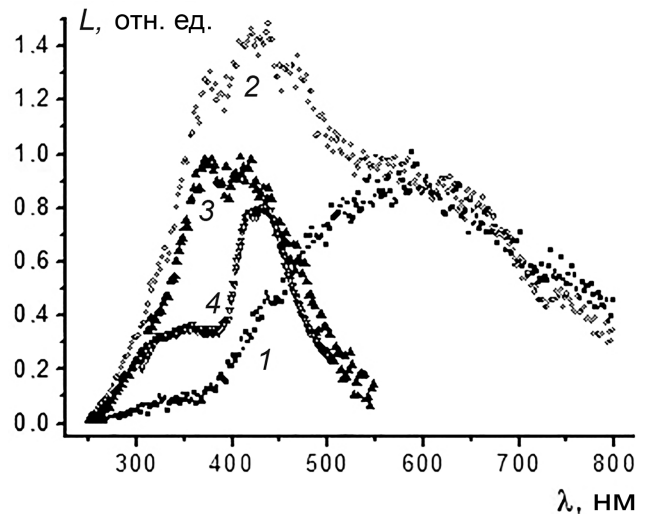


Рис. 3. Спектры структур Si–TiO<sub>2</sub>: КЛ (5 КэВ, 5 нА): исходный спектр (1), после предварительной электроформовки структуры (2), разность спектров (1 и 2, 3); спектр ФЛ при возбуждении в полосе 275 нм (4.5 эВ) (4).

Таблица 2. Наличие полос в спектрах люминесценции структур Si–TiO<sub>2</sub>

| Полоса | Максимумы полос люминесценции, эВ, ± 0.05 эВ | Наличие полос в спектре люминесценции |    |                                 |                   |
|--------|----------------------------------------------|---------------------------------------|----|---------------------------------|-------------------|
|        |                                              | Исходная структура                    |    | Структура после электроформовки | Разность спектров |
|        |                                              | КЛ                                    | ФЛ | КЛ                              | КЛ                |
| 1      | 1.64                                         | +                                     | -  | +                               | -                 |
| 2      | 1.92                                         | +                                     | -  | +                               | -                 |
| 3      | 2.16                                         | +                                     | -  | +                               | -                 |
| 4      | 2.50                                         | +                                     | +  | +                               | +                 |
| 5      | 2.78                                         | +                                     | +  | +                               | +                 |
| 6      | 3.00                                         | +                                     | +  | +                               | +                 |
| 7      | 3.37                                         | -                                     | +  | +                               | +                 |
| 8      | 3.80                                         | -                                     | +  | +                               | +                 |

зависимости вида спектрального распределения от плотности тока, толщины слоя TiO<sub>2</sub> и энергии возбуждающих электронов. При совместном анализе всего набора полученных спектров выявлена возможность их аппроксимации единым набором гауссовых распределений (табл. 2).

Комментируя полученные спектры люминесценции структур Si–TiO<sub>2</sub> (рис. 3) и их аппроксимацию гауссовыми полосами (табл. 2), отметим ряд моментов. Спектр ФЛ при возбуждении квантами с энергией 4.5 эВ по своему составу (наличию характеристических полос излучения) полностью совпадает с разностью нормированных

спектров структур после электроформовки и исходного спектра (рис. 3, кривая 3). Электроформовка структур приводит не только к значительному увеличению интенсивности спектральных полос, присутствующих в исходном спектре (2.5, 2.8, 3.0 эВ), но и к появлению дополнительных полос люминесценции (3.37 и 3.80 эВ), не наблюдаемых в исходных спектрах КЛ и ЭЛ. Однако эти полосы люминесценции присутствовали в спектрах ФЛ, полученных на исходных образцах.

*Люминесценция структур Si–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>.* Приведем результаты исследования структур Si–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> методом КЛ. Использование метода

ЭЛ было затруднено полевой деградацией оксидных слоев в процессе регистрации спектров. Метод ФЛ в данном случае не мог быть использован для исследования свойств межфазной границы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ , так как возбуждение ФЛ происходило исключительно в слое  $\text{TiO}_2$ .

При исследовании методом КЛ структур  $\text{Si--SiO}_2\text{--TiO}_2$  установлены пропорциональность интенсивности КЛ плотности тока возбуждения и отсутствие зависимости вида спектрального распределения от толщины слоя  $\text{TiO}_2$ , энергии и плотности тока возбуждающих электронов. На рис. 4 приведены спектры КЛ исследуемых структур. В случае структур  $\text{Si--SiO}_2\text{--TiO}_2$  даже при энергии возбуждения КЛ 5 кэВ в спектре можно выделить полосы излучения, характерные для слоев  $\text{SiO}_2$ , и элементы спектра КЛ слоя  $\text{TiO}_2$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Люминесценция структур  $\text{Si--Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Si--SiO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ .* Сравним регистрируемый спектр слоистой структуры (рис. 2, кривая 3) с модельным спектром (рис. 2, кривая 4), полученным в результате сложения спектров структур  $\text{Si--Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Si--SiO}_2$ . При сложении интенсивность каждого спектра умножали на весовой коэффициент, пропорциональный потерям энергии возбуждающих электронов в оксидных слоях структуры  $\text{Si--SiO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$  в процессе измерения спектра КЛ. Расчет таких потерь осуществляли с использованием программы CASINO [14]. Расчеты показали, что при энергии возбуждения 5 кэВ 80% энергии первичного пучка диссипирует в слое пентоксида тантала, а оставшая часть практически полностью поглощается в объеме диоксида кремния, следовательно, весовые коэффициенты равны 0.8 и 0.2 соответственно. Сравнение данных спектров с учетом их аппроксимации набором гауссовых распределений свидетельствует об отсутствии аддитивности вкладов люминесценции от отдельных оксидных слоев. Установлено, что нанесение слоя  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  приводит к появлению интенсивной полосы КЛ в области 3.0 эВ, уменьшению интенсивности люминесценции от слоя  $\text{SiO}_2$  в полосе 1.9 эВ приблизительно в 2.5 раза и практически к полному гашению КЛ в области свыше 4.5 эВ. Связав последнее обстоятельство с поглощением выходящего из слоя  $\text{SiO}_2$  излучения в слое  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , можно получить качественную зависимость нормированного коэффициента пропускания слоя  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в этой области энергий и оценить ширину запрещенной зоны слоя  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , полученного методом МН, величиной  $E_g = 4.4 \pm 0.1$  эВ.

Наличие в спектре возбуждения ФЛ полосы с энергией, соответствующей ширине запрещенной зоны  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (рис. 1), позволяет связать все наблюдаемые полосы люминесценции с набором электронных состояний, энергетически расположенных

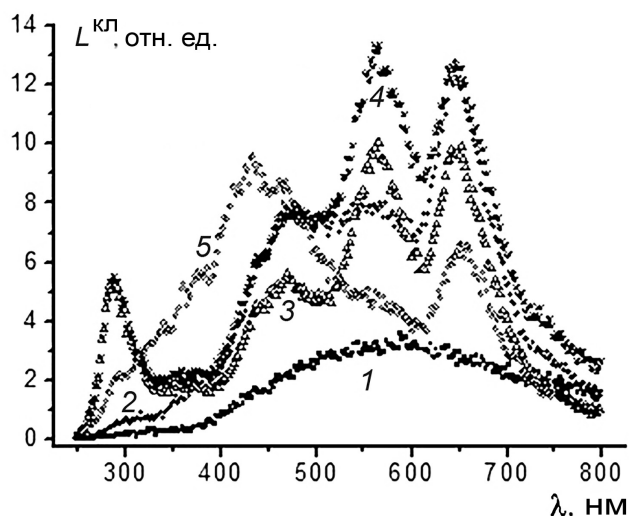


Рис. 4. Спектры КЛ (5 КэВ, 5 нА) структур:  $\text{Si--TiO}_2$  (1),  $\text{Si--SiO}_2\text{--TiO}_2$  (2),  $\text{Si--SiO}_2$  (3), сумма спектров (4),  $\text{Si--SiO}_2\text{--TiO}_2$  после электроформовки (mod) (5). Толщины:  $\text{TiO}_2$  – 28,  $\text{SiO}_2$  – 40 нм.

в запрещенной зоне  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Люминесценция вероятнее всего происходит за счет образования неравновесных электронов в зоне проводимости оксида в результате генерации электронно-дырочных пар (КЛ и ФЛ) или инжекции электронов в зону проводимости из полевого контакта (ЭЛ) с последующей излучательной рекомбинацией через локализованные в запрещенной зоне электронные состояния. В этом случае возбуждение ФЛ центров люминесценции с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , происходит за счет оптически стимулированных переходов электронов из валентной зоны  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  на соответствующий энергетический уровень и последующей излучательной релаксации. Так, спектральное распределение ФЛ  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  при возбуждении в области энергий 3.3 эВ состояло из трех полос излучения с максимумами при энергиях 2.6, 2.8 и 3.0 эВ [10].

Поскольку интенсивность люминесценции пропорциональна толщине слоя пентоксида тантала, т.е. пропорциональна количеству циклов МН, можно заключить, что центры люминесценции распределены однородно по толщине оксида и формируются непосредственно в процессе его синтеза.

На рис. 5а представлена схема электронного строения слоев  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , сформированных на поверхности кремния методом МН, которая позволяет объяснить спектральный состав люминесценции при любом из использованных в работе способов ее возбуждения. Отметим, что наличие в запрещенной зоне пентоксида тантала энергетического уровня, расположенного на 2.8 эВ выше потолка валентной зоны  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , приводит





позволило получить качественную зависимость коэффициента пропускания слоя  $\text{TiO}_2$ , полученного методом МН (рис. 6). На этом же рисунке приведен спектр отражения структуры  $\text{Si-TiO}_2$ . Отсутствие зависимости вида данного спектра от угла падения света позволило связать наблюдаемое в УФ-области значительное уменьшение коэффициента отражения света от кремниевой подложки с поглощением падающего излучения в слое  $\text{TiO}_2$ . Как видно на рис. 6, полученная зависимость в УФ-области спектра полностью согласуется с рассчитанным на основе измерений спектров КЛ коэффициентом пропускания слоя  $\text{TiO}_2$ . Это подтвердило справедливость оценки пропускания по данным измерений КЛ спектров и позволило оценить ширину запрещенной зоны полученного методом МН слоя  $\text{TiO}_2$  величиной  $3.3 \pm 0.1$  эВ ( $\sim 372$  нм).

На основании полученных результатов можно предложить энергетическую схему слоя  $\text{TiO}_2$ , полученного методом МН (рис. 5б). Оксид титана имеет величину запрещенной зоны  $\sim 3.3$  эВ и характеризуется наличием в ней четырех энергетических уровней, являющихся центрами люминесценции и однородно распределенных по толщине слоя оксида.

Люминесценция во всех рассмотренных случаях в рамках предлагаемой модели происходит за счет образования неравновесных электронов в зоне проводимости оксида путем генерации электронно-дырочных пар (КЛ и ФЛ) или инжекции электронов в зону проводимости из полевого контакта (ЭЛ) с последующей излучательной рекомбинацией через локализованные в запрещенной зоне электронные состояния (центры люминесценции). Наблюдаемое существенное поглощение пленкой диоксида титана люминесценции от слоя  $\text{SiO}_2$  в области энергий 2.2–2.5 эВ (490–570 нм) (рис. 4, кривые 2, 4) подтверждает наличие в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$  локализованных электронных состояний. В рамках данной модели ответственными за такой процесс являются локализованные электронные состояния, расположенные на 2.2 и 2.5 эВ выше потолка валентной зоны  $\text{TiO}_2$ . Отметим, что данные центры участвуют как в поглощении излучения, так и люминесценции. Подтверждением предложенного механизма люминесценции является неизменность вида спектров ФЛ в области 400–500 нм (3.0–2.5 эВ) при уменьшении энергии возбуждения до 3.4 эВ (365 нм) – порога возбуждения регистрируемой ФЛ. Последнее обстоятельство подтверждает справедливость оценки ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$ .

Полевое воздействие существенным образом модифицирует слой  $\text{TiO}_2$ , что находит свое отражение в появлении в спектре КЛ люминесценции в области 250–375 нм, т.е. в энергетическом диапазоне, превышающем ширину запрещенной зоны исходного слоя  $\text{TiO}_2$ . Наряду с этим значительно

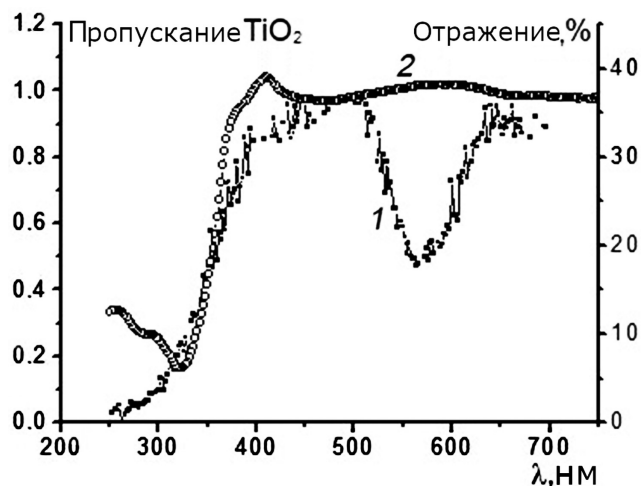


Рис. 6. Рассчитанный коэффициент пропускания слоя  $\text{TiO}_2$  (толщина слоя 28 нм) на основе КЛ-измерений (1) и спектр отражения структуры  $\text{Si-TiO}_2$  (18 нм) (2).

увеличивается концентрация локализованных электронных состояний, изначально присутствующих в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$ , что подтверждается увеличением интенсивности люминесценции (рис. 3, кривая 2) и поглощением излучения от слоя  $\text{SiO}_2$  (рис. 4, кривая 5) в области 400–600 нм.

Наблюдаемое изменение спектра КЛ вероятнее всего связано с трансформацией исходного слоя  $\text{TiO}_2$  в двухслойный диэлектрик, содержащий сформировавшиеся в результате полевого воздействия центров люминесценции 3.37 эВ ( $\sim 370$  нм) и 3.80 эВ ( $\sim 325$  нм) во внешней части оксидного слоя. Именно во внешний слой происходит инжекция электронов во время полевого воздействия (электроформовки) на структуру  $\text{Si-TiO}_2$ . Отметим особенности спектров ФЛ исходных структур  $\text{Si-TiO}_2$  (рис. 3, кривая 4), на которых уже присутствовали полосы излучения с максимумами при энергиях 3.37 эВ ( $\sim 370$  нм) и 3.80 эВ ( $\sim 325$  нм). Это свидетельствует о наличии дефектов — центры люминесценции такого типа во внешнем слое исходного диоксида титана, поскольку именно в этой области происходит возбуждение люминесценции в данном случае (энергия возбуждения больше ширины запрещенной зоны).

Внутренний слой модифицированного  $\text{TiO}_2$  аналогичен по своим свойствам исходному слою  $\text{TiO}_2$ , что подтверждается наблюдаемым поглощением излучения от слоя  $\text{SiO}_2$  (рис. 4, кривая 5) в области энергий 2.2 эВ (575 нм) и указывает на его значительную толщину по сравнению с внешним слоем. Внешний слой характеризуется наличием высокой концентрации дефектов (центры люминесценции) и может иметь большую ширину запрещенной зоны. В качестве гипотезы можно предположить,

что данными центрами люминесценции являются вакансии кислорода, образующиеся в результате полевого воздействия. В [17] было отмечено, что по данным [18] для слоев  $\text{TiO}_2$  характерно образование содержащих кислородные вакансии комплексов:  $(\text{Ti}^{3+} - V_{\text{O}} + 2e)^0$  и  $(\text{Ti}^{3+} - V_{\text{O}} + 1e)^+$ . Такие комплексы приводят к образованию в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$  энергетических уровней, расположенных на  $\sim 0.3$  и  $\sim 0.5$  эВ ниже дна зоны проводимости, что соответствует полученным уровням 3.0 и 2.8 эВ (рис. 56). В пользу сделанного предположения свидетельствует также использование подобных подходов в моделях, описывающих эффект резистивного переключения и мемристорные элементы памяти [19, 20].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование люминесцентных методов позволяет получать информацию о наличии локализованных электронных состояний в запрещенной зоне синтезированных методом молекулярного наплавления оксидных слоев и на этой основе эффективно интерпретировать результаты люминесцентных и электрофизических измерений.

Сопоставление спектров люминесценции одинокословных диэлектрических слоев со спектром слоистой структуры позволяет получить качественный вид коэффициента поглощения оксидного слоя, оценить ширину его запрещенной зоны и сделать заключение о процессах взаимодействия между слоями при формировании слоистой структуры. Процесс формирования двухслойных диэлектриков может сопровождаться образованием переходного слоя, обладающего своими характерными свойствами, отличными от свойств входящих в структуру слоев, и способного существенно влиять на электрофизические свойства структур полупроводник–слоистый диэлектрик.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ “Междисциплинарный центр по направлению нанотехнологии”, “Инновационные технологии композитных наноматериалов”, “Оптические и лазерные методы исследования вещества”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M.* // Chem. Vap. Deposition. 2015. V. 21. P. 216. <https://doi.org/10.1002/cvde.201502013>
2. *Perevalov T.V., Volodin V.A., Kamaev G.N. et al.* // J. Non. Cryst. Sol. 2022. V. 598. P. 121925 (1–8). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2022.121925>
3. *Перевалов Т.В., Гриценко В.А.* // Успехи физ. наук. 2010. Т. 180. С. 587. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201006b.0587>
4. *Robertson J., Wallace R.M.* // Mater. Sci. Eng. R Rep. 2015. V. 88. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.11.001>
5. *Kim K.M., Choi B.J., Shin Y.C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 012907. <https://doi.org/10.1063/1.2749846>
6. *Baraban A.P., Dmitriev V.A., Drozd V.E. et al.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 055307–5. <https://doi.org/10.1063/1.4941270>
7. *Барабан А.П., Денисов Е.А., Дмитриев В.А. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. С. 427. <https://doi.org/10.21883/FTP.2020.04.49153.9312>
8. *Барабан А.П., Дмитриев В.А., Дрозд В.Е. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. С. 224. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.02.48964.282–19>
9. *Барабан А.П., Селиванов А.А., Дмитриев В.А. и др.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. С. 13. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.06.47491.17637>
10. *Барабан А.П., Дмитриев В.А., Прокофьев В.А. и др.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. С. 10.
11. *Барабан А.П., Дмитриев В.А., Петров Ю.В.* Электр люминесценция в твердотельных слоистых структурах на основе кремния. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2009. 195 с.
12. *Sekido Y.* // Electron. Com. Jpn. Pt 2. 1994. V. 77. P. 54. <https://doi.org/10.1002/ecjb.4420770607>
13. *Барабан А.П., Дмитриев В.А., Петров Ю.В., Тимофеева К.А.* // Изв. вузов. Электроника. 2013. № 2 (100). С. 71.
14. *Drouin D.* // Microscopy and Microanalysis. 2006. V. 12. P. 1512. <https://doi.org/10.1017/S1431927606069686>
15. *Барабан А.П., Булавинов В.В., Трошихин А.Г.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. С. 27
16. *Baraban A.P., Samarin S.N., Prokofiev V.A. et al.* // J. Lumin. 2019. V. 205. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.009>
17. *Ярмаркин В.К., Шульман С.Г., Леманов В.В.* // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 10. С. 1767.
18. *Goepel W., Rocker G.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 3427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.3427>
19. *Choi B.J., Jeong D.S., Kim S.K., Rohde C. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 033715. <https://doi.org/10.1063/1.2001146>
20. *Strukov D.B., Williams R.S.* // Appl. Phys. A. 2009. V. 94. P. 515. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6578-7>



## СИНТЕЗ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ МЕТАЛЛОГИДРИДА $Mg_2NiH_4$ НА НИКЕЛЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2024 г. А. П. Барабан<sup>1</sup>, А. П. Войт<sup>1</sup>, И. Е. Габис<sup>1</sup>, Д. И. Елец<sup>2,\*</sup>, А. А. Левин<sup>2</sup>, Д. А. Зайцев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>АО “НПО “ЛЕНКОР”, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: elets.denis@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Работа продолжает начатое ранее исследование процесса синтеза гидрида интерметаллида  $Mg_2NiH_4$  в реакции между никелевой фольгой и гидридом магния  $MgH_2$  в атмосфере водорода при давлениях, превышающих давление разложения как  $MgH_2$ , так и  $Mg_2NiH_4$ . Синтез проводился при температурах 400 и 475°C. В совокупности с результатами, полученными ранее при температуре 450°C, установлено, что после прохождения некоторого времени инкубации рост толщины пленки  $Mg_2NiH_4$  линейно зависит от времени. Во время инкубации происходит синтез подслоя интерметаллида  $MgNi_2$ . Совокупность этих данных свидетельствует о справедливости предложенного ранее механизма синтеза, лимитирующим фактором которого является диффузионное поступление с постоянной скоростью атомов никеля по подслою  $MgNi_2$ . На основании анализа рентгенодифракционных данных сделан вывод, что для всех трех температур синтеза толщина подслоя  $MgNi_2$  примерно одинакова. С использованием метода термодесорбционной спектроскопии установлены скорости роста пленок для всех трех температур и на основании этих данных определены кинетические параметры диффузии атомов никеля в подслое интерметаллида  $MgNi_2$ .

DOI: 10.31857/S0023476124010173, EDN: sjdfbi

### ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллический гидрид  $Mg_2NiH_4$  представляет интерес для ряда применений, включая твердотельное хранение водорода [1]. Он содержит до 3.6 мас. % водорода. По сравнению с  $MgH_2$   $Mg_2NiH_4$  обладает лучшей кинетикой сорбции и десорбции, а также более низкой температурой (223°C) при равновесном давлении 0.1 МПа. Устойчивость во время гидрирования/дегидрирования является дополнительным преимуществом для его практического использования.

Рост гидридной пленки на плоской поверхности никелевой фольги при температуре 450°C и взаимодействии в водороде с порошком  $MgH_2$  при давлениях, превышающих давления разложения  $MgH_2$  и  $Mg_2NiH_4$ , изучен в [2]. Технологически такой процесс радикально проще, чем магнетронное распыление, примененное ранее для синтеза пленки, содержащей  $AlH_3$  [3]. Для данных реагентов и условий он позволил выращивать пленки

$Mg_2NiH_4$  толщиной от 0.2 до 4 мкм со скоростью роста 0.13 мкм/ч. При исследовании кинетики роста было выявлено, что после некоторой задержки увеличение толщины покрытия  $Mg_2NiH_4$  от времени синтеза происходит линейно в широком интервале времен и толщин. С помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) было показано, что задержка перед началом синтеза  $Mg_2NiH_4$  связана с образованием подслоя  $Mg_2Ni$ , растущего до определенной толщины, после чего начинается рост  $Mg_2NiH_4$ . Плоская конфигурация системы подложка–пленка позволила сделать в [2] важные выводы о механизме роста. Были рассмотрены различные сценарии роста, и выбран только один из них, объясняющий линейность роста толщины  $Mg_2NiH_4$ . Он позволил определить межфазную границу  $Mg_2Ni$ – $Mg_2NiH_4$  как место синтеза и оценить потоки атомов магния и никеля, вступающих в реакцию. Линейность увеличения толщины слоя  $Mg_2NiH_4$  от времени синтеза была объяснена постоянной скоростью диффузионного поступления

атомов никеля по подслою  $\text{MgNi}_2$  от подложки к межфазной границе  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ – $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ .

В настоящей работе описаны аналогичные исследования роста пленки  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  при температурах 400 и 475°C (и давлениях больше 30 и 75 бар соответственно) для оценки применимости метода синтеза [2] в более широком диапазоне температур, получения информации о скоростях роста и справедливости механизма роста, представленного в [2].

Интерметаллид  $\text{MgNi}_2$ , возникающий как подслои при синтезе пленки  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , является гексагональной фазой Лавеса C36. В обзоре [4] и монографии [5] обобщен огромный массив информации о диффузии в интерметаллидах, однако, по мнению авторов, данные о диффузии в фазах Лавеса очень скудны. В рамках проведенного исследования были также получены оценки коэффициентов диффузии атомов никеля по слою  $\text{MgNi}_2$ , несущие дополнительную информацию о фазах Лавеса.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  синтезировали в процессе взаимодействия никелевой пластины с порошком гидрида магния (чистота не хуже 96%) в установках высокого давления при температурах от 400 и 475°C и давлениях больше 30 и 75 бар соответственно. Эти условия при синтезе гидридов  $\text{MgH}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  превышают равновесные значения, выбранные на основании результатов экспериментов по синтезу гидридов, приведенных в [2]. Температура синтеза 450°C оказалась самой подходящей для выбранных условий, так как при более низких температурах скорость синтеза резко снижается, а более высокие температуры требуют высокого давления, превышающего возможности имеющегося оборудования.

Для синтеза пленок использовали никелевый прокат толщиной 150 мкм (99.93% Ni). Пластины разрезали на куски размером 5 × 80 мм, промывали спиртом и отжигали в вакууме при 600°C в течение 30 мин. Гидрид магния был синтезирован ранее на той же установке методом прямого гидрирования стружки магния чистотой 99.8%. Полученный порошок измельчали вручную. Для изготовления пленок полоски никеля помещали в автоклав и покрывали порошком гидрида магния так, чтобы они не касались стенок автоклава. В результате в процессе синтеза пленки никелевые полоски все время были окружены порошком гидрида магния.

Автоклав вакуумировали и “промывали” водородом: закачивали газ до давления от 0.5 до 1 МПа, затем откачивали для удаления оставшегося воздуха и адсорбированной воды. После этого водород закачивали до рабочего давления, а образец нагревали до рабочей температуры.

Этот метод позволяет воспроизводимо получать пленки гидридов различной толщины. Состав и кристаллическую структуру полученных слоев исследовали несколькими методами.

Картин рентгеновской дифракции (РД) образцов были получены с помощью порошкового дифрактометра высокого разрешения Bruker D2 Phaser в геометрии Брэгга–Брентано со стандартной отпаянной рентгеновской трубкой с медным анодом, дающим дублетное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение после фильтрации Ni-фольгой. Для регистрации картин РД (рентгеновских дифрактограмм) методом  $\theta$ – $2\theta$ -сканирования использовали полупроводниковый линейный детектор LYNXEYE (Bruker AXS).

Углы сканирования  $2\theta$  варьировали от 5° до 140° с шагом 0.02°. Чтобы уменьшить влияние эффектов преимущественной ориентации, во время измерения картин РД образцы вращались вокруг оси, совпадающей с осью образца и гониометрического столика дифрактометра, на котором устанавливался держатель с образцом для измерений. Для определения угловых поправок картин РД (сдвиг нуля счетчика (*zero shift*)) и смещения из-за несовпадения поверхности образца с фокальной плоскостью дифрактометра (*displacement*) проводили дополнительные измерения образцов-пластинок, помещенных в порошок NaCl (откалиброванный по углам Брэгга рефлексом с помощью сертифицированного порошкового РД-стандарта Si640f (NIST, США)) таким образом, чтобы поверхности образца и NaCl порошка находились на одном уровне и попадали в рентгеновский пучок равным образом.

РФА проводили с помощью программы EVA, входящей в программное обеспечение используемого дифрактометра и Кристаллографические открытые базы данных (Crystallography Open Database, COD) [6]. Массовое содержание кристаллических фаз определяли методом Ритвельда с помощью программы TOPAS. Структурные модели обнаруженных кристаллических фаз для количественного анализа методом Ритвельда выбирали из COD.

Спектры термодесорбции (ТДС) получены на оригинальной исследовательской установке в соответствии с экспериментальной методикой, подробно описанной в [7]. ТДС проводили при постоянной откачке с базовым давлением  $10^{-5}$  Па. Скорость нагрева составляла от 0.01 до 0.2°C/с до максимальной температуры 270°C. Количество выделявшегося из образцов водорода определяли по потоку, регистрируемому масс-спектрометром SRS RGA100 с заранее проведенной калибровкой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результаты синтеза пленок  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  при температурах 400 и 475°C (рис. 1) включены данные

для температуры 450°C, взятые из [2]. Толщину пленок определяли по количеству водорода, выделившегося при ТДС. Температура 400°C соответствует очень низким скоростям синтеза и не представляет интереса для практического применения. При температуре 475°C наблюдается скорость роста, более чем в 4 раза превышающая скорость при 450°C.

Видно, что данные, относящиеся как к температурам 400 и 475°C, так и к 450°C, демонстрируют линейные зависимости толщины слоя  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  от времени синтеза с отсечкой на оси абсцисс, которую будем называть “временем инкубации”. Естественно предположить, что при всех трех температурах механизм роста одинаков, а именно: сначала происходит рост подслоя  $\text{MgNi}_2$  во время инкубации, а затем синтез пленки  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  поверх него. Линейность увеличения толщины слоя  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  от времени синтеза определяется постоянной скоростью диффузионного транспорта атомов Ni от никелевой фольги по подслою  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ .

Черные линии на рис. 1 — линейная аппроксимация графиков, позволяющая определить:

- длительность инкубационного периода;
- скорость роста толщины пленки  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ;
- величину плотности потока атомов Ni сквозь подслой  $\text{MgNi}_2$ , оцененную по скорости роста с учетом плотности гидрида.

Результаты оценки параметров синтеза пленок  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  приведены в табл. 1.

Проанализируем плотности потока никеля сквозь подслой  $\text{MgNi}_2$ , определенные как количество атомов Ni, необходимое для формирования  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  на 1 см<sup>2</sup> площади в секунду.

Плотность потока равна

$$J = D \frac{\Delta C}{l}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии никеля,  $l$  — толщина подслоя,  $\Delta C$  — разность концентраций на его границах: Ni– $\text{MgNi}_2$  и  $\text{MgNi}_2$ – $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ .

Основываясь на известных данных по плотности потоков и оценив величины  $\Delta C$  и  $l$ , можно получить значения коэффициента диффузии  $D$  для трех указанных температур. Это, с одной стороны, представляет интерес в рамках теории диффузии в интерметаллидах, а с другой — может позволить оценить энергетику диффузии атомов никеля.

Начнем с толщины  $l$ . Ее оценивали из анализа картин РД дегазированных образцов пленок гидрида, имеющих примерно одинаковую толщину и полученных синтезом при трех разных температурах. Образцы обозначим буквами В (синтез в течение 32 ч при 400°C, полученная толщина гидридной пленки 0.35 мкм), С (475°C, 2 ч, 0.55 мкм)

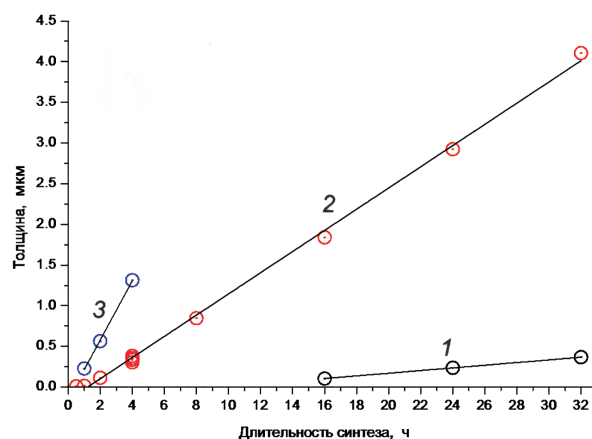


Рис. 1. Результаты синтеза пленок  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  при температурах 400 (1), 450 (2) и 475°C (3).

Таблица 1. Параметры синтеза пленок  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , оцененные из зависимости толщины получаемой пленки от длительности синтеза

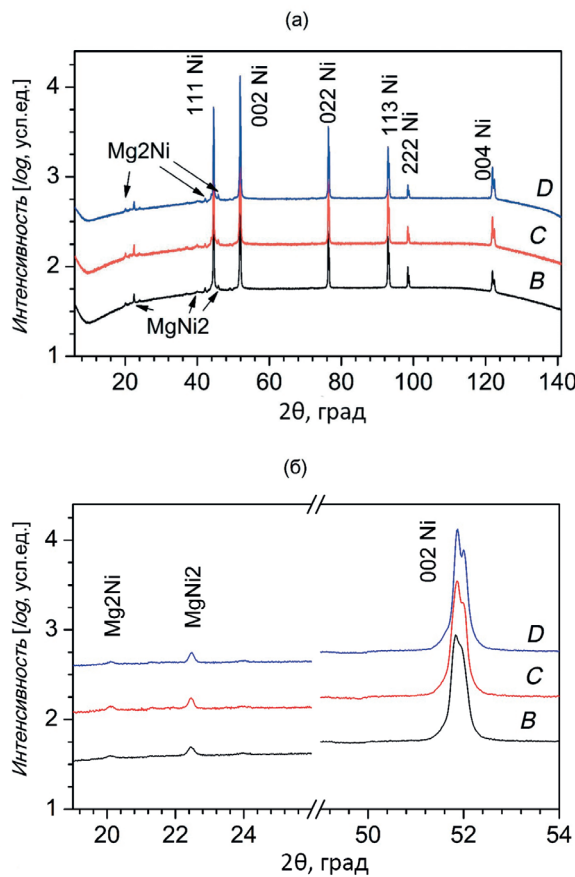
| $T$ , °C | Инкубационный период, ч | Скорость роста $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , мкм/ч | Плотность потока Ni сквозь подслой $\text{MgNi}_2$ , $1/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ |
|----------|-------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 400      | 9.6                     | 0.0164                                           | $6.3 \cdot 10^{12}$                                                                   |
| 450      | 1.2                     | 0.130                                            | $5 \cdot 10^{13}$                                                                     |
| 475      | 0.4                     | 0.364                                            | $1.4 \cdot 10^{14}$                                                                   |

и D (450°C, 4 ч, 0.30 мкм). На рис. 2а картины РД, измеренные от разных образцов, представлены в логарифмическом масштабе. РД-сигналы (интенсивности РД-рефлексов) от пленок очень сильно уступают интенсивностям рефлексов от никелевой подложки, поскольку пленки довольно тонкие.

На рис. 2б представлены фрагменты картин РД исследованных образцов. Видно, что для разных образцов рефлексы  $hkil = 0004$  с углом Брэгга  $2\theta = 22.49^\circ$  от подслоя интерметаллида  $\text{MgNi}_2$  по крайней мере сравнимы по величине друг с другом так же, как сравнимы друг с другом самые сильные рефлексы никеля (с индексами Миллера  $hkl = 002$  и углом Брэгга  $2\theta = 51.83^\circ$ ).

В табл. 2 приведены отношения величин максимальных интенсивностей самых сильных наблюдаемых рефлексов фазы  $\text{MgNi}_2$  пленки и Ni-подложки за вычетом фона, т.е. 0004  $\text{MgNi}_2$  и 002 Ni, для всех трех образцов. Видно, что отношения практически совпадают с точностью ~11%. Это позволяет считать, что толщины слоя  $\text{MgNi}_2$  очень близки (в пределах примерно  $\pm 11\%$ ) для всех трех использованных температур синтеза.





**Рис. 2.** Результаты рентгенофазового анализа: картины РД всего диапазона сканирования (а), фрагменты РД картин РД (б). Для лучшей визуализации картины РД разных образцов (В, С и D) сдвинуты вдоль вертикальной оси. Номера карт COD обнаруженных фаз указаны в (а). Теоретические позиции углов Брэгга наблюдаемых рефлексов кристаллических фаз пленки согласно указанным картам COD показаны разными символами. Указаны индексы Миллера *hkl* рефлексов Ni (пр. гр. *Fm3m* (225)) подложки и индексы Миллера–Браве *hkil* некоторых избранных наблюдаемых рефлексов кристаллических пленок Mg<sub>2</sub>Ni (пр. гр. *P622* (180)) и MgNi<sub>2</sub> (пр. гр. *P63/mmc* (194)).

**Таблица 2.** Отношения величин максимальных интенсивностей рефлексов 0004 MgNi<sub>2</sub> и 002 Ni (за вычетом вклада фона) и массовое содержание фазы MgNi<sub>2</sub> согласно результатам количественного анализа

|                                                                       | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> |
|-----------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|
| Отношение высот пиков рефлексов 0004 MgNi <sub>2</sub> и 002 Ni       | 0.0119   | 0.0123   | 0.0098   |
| Мас. % MgNi <sub>2</sub> согласно результатам количественного анализа | 3.03     | 4.01     | 2.731    |

Процедура выглядит корректной, поскольку эксперименты РД проводили в одинаковых условиях и на образцах примерно равных размеров. Поверх слоя MgNi<sub>2</sub> находятся пленки Mg<sub>2</sub>Ni, которые хоть и имеют разную толщину, но очень тонкие, что проявляется в заметно меньшей интенсивности рефлексов, относимых к Mg<sub>2</sub>Ni. Глубина проникновения медного излучения, с которой приходит РД-сигнал, ослабленный в  $e \approx 2.72$  раза по сравнению с интенсивностью рентгеновского пучка на входе в образец, для углов до  $2\theta = 50^\circ$ , где видны рефлексы пленки, составляют примерно: для чистого MgNi<sub>2</sub>  $\sim 7$  мкм, для Mg<sub>2</sub>Ni  $\sim 50$  мкм, т.е. поглощение слоем Mg<sub>2</sub>Ni влияет на картину РД, но не радикально и приемлемо для анализа состава.

Также в табл. 2 приведены оценки массового содержания пленки MgNi<sub>2</sub> (содержание фазы Mg<sub>2</sub>Ni пренебрежимо мало ( $\sim 0.01$  мас. %), остальное – Ni). Здесь разброс результатов по массовому содержанию MgNi<sub>2</sub> составляет  $\pm 20\%$ , т.е. можно полагать, что в пределах  $\pm 20\%$  толщины слоя MgNi<sub>2</sub> в образцах совпадают, что удовлетворительно согласуется с приблизительными оценками ( $\pm 11\%$ ), приведенными выше по соотношению самых сильных рефлексов MgNi<sub>2</sub> и Ni. Таким образом, оценки, проведенные разными методами анализа данных РД, показали, что для всех трех образцов примерно совпадает толщина / подслоя MgNi<sub>2</sub>. В [2] дана ее оценка –  $0.09$  мкм, т.е.  $0.9 \times 10^{-5}$  см, которая будет использоваться в дальнейших вычислениях (отметим, что при публикации в [2] допущена техническая опечатка и приведено значение  $0.9$  мкм).

Теперь обратимся к величине  $\Delta C$ . Здесь ситуация не так однозначна, поскольку можно опираться лишь на фазовые диаграммы. Из них следует, что концентрация элементов в интерметаллиде MgNi<sub>2</sub> не является константой (а именно  $33.3\%$  Mg), а покрывает некоторый диапазон концентраций. Например, для NbCo<sub>2</sub> согласно [8] этот диапазон может составлять  $\pm 3\%$  концентрации от  $33.3\%$  Co.

На рис. 3 приведен типичный вид фазовой диаграммы системы Ni–Mg. Видно, что некоторый диапазон концентраций в районе идеального состава  $33.3\%$  Mg (т.е.  $66.7\%$  Ni) имеет место, однако его величина обычно не указывается. На рис. 3 этот диапазон обозначен стрелками.

Именно этот диапазон концентраций отклонения от идеального состава и представляет интерес, поскольку в процессе роста гидрида Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> концентрации никеля по обеим сторонам ( $x = 0$  и  $x = 1$ , рис. 4) интерметаллида MgNi<sub>2</sub> соответствуют указанным границам на фазовой диаграмме. На основании анализа сценариев роста пленки гидрида Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, приведенного в [2] с учетом линейности увеличения толщины его слоя, местом

**Таблица 3.** Величины коэффициента диффузии никеля для разных температур

| $T$ , °C | $1/T$ , 1/K | $J$ , 1/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) | $D$ , $\text{см}^2/\text{с}$ | $\ln(D)$  |
|----------|-------------|------------------------------------------|------------------------------|-----------|
| 400      | 0.00149     | $6.3 \cdot 10^{12}$                      | $1.03091 \cdot 10^{13}$      | -29.90317 |
| 450      | 0.00138     | $5 \cdot 10^{13}$                        | $8.18182 \cdot 10^{13}$      | -27.83169 |
| 475      | 0.00134     | $1.4 \cdot 10^{14}$                      | $2.29091 \cdot 10^{12}$      | -26.80207 |

протекания реакции синтеза была однозначно определена граница  $\text{MgNi}_2$ – $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , обозначенная на рис. 4 прерывистой линией. На этой границе ( $x = l$ ) при взаимодействии  $\text{MgNi}_2$  с атомами магния образуется интерметаллид  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , который затем под воздействием водорода превращается в гидрид  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . Таким образом, граница  $x = l$  является местом контакта интерметаллидов  $\text{MgNi}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , что соответствует правой стрелке на рис. 3.

На границе  $x = 0$  соприкасаются Ni-фольга и интерметаллид  $\text{MgNi}_2$ , что соответствует левой стрелке на рис. 3.

Лишь в одной публикации [10] присутствуют значения концентрации никеля: от 67.3% при  $x = 0$  до 66.2% при  $x = l$  (рис. 4). Они определены для температур, существенно превышающих использованные в данном случае, однако других оценок в цитируемой литературе нет. Таким образом, в дальнейших вычислениях будем считать, что  $\Delta C = 1.1\%$ .

Опираясь на значения толщины  $l = 0.9 \cdot 10^{-5}$  см слоя  $\text{MgNi}_2$  и классическое выражение (1) для плотности потока, можно определить величины коэффициента диффузии  $D$  никеля для разных температур.

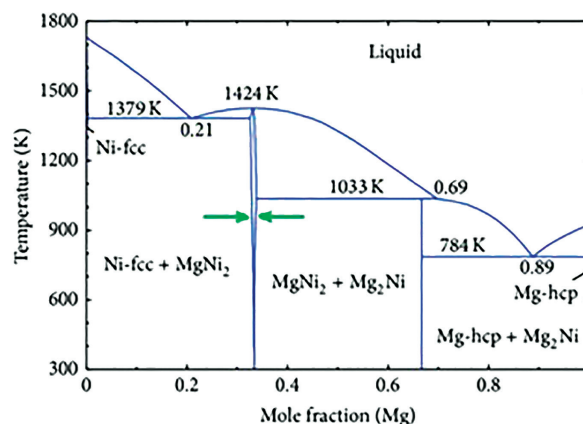
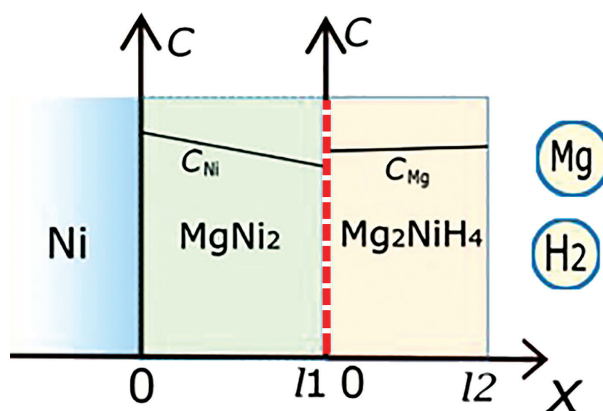
Результаты оценки коэффициента диффузии  $D$  никеля приведены в табл. 3.

Заметим, что порядок величины для коэффициента диффузии примерно соответствует приведенному в монографии [5] для похожих бинарных интерметаллидов. Но данных по исследуемому здесь материалу нет.

На рис. 5 приведены графики Аррениуса, построенные по этим данным.

Из графика получено выражение для коэффициента диффузии атомов никеля по интерметаллиду  $\text{MgNi}_2$ :  $D = 2.34 \exp(-20700) \times T^{-1} \text{см}^2/\text{с}$ .

Энергия активации диффузии – 172 кДж/моль. Ее большая величина соответствует диффузии крупных атомов по вакансионному механизму. Структура гексагональной фазы Лавеса  $\text{C36}$ , которой принадлежит интерметаллид  $\text{MgNi}_2$ , имеет подрешетку преобладающего элемента, т.е. никеля. На рис. 6 атомы никеля изображены черными


**Рис. 3.** Фазовая диаграмма Ni–Mg [9].

**Рис. 4.** Феноменологическая модель роста пленки  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ .

шариками. Видно, что они связаны в непрерывную цепь. Поэтому, если диффузия происходит по вакансионному механизму, возможен непрерывный диффузионный путь. Такой механизм рассматривается как наиболее вероятный для преобладающего компонента сплава (никеля в данном случае).

**Анализ инкубационного периода.** В рассматриваемом здесь случае инкубационный период – это время, в процессе которого рос слой интерметаллида  $\text{MgNi}_2$ , а рост гидрида  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  еще не начался. Это идеализация, поскольку присутствует некоторая неравномерность толщины растущих пленок. В столбце “инкубационный период” табл. 1 его величины определяют отсечкой графиков рис. 1 на оси времени.

Связь времени инкубации со скоростью роста пленки гидрида  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  неочевидна. Однако, как показано в [2], рост пленки гидрида лимитирован плотностью потока атомов никеля в зону реакции на границе  $\text{MgNi}_2$ – $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , т.е. в конечном счете

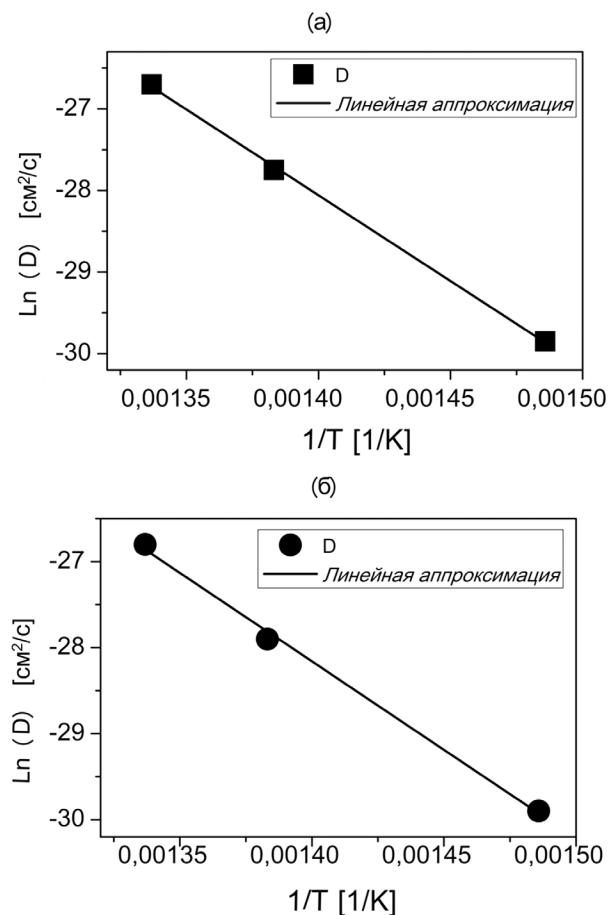


Рис. 5. Графики Аррениуса для коэффициента диффузии по лимитирующим потокам никеля (а) и временам инкубации (б).

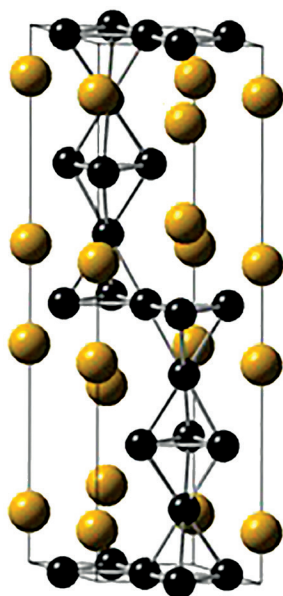


Рис. 6. Структура кристалла  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  [https://som.web.cmu.edu/structures/S034-MgNi2.html].

определяется коэффициентом диффузии никеля по интерметаллиду  $\text{MgNi}_2$ . А если и рост самой пленки интерметаллида также определяется им, эта связь может проявиться.

Параболический закон скорости роста при диффузионном лимитировании широко известен и неоднократно описан (например [5]. Одним из условий его применимости для рассматриваемой реакции синтеза является избыток атомов магния в зоне реакции, т.е. на границе  $\text{MgNi}_2$ —газовая фаза.

Используя выражение для линейного представления зависимости давления паров над чистым магнием от температуры [11]:

$$\ln(p[\text{торр}]) = -\frac{7550}{T} + 8.69, \quad (2)$$

в предположении, что давление насыщенных паров магния над  $\text{MgH}_2$  такое же из-за виртуального разложения гидроксида, получим, что поток атомов магния к исследуемой границе при температуре  $450^\circ\text{C}$  составляет  $5 \cdot 10^{19}$  атомов/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{c})$ . По аналогии оценим потоки реагентов при двух других температурах. Получены следующие значения: для  $400^\circ\text{C}$  —  $2.4 \cdot 10^{19}$ ,  $475^\circ\text{C}$  —  $7.38 \cdot 10^{19}$  атомов/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{c})$ .

Сравнивая полученные результаты с потоками никеля (табл. 1), заметим, что плотности потоков магния на порядки больше, поэтому на внешней поверхности  $\text{MgNi}_2$  — квазиравновесие с парами магния, причем практически с самого начала формирования слоя. Итак, заключаем: к границе  $\text{MgNi}_2$  газовая фаза магния поступает в избытке.

Тогда, если скорость роста толщины (см) пленки лимитируется диффузией атомов никеля по интерметаллиду с коэффициентом

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (3)$$

то выражение для толщины растущего слоя принимает вид

$$\frac{dl}{dt} = \frac{J \left[ \frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{c}} \right]}{C_{\text{Ni}} \left[ \frac{1}{\text{cm}^3} \right]}. \quad (4)$$

Здесь  $C_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{22} \text{ 1/cm}^3$  в  $\text{MgNi}_2$  (см. выше), а плотность потока определяется выражением (1). Интегрируя (4) по времени, получим

$$\frac{l^2}{2} C_{\text{Ni}} = D \cdot \Delta C \cdot t.$$

Отсюда время формирования слоя (или инкубационный период)



$$t = \frac{l^2 C_{\text{Ni}}}{2D\Delta C}. \quad (5)$$

По-прежнему считаем, что толщина  $0.9 \cdot 10^{-5}$  см и близка по величине для разных температур,

$$\frac{C_{\text{Ni}}}{\Delta C} = \frac{1}{0.011}.$$

Вычисляя, получим график Аррениуса (рис. 5б) для коэффициента диффузии никеля в пленке  $\text{MgNi}_2$ , но уже исходя из величин инкубационного периода на основе предположения о параболическом росте толщины интерметаллида  $\text{MgNi}_2$ . Видно, что он очень хорошо согласуется с полученным выше (рис. 5а).

Подчеркнем, что эта зависимость получена на основании данных РД, подтверждающих, что толщины подслоя  $\text{MgNi}_2$  примерно одинаковы после синтеза при всех трех температурах, и предположении о диффузионном лимитировании скорости роста этого подслоя диффузией атомов никеля, а следовательно, параболическом законе роста толщины. И если первое – это экспериментальный факт, то второе – только предположение. Однако близость параметров графиков Аррениуса (рис. 5) позволяет надеяться, что это предположение справедливо.

Совпадение настолько хорошее, что обращает внимание на два вопроса:

- в синтезе слоя  $\text{MgNi}_2$  в какой-то мере должна (или может) участвовать и диффузия атомов магния от границы  $\text{MgNi}_2$ –газовая фаза к границе интерметаллида с никелем. Однако представления о механизме транспорта компонента, имеющего меньшую концентрацию, не вполне сложились. Предполагается, что он происходит в виде атомов замещения в подрешетке преобладающего компонента, что определяет существенно меньшие плотности потоков [4]. То есть диффузия атомов магния может влиять довольно слабо;

- если величина  $= 1.1\%$  имеет хорошее обоснование для оценки плотности стационарного потока атомов никеля по  $\text{MgNi}_2$ , приведенное в предыдущем разделе, то для правой границы  $x = l$  (рис. 4) в ситуации роста слоя  $\text{MgNi}_2$  есть вопросы. Если концентрация никеля в интерметаллиде  $\text{MgNi}_2$  на этой границе соответствует равновесию  $\text{MgNi}_2$ – $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , то все справедливо. Однако это косвенно означает, что на всем протяжении времени инкубации, т.е. роста пленки  $\text{MgNi}_2$ , на ее границе с газовой фазой присутствуют зародыши  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , которые не превращаются в гидрид, а преобразуются в другой интерметаллид –  $\text{MgNi}_2$ . В соответствии с [12] энергетически это выгодно (на  $0.048$  эВ/атом).

Ответы на эти вопросы неочевидны, однако хорошее совпадение параметров диффузии никеля по интерметаллиду  $\text{MgNi}_2$ , полученных как по

скорости роста пленки  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , так и по времени инкубации, предполагает положительные ответы.

## ВЫВОДЫ

Измерения скорости синтеза  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  в зависимости от времени при температурах  $400$  и  $475^\circ\text{C}$  показали, что, как и при температуре  $450^\circ\text{C}$  [2], толщина слоя увеличивается линейно после прохождения некоторой инкубации, во время которой формируется подслоя интерметаллида  $\text{MgNi}_2$ . В соответствии с анализом, проведенным в [2], для этих температур справедлив и механизм синтеза, подразумевающий лимитирование скорости реакции синтеза  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  скоростью транспорта (плотностью потока) атомов никеля через слой интерметаллида  $\text{MgNi}_2$ .

Получены оценки скорости роста пленок  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  при температурах  $400$  и  $475^\circ\text{C}$ . Они равны  $0.0164$  и  $0.364$  мкм/ч соответственно.

С помощью метода РФА показано, что для всех трех температур толщина слоя интерметаллида  $\text{MgNi}_2$ , лежащего под слоем  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , примерно одинакова и на основании данных, опубликованных в [2], может быть принята равной  $0.09$  мкм.

Данные по скорости роста  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  позволили получить оценки параметров диффузии атомов никеля через слой интерметаллида  $\text{MgNi}_2$ :

$$D = 2.34 \exp(-20700)/T \text{ см}^2/\text{с}.$$

На основании данных по длительности инкубации и в предположении о параболическом законе роста толщины подслоя  $\text{MgNi}_2$  получены альтернативные оценки параметров диффузии атомов никеля через слой интерметаллида  $\text{MgNi}_2$ :  $D = 4.62 \exp(-21100) \times T^{-1}$ , что очень близко к оценке по скорости роста  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ .

Можно утверждать: рост пленки гидрида  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  лимитирован скоростью поставки (плотностью потока) никеля в зону реакции и в конечном счете определяется коэффициентом диффузии никеля по слою  $\text{MgNi}_2$ , кинетика роста самой пленки интерметаллида  $\text{MgNi}_2$  определяется этим же коэффициентом диффузии.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-12-00360, <https://rscf.ru/project/22-12-00360/>).

РД-измерения выполнены с использованием оборудования федерального Центра коллективного пользования “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) в рамках госзадания РАН (государственные задания РФ 0034-2019-0001). Разработка макетов выполнена по контракту с Росатомом № Н.4а.241.19.23.1014 от 18.01.2023 и подготовлена в счет работ для организации ИТЭР. Взгляды

и мнения, выраженные здесь, не обязательно отражают взгляды и мнения Организации ИТЭР.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yartys V.A., Lototsky M.V., Akiba E. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. P. 78099. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>
2. Baraban A.P., Chernov I.A., Dmitriev V.A. et al. // Thin Solid Films. 2022. V. 762. P. 139556. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139556>
3. Baraban A.P., Dobrotvorskii M.A., Elets D.I. et al. // Thin Solid Films. 2020. V. 709. P. 138217. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138217>
4. Mehrer H. // Mater. Trans. JIM. 1996. V. 37. P. 1259.
5. Mehrer H. Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-limited Processes, Springer Series in Solid-State Sciences. Diffus Solids. 2007. V. 155. P. 41. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-71488-0>
6. Merkys A., Vaitkus A., Grybauskas A. et al. // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54 (2). P. 672. <https://doi.org/10.1107/S1600576720016532>
7. Evard E.A., Gabis I.E., Voyt A.P. // J Alloys Compd. 2005. V. 404–406. P. 335.
8. Stein F., Leineweber A. // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 5321. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05509-2>
9. Wiegand M.J., Faraci K.L., Reed B.E. et al. // J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater. 2019. V. 107. P. 783.
10. Bagnoud P., Feschotte P. // Int. J. Mater. Res. 1978. V. 69. P. 114. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ijmr-1978-690209/html>
11. Smith J.F., Christian J.L. // Acta Metall. 1960. V. 8. P. 249.
12. Andersen D., Chen H., Pal S. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2023. V. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.216>

## АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА N-ГРАФЕН

© 2024 г. К. А. Бокай<sup>1,\*</sup>, О. Ю. Вилков<sup>1</sup>, Д. Ю. Усачев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: k.bokai@spbu.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Проведено исследование адсорбции и диссоциации молекулярного кислорода на поверхности эпитаксиальной системы N-графен/Au/Ni(111) с высоким кристаллическим качеством N-графена. Данная система сформирована таким образом, что азотные примеси в ней представлены исключительно графитовой и пиридиновой конфигурациями в равных концентрациях. При помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и расчетов в рамках теории функционала плотности определена взаимосвязь между химическим сдвигом N 1s основного уровня, наблюдаемым после адсорбции молекулярного кислорода, и атомным положением отдельных атомов кислорода после диссоциации молекул.

DOI: 10.31857/S0023476124010182, EDN: sizaqs

### ВВЕДЕНИЕ

Многие десятилетия ведутся работы по увеличению эффективности существующих и поиску новых катализаторов для реакции восстановления кислорода в электрохимических топливных элементах [1, 2]. На данный момент материалы на основе платины получили наибольшее распространение [3], однако их высокая стоимость заставляет искать альтернативные варианты. Например, большое внимание уделяется углеродным наноматериалам, в частности графену [2, 4]. Хотя в чистом виде графен химически инертен, его каталитическую активность можно повысить за счет легирования примесными атомами [5–7], среди которых особый интерес представляет азот [8–12].

Азотные центры, встраиваясь в графеновую матрицу, формируют различные конфигурации межатомных связей со своим окружением [13–15]. Эпитаксиальный N-графен, выращенный на никелевой подложке методом химического газозольного осаждения, характеризуется преимущественно графитовой и пиридиновой конфигурациями примесей [13, 16]. В графитовой форме азот непосредственно замещает атом углерода, не создавая дефект в решетке; при этом избыточный валентный электрон примеси вносит вклад в  $\pi$ -подсистему графена. Таким образом, данная конфигурация примесного центра приводит к допированию  $n$ -типа [17, 18] и значительно понижает энергетический барьер для диссоциации молекул кислорода

[19, 20]. В случае пиридиновой конфигурации атом азота связан лишь с двумя соседями, а два валентных электрона, не задействованных в формировании связей, образуют неподеленную пару, локализованную на примесном центре. Наличие углеродной вакансии по соседству с пиридиновым азотом проявляется в виде слабого эффекта допирования  $p$ -типа [18, 21] и также должно способствовать адсорбции и диссоциации молекулярного кислорода [12, 22].

Диссоциация молекул кислорода является первым этапом реакции восстановления и лежит в основе определения каталитической активности различных примесных центров. Теоретические исследования показывают, что графитовый азот понижает энергетический барьер диссоциации молекулярного кислорода эффективнее, чем пиридиновый [19, 23, 24]. Однако нет единого мнения касательно наиболее вероятных позиций адсорбции, которые занимают атомы кислорода после диссоциации молекул вблизи примесных центров [20, 23–25]. Кроме того, экспериментальные исследования, направленные на выявление наиболее активных центров реакции, также дают противоречивые результаты. Согласно одной части работ наиболее активными центрами выступают атомы углерода вблизи графитовых примесей [6, 25–30]. Другая часть исследований указывает на лидирующую роль атомов углерода по соседству с пиридиновым азотом [31–37]. Причина разногласий



может быть связана с обилием дефектов в изучаемых образцах и/или одновременным присутствием множества различных конфигураций азотных примесей. Влияние данных аспектов можно минимизировать выбором подходящей системы для исследований такого рода.

В настоящей работе адсорбция молекулярного кислорода изучается на поверхности N-графен/Au/Ni(111). Эпитаксиальный рост N-графена на поверхности Ni(111) обеспечивает получение графенового слоя высокого кристаллического качества [38]. Исследуемая система благодаря особенностям синтеза содержит лишь графитовые и пиридиновые азотные примеси, а их относительное количество можно варьировать при помощи прогрева образца в вакууме [13, 39].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

*Экспериментальная часть.* Подготовку образцов и измерения проводили в сверхвысоковакуумных камерах при базовом давлении  $2 \times 10^{-10}$  мбар. В качестве подложки для синтеза N-графена использовали пленку Ni(111) толщиной ~15 нм, сформированную на чистой поверхности монокристалла W(110). Толщину пленки и скорость осаждения контролировали с помощью кварцевых микровесов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Четкие рефлексy, упорядоченные в характерную гексагональную картину дифракции медленных электронов (ДМЭ), свидетельствовали о высоком кристаллическом качестве полученной пленки Ni(111).

Синтез N-графена на поверхности Ni(111)/W(110) проводили *in situ* методом химического газозофазного осаждения из молекул *s*-триазина ( $C_3N_3H_3$ ) (CAS#290–87–9, Sigma-Aldrich) [13, 39]. В ходе синтеза подложку нагревали до температуры 615°C, затем в вакуумную камеру поступал прекурсор с парциальным давлением  $1 \times 10^{-6}$  мбар. При таких условиях образец выдерживали ~25 мин, далее подача прекурсора прекращалась, и образец охлаждался. На поверхность свежеприготовленной системы N-графен/Ni(111) при комнатной температуре осаждалась пленка золота толщиной 3 Å в соответствии с показаниями кварцевых микровесов. Затем образец отжигали при 440°C в течение 4 мин, чтобы золото проникло (интеркалировалось) под слой N-графена. Для увеличения концентрации азота в графитовой конфигурации за счет пиридиновых центров применяли так называемую процедуру конверсии [13, 38, 39] – образец отжигали в вакууме при 565°C в течение 90 мин. При экспозиции образца в атмосфере молекулярного кислорода температура образца поддерживалась равной 200°C, а давление кислорода – на уровне  $1 \times 10^{-5}$  мбар. Время экспозиций составляло 30 мин. Как показал эксперимент, нагрев образца

позволяет значительно ускорить воздействие кислорода, не вызывая заметного травления образца или проникновения кислорода под слой N-графена. Для удаления адсорбированного кислорода образец отжигали в вакууме при 500°C в течение 30 мин. Контроль температуры осуществляли при помощи пирометра Keller Cella Temp PA 20 AF 2/C.

Синтез, измерения РФЭС и ДМЭ проведены на Российско-Германском канале центра синхротронного излучения BESSY II (г. Берлин, Германия). Спектры РФЭС измеряли с помощью анализатора энергии электронов Specs Phoibos 150. Представленные в работе спектры C 1s и N 1s остоных уровней измерены при энергии фотонов 510 эВ, а O 1s – при 630 эВ. Калибровку энергетического положения линий в спектрах РФЭС осуществляли по уровню золота Au 4f<sub>7/2</sub>, энергия связи которого принималась равной 84.0 эВ.

*Теоретические расчеты.* Расчеты в рамках теории функционала плотности (ТФП) проводили в приближении начального состояния без учета спиновой поляризации и спин-орбитального взаимодействия. Для описания обменно-корреляционного потенциала использовали приближение обобщенного градиента версии Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [40], реализованное в программном коде FPLO-18.00-52 [41]. При моделировании монослоя N-графена использовали суперячейку размером  $4\sqrt{3} \times 4$  и вакуумным промежутком 12 Å. Постоянная решетки графена была принята равной 2.4946 Å как соответствующая минимуму полной энергии структуры. Концентрация азота в ячейке составляла ~1.6 ат. %. Для разбиения зоны Бриллюэна использовали *k*-сетку размером  $4 \times 4 \times 1$ . Оптимальные атомные позиции подбирали в ходе минимизации сил, действующих на все атомы в ячейке, с точностью до  $1 \times 10^{-2}$  эВ/Å.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

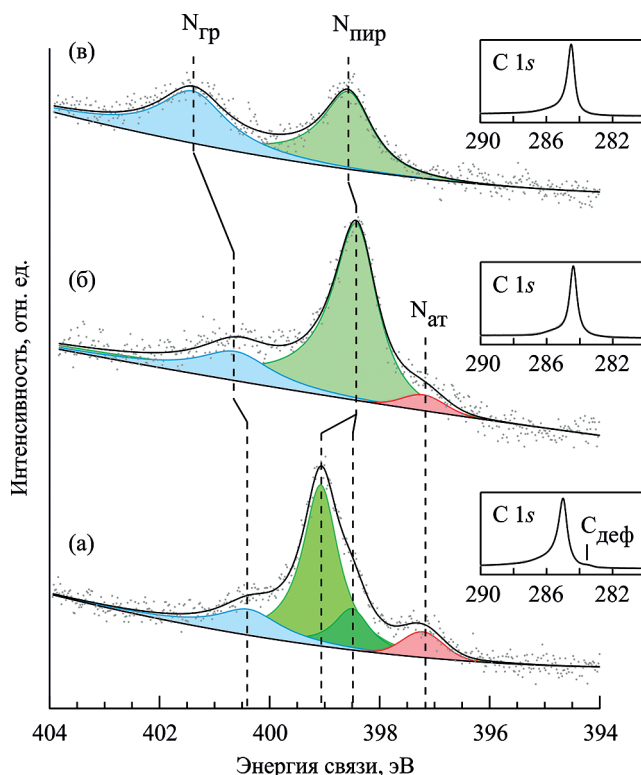
На каждом этапе подготовки системы N-графен/Au/Ni(111) методом РФЭС проводили элементный и химический анализ ее состава. На рис. 1 представлены данные об электронной структуре 1s остоных уровней азота и углерода. В свежеприготовленной системе N-графен/Ni(111) хорошо различимы четыре химических состояния азота, что видно из разложения спектра по компонентам на рис. 1а. Компонента  $N_{\text{гp}}$  с энергией связи 400.4 эВ соответствует атомам азота в графитовой форме [13, 42]. Перенос части электронной плотности избыточного валентного электрона азота в зону проводимости графена уменьшает экранирование ядерного потенциала, что обуславливает наибольшее значение энергии связи. Компонента  $N_{\text{ат}}$ , обладающая наименьшей энергией связи 397.2 эВ, относится к атомарному азоту вне графенового слоя, например к азоту, растворенному в никелевой

подложке [43]. Две оставшиеся компоненты при энергиях связи 399.1 и 398.5 эВ соответствуют атомам азота в пиридиновой форме [13, 42, 44]. Различие в энергии связи пиридиновых примесей можно объяснить их неэквивалентным окружением при наличии дефектов на поверхности Ni(111). Например, отсутствие атома Ni в одном из узлов решетки верхнего слоя приводит к понижению над такой вакансией энергии связи 1s-уровня в атоме азота [42]. Основная часть спектра C 1s хорошо описывается широким асимметричным пиком с энергией связи 285.0 эВ [13, 45]. В спектре также можно выделить слабоинтенсивную компоненту  $C_{\text{деф}}$  с энергией связи 283.5 эВ, соответствующую карбидам никеля [45, 46]. Относительная концентрация примесей азота в графене составляет ~1.3 ат. %.

Далее в пространство между N-графеном и никелем проведено внедрение (интеркаляция) золота, что позволяет наиболее эффективно ослабить взаимодействие между N-графеном и металлом и получить хорошую модель квазисвободного графенового слоя [39]. Основным идентификатором нарушения ковалентной связи графен–никель служит уменьшение энергии связи C 1s основного уровня на 0.6 эВ, наблюдаемое на рис. 1б. При этом заметно изменяется и компонентный состав N 1s-спектра. В результате интеркаляции буферного слоя золота теряется информация о неэквивалентности окружения атомов N-графена по отношению к никелю. Это приводит к тому, что два наблюдавшихся пика от пиридиновых атомов сливаются в один, смещенный в сторону меньших энергий связи до 398.4 эВ [42]. Компонента  $N_{\text{гр}}$ , напротив, смещается в область большей энергии до значения 400.6 эВ.

Чтобы сбалансировать количество пиридиновых и графитовых азотных примесей, был проведен продолжительный отжиг образца в вакууме [13]. В ходе данной процедуры атомы углерода, растворенные в подложке при синтезе, могут диффундировать к поверхности и встраиваться в вакансии вблизи пиридиновых атомов азота, приводя к образованию новых графитовых центров. Из соответствующих спектров, представленных на рис. 1в, установлено, что доля графитового азота в результате процедуры конверсии возросла до 45%, однако общее количество азотных примесей снизилось до 1.1 ат. %. Рост числа графитовых примесей также приводит к дальнейшему сдвигу энергетического положения пика  $N_{\text{гр}}$  до значения 401.3 эВ. При этом химическое состояние углеродных атомов практически не меняется.

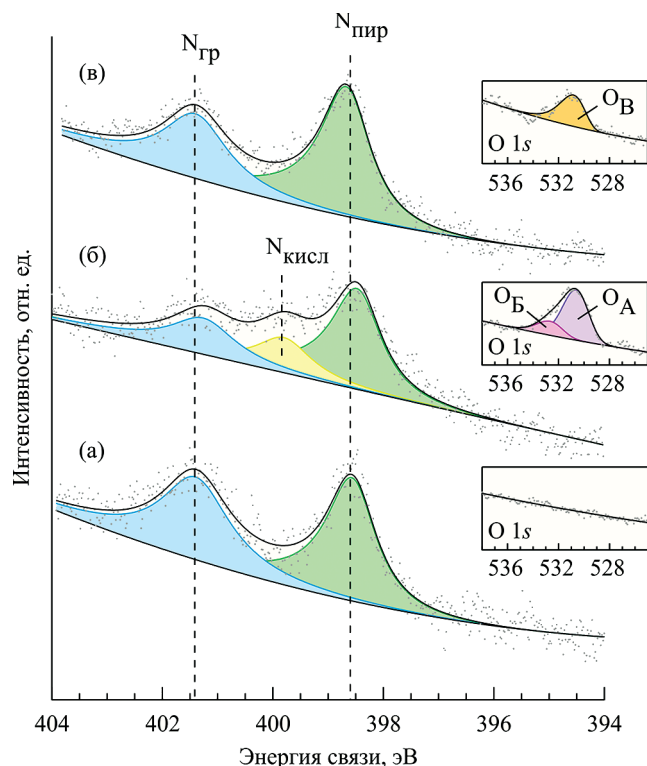
После экспозиции подготовленного образца в атмосфере чистого молекулярного кислорода изменения в химическом состоянии атомов ярко проявляются в спектрах N 1s основного уровня (рис. 2). В то время как интенсивность компоненты  $N_{\text{пир}}$  практически не изменяется, интенсивность пика  $N_{\text{гр}}$  перераспределяется в пользу новой



**Рис. 1.** Спектры РФЭС основного уровня N 1s для свежеприготовленного образца N-графен/Ni(111) (а), после интеркаляции золота (б) и после процедуры конверсии (в). На рисунке дополнительно представлены спектры основного уровня C 1s, соответствующие отдельным этапам эксперимента.

компоненты  $N_{\text{кисл}}$  с энергией связи 399.8 эВ. Аналогичные изменения спектрального состава наблюдались в [25], где адсорбция и диссоциация молекулярного кислорода изучались на основе системы N-графен/Ir(111), имеющей в изначальных спектрах значительный вклад (до 25%) пиррольного азота с энергетической позицией (400 эВ), близкой к положению новой компоненты. Полученные спектры ясно указывают, что атомы кислорода главным образом изменяют химическое окружение графитовых примесей азота. Это позволяет сделать вывод, что атомы азота в графитовой форме играют более значимую роль в диссоциации молекулярного кислорода, чем пиридиновые центры.

После воздействия кислорода появляется сигнал и в области O 1s основного уровня (вставка на рис. 2), который можно описать двумя компонентами при энергиях связи 530.6 эВ (пик  $O_A$ ) и 532.7 эВ (пик  $O_B$ ). В соответствии с результатами исследований системы N-графен/Ir(111) наиболее интенсивную компоненту  $O_A$  можно отнести к оксидным группам [25]. Отметим, что близость атомов кислорода к графитовому азоту приводит к существенному химическому сдвигу O 1s основного



**Рис. 2.** Спектры РФЭС основного уровня N 1s для образца N-графен/Au/Ni(111) после конверсии (а), после адсорбции молекулярного кислорода (б) и после отжига в вакууме (в). На рисунке дополнительно представлены спектры основного уровня O 1s, соответствующие отдельным этапам эксперимента.

уровня от его положения при адсорбции кислорода на чистый графен (531.1 эВ) [25, 47, 48]. Энергия второй компоненты указывает на присутствие карбонильных и эфирных групп, образование которых наблюдалось на дефектах в чистом графене [47, 49]. Отметим, что слабый вклад в компоненты  $O_A$  и  $O_B$  могут давать и другие кислородные группы. В литературе можно встретить множество вариантов компонентного разложения кислородных спектров и их описания. Например, компоненты с аналогичными энергиями связи описываются в работах, посвященных оксиду графена. В них пик  $O_A$ , как правило, относят к хинонам, а пик  $O_B$  — к атомам кислорода, образующим одинарные C—O-связи (в частности, гидроксильные и эпоксидные группы) [50–52]. Надежно идентифицировать кислород-углеродные группы обычно помогает наблюдение химических сдвигов в спектре C 1s со стороны больших энергий связи [53]. Однако в рассматриваемом случае однозначная идентификация соответствующих компонент невозможна из-за их малой интенсивности и близости к высокоинтенсивному асимметричному пику. Ввиду

малой надежности анализ соответствующих компонент в настоящей работе не проводили.

Последующий прогрев образца при температуре 500°C в вакууме приводит к десорбции кислорода вблизи примесных центров, что следует из спектра N 1s. Компонента  $N_{\text{кисл}}$  полностью пропадает, а пик  $N_{\text{гр}}$  восстанавливает свою интенсивность. Тем не менее прогрев не позволяет удалить весь кислород, и в спектре O 1s можно наблюдать пик  $O_B$  с энергией связи 530.8 эВ. Известно, что полная десорбция кислородных адсорбатов происходит и при более низких температурах [54, 55], поэтому оставшаяся кислородная компонента наиболее вероятно указывает на наличие некоторых термически устойчивых соединений. Например, остаточные атомы кислорода могут оказаться под графеном в области никелевых вакансий в результате хемосорбции либо в составе связанных с никелем OH-групп [56]. Обеим конфигурациям соответствует спектральный сигнал в области от 530.8 до 531.2 эВ [57]. В рассматриваемой системе доступ кислорода к никелю возможен на дефектных участках образца, не покрытых графеном. Такое поведение наблюдалось и ранее при работе со схожей системой графен/Co [58, 59]. О наличии таких участков свидетельствует пик  $S_{\text{деф}}$ , присутствующий в спектре C 1s свежеприготовленного образца (рис. 1а). Также отметим, что общее количество азотных примесей после цикла адсорбции/десорбции кислорода незначительно снизилось и составило ~1.0 ат. %.

Остановимся подробнее на природе спектральной компоненты  $N_{\text{кисл}}$ , обусловленной наличием на поверхности N-графена адсорбированного атомарного кислорода. На рис. 3 представлены результаты расчетов в рамках ТФП и химические сдвиги N 1s основного уровня, определенные для наиболее вероятных позиций адсорбции. Поскольку данные РФЭС указывают на то, что именно графитовые примеси способствуют адсорбции кислорода в наибольшей степени, ограничились исключительно их рассмотрением. Кроме того, согласно опубликованным теоретическим работам наиболее вероятными равновесными положениями атомов кислорода после адсорбции и диссоциации молекул являются позиции, представленные на рис. 3а [19, 20, 23, 24] и 3б [23, 25]. Значения химических сдвигов относительно расчетного положения пика  $N_{\text{гр}}$  для ячейки без кислорода обозначены пунктирными линиями на рис. 3в. Величина химического сдвига в случае структуры (а) составила 3.14 эВ, а в случае структуры (б) — 0.98 эВ, тогда как значение, определенное из разложения экспериментального спектра на компоненты, составляет ~1.45 эВ. Несмотря на то что ни одна из структур не дает идеального согласия и экспериментально наблюдаемый пик попадает между двумя расчетными, его положение все же значительно ближе к энергии связи, соответствующей структуре (б). Отметим, что позиции



атомов кислорода достаточно мало различаются в двух моделях, и можно ожидать сильного влияния на равновесное положение атомов со стороны подложки, не учтенной в расчете. Вероятно, в реальной системе атомы кислорода оказываются в некоторых промежуточных позициях, близких к структуре (б), но с небольшим смещением в сторону структуры (а), приводящим к промежуточному химическому сдвигу остоного уровня N 1s, наблюдающемуся в эксперименте.

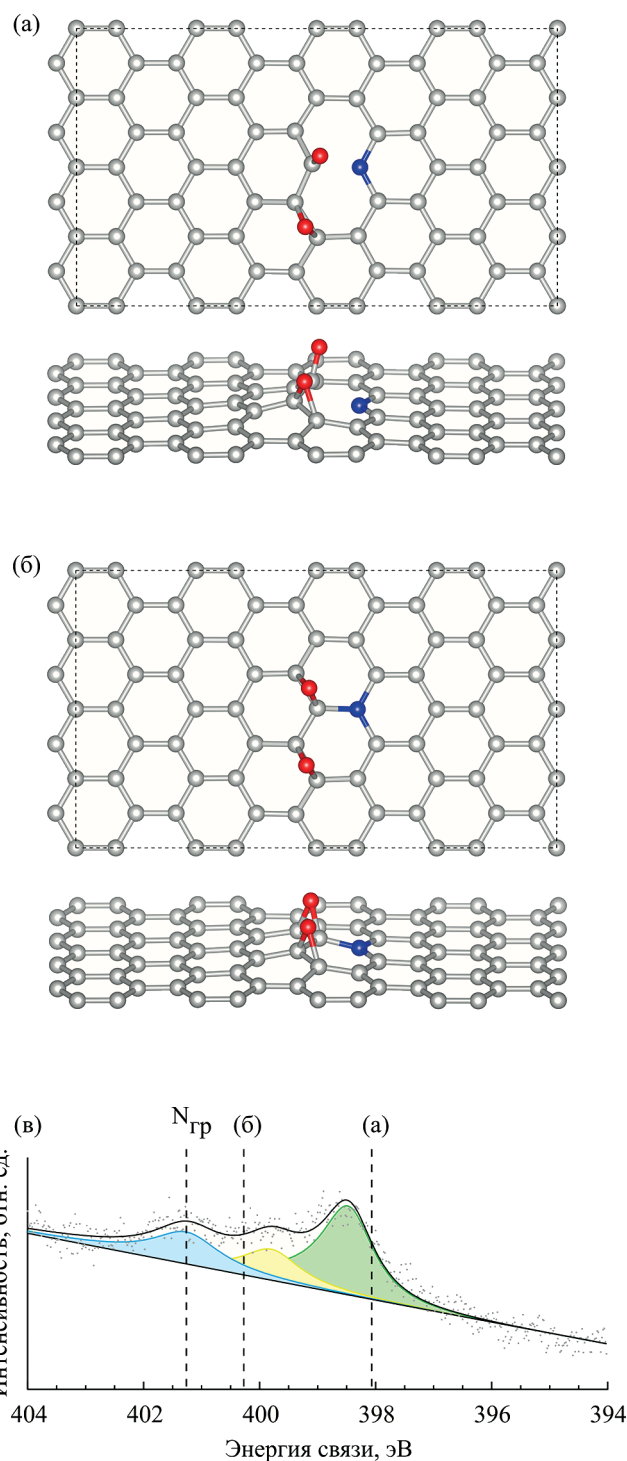
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбция и диссоциация молекулярного кислорода — ключевые процессы в реакциях восстановления на электродах электрохимических источников тока — рассмотрены вблизи примесных центров легированного азотом графена. Исследована эпитаксиальная структура N-графен/Au/Ni(111) с высоким кристаллическим качеством графенового слоя, содержащего примеси азота исключительно в графитовой и пиридиновой конфигурациях. При помощи РФЭС обнаружено, что при экспозиции N-графена в молекулярном кислороде значительные изменения химического состава происходят только вблизи графитовых примесных центров и именно данный тип примесей оказывается более предпочтительным центром адсорбции и диссоциации по сравнению с пиридиновым окружением. Анализ химических сдвигов N 1s остоного уровня в соответствии с расчетами в рамках ТФП позволил определить наиболее вероятные адсорбционные позиции атомов кислорода в области графитового примесного центра.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 94031444), а также Берлинского центра Гельмгольца по изучению материалов и энергетики в рамках двусторонней программы Российско-Германской лаборатории.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shao M., Chang Q., Dodelet J.-P. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 3594.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>
2. Tian X., Lu X.F., Xia B.Y. et al. // Joule. 2020. V. 4. P. 45.  
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.014>
3. Wu D., Shen X., Pan Y. et al. // ChemNanoMat. 2020. V. 6. P. 32.  
<https://doi.org/10.1002/cnma.201900319>
4. Ma R., Lin G., Zhou Y. et al. // npj Comput. Mater. 2019. V. 5. P. 78.  
<https://doi.org/10.1038/s41524-019-0210-3>
5. Duan J., Chen S., Jaroniec M. et al. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 5207.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00991>



**Рис. 3.** Оптимизированные ячейки N-графена с графитовым азотом и двумя адсорбированными атомами кислорода. Атомы углерода представлены серым цветом, азота — синим, кислорода — красным. Элементарные ячейки обведены пунктиром — (а, б). Спектр остоного уровня N 1s системы N-графен/Au/Ni(111) после адсорбции молекулярного кислорода, где пунктирными линиями обозначены рассчитанные химические сдвиги (в).

6. Yang H.B., Miao J., Hung S.-F. et al. // *Sci. Adv.* 2016. V. 2. P. e1501122.  
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1501122>
7. Doronin S.V., Volykhov A.A., Inozemtseva A.I. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 6038.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09668>
8. Zhang L., Xia Z. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 11170.  
<https://doi.org/10.1021/jp201991j>
9. Zhang Y., Ge J., Wang L. et al. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 2771.  
<https://doi.org/10.1038/srep02771>
10. Vazquez-Arenas J., Galano A., Lee D.U. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 976.  
<https://doi.org/10.1039/C5TA06653K>
11. Ganyecz Á., Kállay M. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 8551.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11340>
12. Skorupska M., Ilnicka A., Lukaszewicz J.P. // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 23970.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-03403-8>
13. Usachov D. Yu., Vilkov O. Yu., Grüneis A. et al. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 5401.  
DOI:10.1021/nl2031037
14. Li X.-F., Lian K.-Y., Liu L. et al. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 23495.  
<https://doi.org/10.1038/srep23495>
15. Li B., Zhang S., Cui C. et al. // *Energy Fuels.* 2023. V. 37. P. 902.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03517>
16. Deokar G., Jin J., Schwingenschlögl U. et al. // *npj 2D Mater. Appl.* 2022. V. 6. P. 14.  
<https://doi.org/10.1038/s41699-022-00287-8>
17. Casolo S., Martinazzo R., Tantardini G.F. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 3250.  
<https://doi.org/10.1021/jp109741s>
18. Schiros T., Nordlund D., Pálová L. et al. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 4025.  
<https://doi.org/10.1021/nl301409h>
19. Ni S., Lia Z., Yang J. // *Nanoscale.* 2012. V. 4. P. 1184.  
<https://doi.org/10.1039/C1NR11086A>
20. Yan H.J., Xu B., Shi S.Q. et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 104316.  
<https://doi.org/10.1063/1.4766919>
21. Jalili S., Vaziri R. // *Mol. Phys.* 2011. V. 109. P. 687.  
<https://doi.org/10.1080/00268976.2010.547523>
22. Lv Q., Wang N., Si W. et al. // *Appl. Catal. B Environ.* 2020. V. 261. P. 118234.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118234>
23. Srivastava D., Susi T., Borghei M. et al. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 15225.  
<https://doi.org/10.1039/c3ra47784c>
24. Yang M., Wang L., Li M. et al. // *AIP Adv.* 2015. V. 5. P. 067136.  
<https://doi.org/10.1063/1.4922841>
25. Scardamaglia M., Susi T., Struzzi C. et al. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 7960.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-08651-1>
26. Niwa H., Horiba K., Harada Y. et al. // *J. Power Sources.* 2009. V. 187. P. 93.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.064>
27. Lai L., Potts J.R., Zhan D. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 7936.  
<https://doi.org/10.1039/C2EE21802J>
28. Zhang C., Hao R., Liao H. et al. // *Nano Energy.* 2013. V. 2. P. 88.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.07.021>
29. Wang N., Lu B., Li L. et al. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 6827.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00338>
30. Haque E., Zavabeti A., Uddin N. et al. // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 1384.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03354>
31. Kundu S., Nagaiah T.C., Xia W. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 14302.  
<https://doi.org/10.1021/jp811320d>
32. Rao C.V., Cabrera C.R., Ishikawa Y. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. P. 2622.  
<https://doi.org/10.1021/jz100971v>
33. Xing T., Zheng Y., Li L.H. et al. // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 6856.  
<https://doi.org/10.1021/nn501506p>
34. Guo D., Shibuya R., Akiba C. et al. // *Science.* 2016. V. 351. P. 361.  
<https://doi.org/10.1126/science.aad0832>
35. Li L., Dai P., Gu X. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 789.  
<https://doi.org/10.1039/C6TA08016B>
36. Wang T., Chen Z.-X., Chen Y.-G. et al. // *ACS Energy Lett.* 2018. V. 3. P. 986.  
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b00258>
37. Jain D., Zhang Q., Hightower J. et al. // *Chem-CatChem.* 2019. V. 11. P. 5945.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201901883>
38. Usachov D. Yu., Fedorov A.V., Vilkov O. Yu. et al. // *Phys. Solid State.* 2013. V. 55. P. 1325.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783413060310>
39. Usachov D. Yu., Fedorov A., Vilkov O. Yu. et al. // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 4982.  
<https://doi.org/10.1021/nl501389h>
40. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
41. Koepf K., Eschrig H. // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1743.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1743>
42. Vilkov O. Yu., Tarasov A.V., Bokai K.A. et al. // *Carbon.* 2021. V. 183. P. 711.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.038>

43. Zhao W., Höfert O., Gotterbarm K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 5062.  
<https://doi.org/10.1021/jp209927m>
44. Koch R.J., Weser M., Zhao W. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 075401.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075401>
45. Grüneis A., Kummer K., Vyalikh D.V. // New J. Phys. 2009. V. 11. P. 073050.  
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/7/073050>
46. Wie M., Fu Q., Yang Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 13590.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01395>
47. Vinogradov N.A., Schulte K., Ng M.L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 9568.  
<https://doi.org/10.1021/jp111962k>
48. Larciprete R., Lacovig P., Gardonio S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 9900.  
<https://doi.org/10.1021/jp2098153>
49. Jordan J.L., Kovac C.A., Morar J.F. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 1369.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.1369>
50. Arrigo R., Hävecker M., Wrabetz S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 9616.  
<https://doi.org/10.1021/ja910169v>
51. Fan X., Yu C., Yang J. et al. // Carbon. 2014. V. 70. P. 130.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.081>
52. Díez N., Śliwak A., Gryglewicz S. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 81831.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA14461B>
53. Kapitanova O.O., Kataev E.Y., Usachov D. Yu. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 27915.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07840>
54. Hossain M., Johns J., Bevan K. et al. // Nature Chem. 2012. V. 4. P. 305.  
<https://doi.org/10.1038/nchem.1269>
55. Dai Y., Ni S., Li Z. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 405301.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/40/405301>
56. Payne B.P., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena. 2009. V. 175. P. 55.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.07.006>
57. Payne B.P., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena. 2012. V. 185. P. 159.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2012.06.008>
58. Shevelev V.O., Bokai K.A., Makarova A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 17103.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04830>
59. Bokai K.A., Shevelev V.O., Marchenko D. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 565. P. 150476.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150476>



## ПЛОТНОСТЬ НЕЗАПОЛНЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ СВЕРХТОНКИХ СЛОЕВ ДИБРОМО-БИАНТРАЦЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОСЛОЙНО ВЫРАЩЕННОГО ZnO

© 2024 г. А. С. Комолов<sup>1,\*</sup>, Э. Ф. Лазнева<sup>1</sup>, В. С. Соболев<sup>1</sup>, С. А. Пшеничнюк<sup>2</sup>,  
Н. Л. Асфандиаров<sup>2</sup>, Е. В. Жижин<sup>1</sup>, Д. А. Пудиков<sup>1</sup>, Е. А. Дубов<sup>1</sup>, И. А. Пронин<sup>3</sup>,  
Ф. Дж. Акбарова<sup>4</sup>, У. Б. Шаропов<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение Уфимского федерального  
исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

<sup>3</sup>Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

<sup>4</sup>Физико-технический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан

<sup>5</sup>Национальный научно-исследовательский институт возобновляемых источников энергии при Минэнерго РУз,  
Ташкент, Узбекистан

\*E-mail: a.komolov@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 30.06.2023 г.

Приведены результаты исследования топографии поверхности и плотности незаполненных электронных состояний при термическом осаждении сверхтонких пленок дибром-биантрацена на поверхность ZnO. Измерения электронных характеристик незаполненных электронных состояний в процессе роста пленок дибром-биантрацена до толщины 10 нм проводили методом спектроскопии полного тока с использованием тестирующего электронного пучка. Анализ экспериментальных зависимостей проводили с использованием теоретического расчета энергий орбиталей молекул дибром-биантрацена методом теории функционала плотности.

DOI: 10.31857/S0023476124010197, EDN: sgibkq

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение электронных свойств структур на основе сопряженных органических молекул, осажденных на поверхность неорганических полупроводников, представляет значительный интерес в плане применения результатов этих исследований в разработке устройств органической электроники [1–5]. Органические полупроводники на основе молекул антрацена могут быть использованы в качестве активных слоев в макетах органических полевых транзисторов, светоизлучающих органических устройств [5–7]. В целях оптимизации характеристик органических электронных устройств целесообразно контролировать электронную систему органического слоя, что можно обеспечить путем переноса электронного заряда на границе органического материала и твердотельной поверхности [8–10] или путем введения электроактивных заместителей в органическую молекулу [11, 12].

В качестве подложки для органического слоя интерес представляют материалы на основе бинарных полупроводников, например ZnO. Одним из удобных методов синтеза слоев ZnO является метод молекулярного напыления (МН) [13]. С его помощью могут быть сформированы сплошные ZnO покрытия исходной кремниевой подложки толщиной от единиц до сотен нанометров.

При исследованиях электронных свойств полупроводниковых органических пленок интерес представляет расположение энергетических состояний в валентной зоне и в зоне проводимости этих материалов, плотности незаполненных электронных состояний (DOUS). Среди экспериментальных подходов к изучению DOUS органических полупроводников следует упомянуть спектроскопию резонансного захвата электронов [7, 14, 15], направленную на исследования органических молекул в газовой фазе, и метод спектроскопии полного

тока (СПТ), позволяющий проводить исследования сверхтонких органических покрытий на поверхности твердого тела [12, 16, 17]. При использовании этих экспериментальных методик и теоретических расчетов методом теории функционала плотности (DFT) было показано достаточно хорошее соответствие между максимумами DOUS ряда полупроводниковых органических материалов и энергиями вакантных орбиталей молекул в составе этого материала [15, 18]. Стабильность молекулярных структур на основе замещенных антраценов и нафталинов при воздействии пучка низкоэнергетических электронов была продемонстрирована при исследованиях методом спектроскопии резонансного захвата [7]. В данной статье приведены результаты исследования методом СПТ электронных состояний зоны проводимости сверхтонких пленок дибромо-биантрацена (DBBA) (рис. 1) на поверхности ZnO, выращенных послойно методом МН. Приведены результаты по установлению основных максимумов DOUS исследованных пленок в диапазоне от 5 до 20 эВ выше уровня Ферми  $E_F$  с использованием СПТ и теоретических расчетов методом DFT. Приведены результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) топографии поверхности исследованных пленок DBBA.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для термического вакуумного осаждения пленок использовали коммерческий DBBA (Sigma-Aldrich). Дегазацию реактива проводили путем его выдерживания *in situ* в течение нескольких часов в вакуумной камере при базовом давлении  $10^{-6}$  Па и температуре 100°C. В качестве подложки для нанесения органических материалов использовали поверхность полупроводника ZnO, приготовленную методом МН на поверхность кремниевой пластины ( $\text{SiO}_2$ ) *n*-Si. Поверхность кремния была предварительно очищена в 10%-ном растворе HF и смеси  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Синтез ZnO проводили путем поочередной экспозиции подложки к потоку диэтилцинка  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и деионизированной воды в газовой фазе. Температуру во время синтеза поддерживали в области 200–250°C. Топографию поверхности исследованных пленок DBBA толщиной 10–20 нм изучали методом АСМ в полуконтактной моде на микроскопе Ntegra Spectra (NT-MDT Spectrum Instruments).

При проведении экспериментов методом СПТ [16, 19] падающий пучок электронов с площадью поперечного сечения 0.2–0.4 мм<sup>2</sup> и энергией, которую варьировали в диапазоне от 0 до 25 эВ, тестировали электронные характеристики исследуемой поверхности. СПТ-измерения проводили непосредственно в процессе термического осаждения органического покрытия толщиной до 8 нм. Скорость осаждения составляла ~0.1 нм/мин. Во время

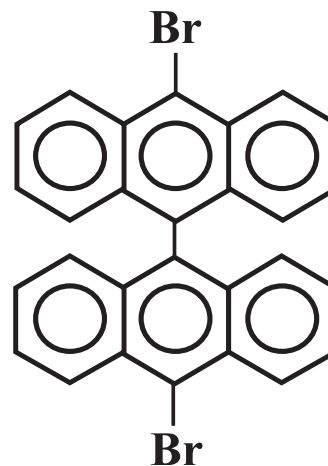


Рис. 1. Структурная формула молекул дибромо-биантрацена (10,10-dibromo-9,9-bianthracene, DBBA).

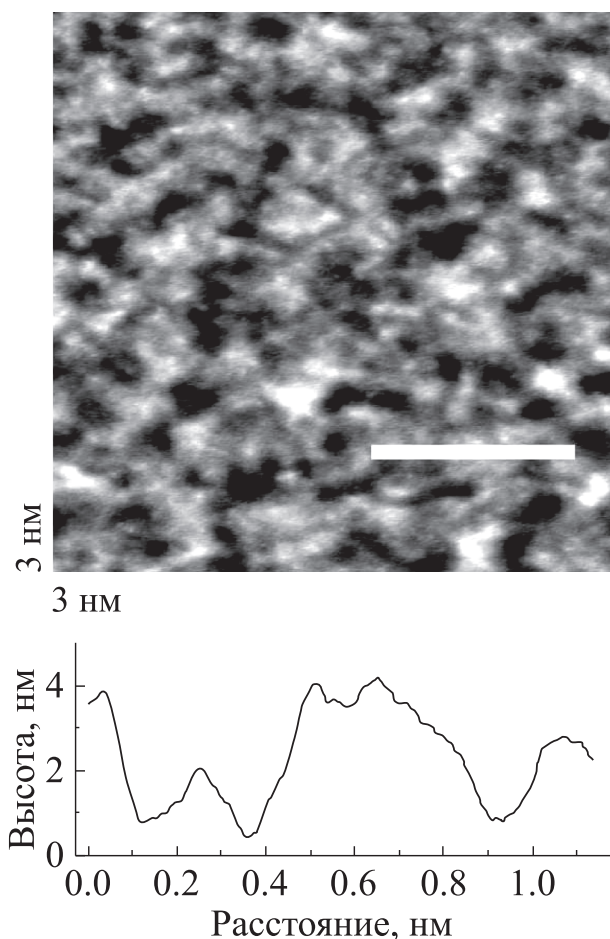
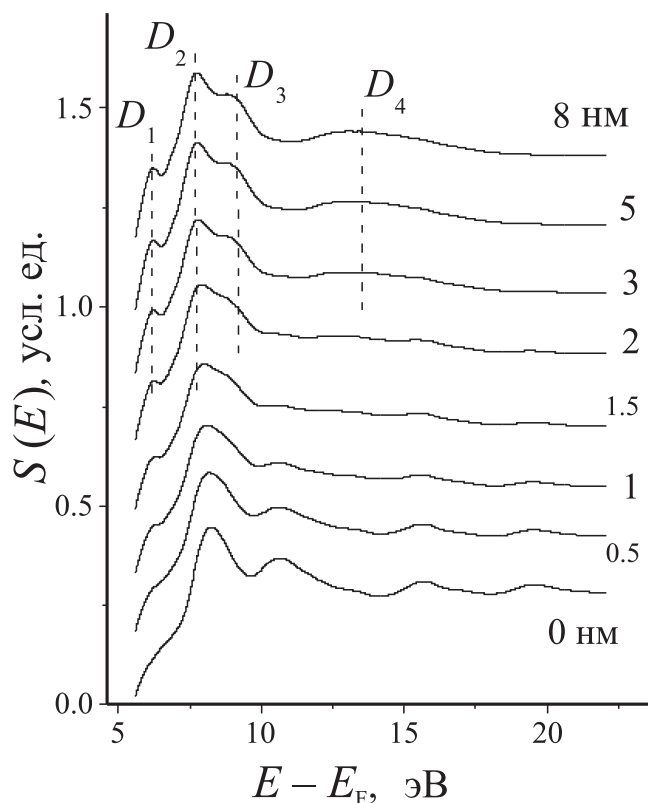


Рис. 2. АСМ-изображение участка поверхности  $3 \times 3$  мкм<sup>2</sup> пленки DBBA на поверхности ZnO, полученной методом МН. Градации серого цвета от черного до белого соответствуют перепаду высот от 0 до 10 нм. Профиль участка поверхности на отрезке, отмеченном белым горизонтальным баром, показан снизу.



**Рис. 3.** ТССПТ в процессе осаждения покрытия пленки DBBA на поверхности ZnO, полученной методом МН. Около каждой кривой указана соответствующая толщина органического слоя. Вертикальные пунктирные линии проведены в области максимумов  $D_1$ – $D_4$ .

осаждения пленок допускали повышение давления в вакуумной камере на порядок от базового давления ( $10^{-6}$  Па). Пучок падающих электронов создает ток через образец, с помощью СПТ регистрировали производную по энергии от проходящего тока  $S(E)$  как функцию энергии падающих электронов [19, 20]. Зависимость  $S(E)$  – тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ) – определяли энергетическим расположением максимумов плотности незаполненных электронных состояний DOUS исследуемой поверхности [16, 21, 22].

Теоретический анализ DOUS исследованных пленок проводили с применением программы Gaussian [23] путем расчетов методом DFT с помощью гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G(d).  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -характер DOUS максимумов устанавливали на основе полученного из расчета пространственного распределения вакантных орбиталей. Рассчитанные значения энергий вакантных орбиталей (VOE) корректировали с помощью процедуры масштабирования. Эмпирические выражения для масштабирования были подобраны на основе анализа серии экспериментальных

и расчетных данных о незаполненных электронных состояниях материалов на основе малых сопряженных органических молекул [18, 24, 25]. Выражения для вычисления скорректированных значений энергий орбиталей (SVOE) различались для орбиталей  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -типа. В случае молекулярных  $\pi^*$ -орбиталей применяли выражение  $SVOE = (VOE + 1.14)/1.24$ , а в случае  $\sigma^*$ -орбиталей – выражение  $SVOE = (VOE + 0.97)/0.79$  [24, 25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

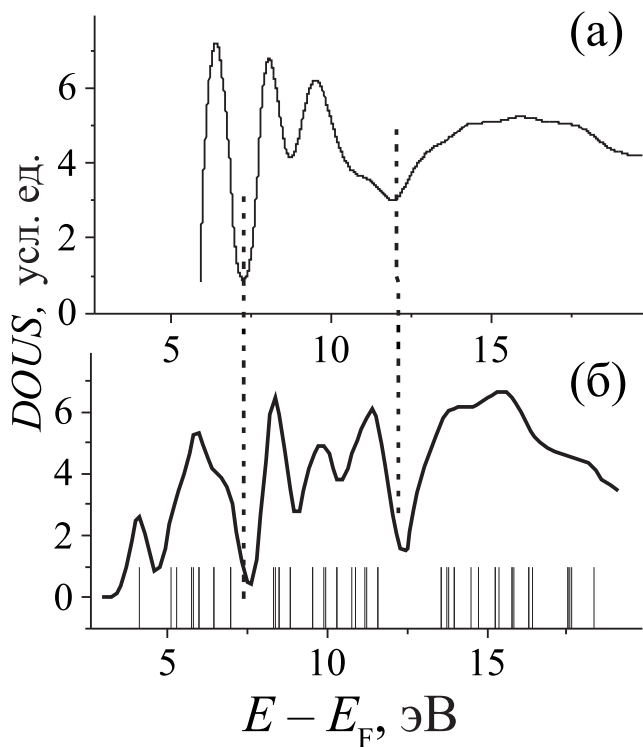
АСМ-изображение поверхности исследованных пленок DBBA на ZnO-подложке, полученной методом МН, представлено на рис. 2. Пленки DBBA формируют практически сплошное покрытие поверхности подложки на достаточное протяженных участках размером  $3 \times 3$  мкм и более. Шероховатость поверхности на таких участках не превышает 4 нм. Размеры областей, выступающих над средним значением высоты, составляют 100–400 нм в плоскости поверхности пленки. Обнаруженная топография поверхности пленки DBBA отличается от топографии, характерной для поверхности ZnO, полученной методом МН, которая представляет собой зернистую структуру с зернами размером 50–100 нм в плоскости поверхности и высотой до 5 нм. Установление степени заполнения поверхности подложки нанесенным на подложку слоем DBBA дает возможность проводить анализ изменения интенсивности максимумов ТССПТ, предполагая экспоненциальный рост интенсивности максимумов осаждаемого слоя и экспоненциальное затухание сигнала подложки [20]. Формирование сплошного органического покрытия на поверхности окисленного кремния, германия и ZnO, полученного методом МН, наблюдали ранее в случае нескольких видов сопряженных органических молекул, например олигомеров тиюфен-фенилен соолигомеров, замещенных периленов [12, 27]. При термическом осаждении таких пленок скорость увеличения толщины составляла  $\sim 1$  нм/мин. В случае физической адсорбции молекул на поверхность подложки именно вид органической молекулы и способность молекулярного вещества к кристаллизации определяют шероховатость и пористость органического покрытия [4, 26].

Серия зависимостей ТССПТ, экспериментально измеренная в процессе осаждения пленок DBBA на поверхность ZnO, полученной методом МН, представлена на рис. 3. Формирование максимума ТССПТ при определенном значении энергии соответствует повышению интенсивности входа падающих электронов в исследуемую поверхность, что обусловлено повышением плотности разрешенных электронных состояний при данном значении энергии. ТССПТ, соответствующая



нулевой толщине органического покрытия, исходит от поверхности подложки ZnO, полученной методом МН. ТССПТ исследованной подложки демонстрирует несколько отчетливых максимумов, в том числе при энергиях 8.0, 11.0 и 16.0 эВ. В процессе увеличения толщины органического слоя ТССПТ подложки затухала, и одновременно нарастала интенсивность новой ТССПТ. При толщине пленки DBBA 8 нм сформировалась стабильная ТССПТ вновь сформированной поверхности с характерными максимумами  $D_1$ – $D_4$ , расположенными при энергиях 7.0, 7.5, 9.0 и 13.5 эВ соответственно (рис. 3). Следует отметить, что максимумы  $D_1$ – $D_4$  начали появляться на ТССПТ и при меньшей толщине органического слоя, после достижения пленки толщины 2 нм. При увеличении толщины DBBA покрытия более 8 нм ТССПТ практически не изменялась, а при толщине более 10 нм продолжение осаждения приводило к искажениям ТССПТ вследствие зарядки поверхности под действием падающего электронного пучка.

На основе экспериментальных зависимостей ТССПТ пленок DBBA (рис. 3) были построены зависимости DOUS этих исследованных образцов (рис. 4а). Структура максимумов DOUS может быть построена в виде производной зависимости  $S(E)$  с обратным знаком:  $-dS(E)/dE$ , как обсуждалось ранее в ряде работ [16, 21, 28]. Таким образом, DOUS пленок DBBA в энергетическом диапазоне от 5 до 20 эВ выше  $E_F$  представлена серией максимумов (рис. 4а). Причем при энергиях менее 7.5 эВ наблюдается один максимум, в диапазоне от 7.5 до 12.5 эВ – три максимума, а при энергиях выше 12.5 эВ наблюдается широкий максимум, который, вероятно, состоит из нескольких компонент. Форму максимума в области энергий выше 12.5 эВ следует связывать с тем, что при увеличении энергии падающего электрона происходит размытие экспериментально наблюдаемых максимумов DOUS. Для анализа экспериментальных зависимостей DOUS провели расчет энергий орбиталей исследованных молекул DBBA методом DFT на уровне B3LYP/6-31G(d), последующую корректировку рассчитанных значений [24, 25] на основе закономерностей, рассмотренных выше, а также учет энергии поляризации среды в конденсированном состоянии [29]. В результате операции свертки рассчитанных энергий орбиталей (рис. 4б, линейчатый спектр) с функцией Гаусса построена теоретическая зависимость DOUS пленок DBBA (рис. 4б). С целью наиболее наглядного сопоставления теоретической и экспериментальных DOUS для области энергий ниже 12.5 эВ выбрана функция Гаусса с параметром полной ширины на половине высоты (full width at half maximum, FWHM) 0.7 эВ. Для больших значений энергии использовали FWHM, равную 1.5 эВ. При сравнении теоретических и экспериментальных



**Рис. 4.** DOUS пленок DBBA на основе результатов СПТ-экспериментов (а) и на основе результатов расчетов с использованием методов DFT (б). Расчеты проводили методом DFT на уровне B3LYP/6-31G(d) и использовали последующую корректировку по формулам SVOE. Линейчатый спектр в нижней части (б) – значения энергий молекулярных орбиталей, установленных в ходе расчета теоретической DOUS. Вертикальные пунктирные линии проведены для удобства сравнения положения максимумов.

DOUS зависимостей обнаружено хорошее соответствие энергетического расположения максимумов во всем рассмотренном диапазоне энергий от 5 до 20 эВ выше  $E_F$  (рис. 4). Так, в диапазоне от 7.5 до 12.5 эВ наблюдаются три максимума, а при энергиях выше 12.5 эВ – широкий максимум. Значения энергий ниже 5.5 эВ над  $E_F$  выходят за рамки диапазона, в котором DOUS может быть установлена экспериментально с помощью СПТ-измерений. Поэтому экспериментальному максимуму при энергии ~6.5 эВ соответствует одна из вершин двоянного теоретического максимума. Теоретическая DOUS демонстрирует вторую вершину максимума при 5.5 эВ и максимум, расположенный примерно при 4 эВ, соответствующий нижней незаполненной молекулярной орбитали (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO).

Результаты проведенного теоретического расчета позволили с помощью программного пакета [23] визуализировать пространственную локализацию вакантных орбиталей пленок DBBA. Это

позволило установить  $\pi^*$ - или  $\sigma^*$ -характер орбиталей и определить, какие из этих видов орбиталей формируют каждый из установленных максимумов DOUS исследованных пленок. Так, максимумы DOUS при энергиях менее 10.5 эВ над  $E_F$  (рис. 4) образованы преимущественно  $\pi^*$ -орбиталями. Широкий максимум DOUS при энергиях выше 12.5 эВ сформирован  $\sigma^*$ -орбиталями. Максимум DOUS при энергии 11.5–12.0 эВ имеет смешанный  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -характер. Формирование смешанных максимумов DOUS, образованных одновременно  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -орбиталями, обсуждали ранее в [30, 31]. Так, было обнаружено, что при введении электрон-активных заместителей в молекулы происходил энергетический сдвиг части низколежащих  $\sigma^*$ -орбиталей в область, характерную для расположения DOUS максимумов  $\pi^*$ -типа [29]. Смешанные  $\pi^*$  и  $\sigma^*$  энергетические области DOUS при энергиях 10–15 эВ выше  $E_F$  были также обнаружены ранее в результате исследований пленок нескольких видов сопряженных органических молекул [28, 32].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки DBBA, термически осажденные на поверхность ZnO, полученную методом МН, формируют сплошное покрытие поверхности подложки на участках размером  $3 \times 3$  мкм и более. Шероховатость поверхности на таких участках не превышает 4 нм. Методом СПТ исследованы электронные состояния зоны проводимости пленок DBBA толщиной до 10 нм в энергетическом диапазоне от 5 до 20 эВ над уровнем Ферми. На основе результатов СПТ-экспериментов и теоретических расчетов с использованием методов DFT показано, что DOUS пленок DBBA представлена серией максимумов. При энергиях менее 7.5 эВ наблюдается один максимум, в диапазоне от 7.5 до 12.5 эВ – три максимума, а при энергиях в диапазоне от 12.5 до 18 эВ – широкий максимум DOUS. Установлено, что максимумы DOUS при энергиях менее 10.5 эВ над  $E_F$  образованы преимущественно  $\pi^*$ -орбиталями. Широкий максимум DOUS при энергиях выше 12.5 эВ сформирован  $\sigma^*$ -орбиталями. Максимум DOUS при энергии 11.5–12.0 эВ имеет смешанный  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -характер.

СПТ-эксперименты и теоретический анализ выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00021) <https://rscf.ru/project/19-13-00021/>. АСМ-измерения выполнены при финансовой поддержке СПбГУ (проект № 93021679) с использованием оборудования Научного парка СПбГУ “Физические методы исследования поверхности”, “Инновационные технологии композитных наноматериалов” и “Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krzywiecki M., Smykala S., Kurek J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 11828. <https://doi.org/10.1039/D2CP00844K>
2. Varghese M.A., Anjali A., Harshini D. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. P. 550. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00931>
3. Алешин А.Н., Щербаков И.П., Трапезникова И.Н. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 1818.
4. Sosorev A.Y., Nuraliev M.K., Feldman E.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 11578. <https://doi.org/10.1039/C9CP00910H>
5. Chen M., Yan L., Zhao Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 7416. <https://doi.org/10.1039/C8TC01865K>
6. Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 21. С. 494. <https://doi.org/10.31857/S0023476121030206>
7. Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Rakhmееv R.G. et al. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2022. V. 256. P. 147178. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2022.147178>
8. Komolov A.S., Lazneva E.F., Akhremtchik S.N. // App. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 2419. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.078>
9. Krzywiecki M., Grzadzziel L., Powroznik P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16092. <https://doi.org/10.1039/C8CP01976B>
10. Лазарев В.В., Блинов Л.М., Юдин С.Г. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. С. 314. <https://doi.org/10.7868/S0023476115020162>
11. Dominskii D.I., Kharlanov O.G., Trukhanov V.A. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2022. V. 4. P. 6345. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c01481>
12. Komolov A.S., Lazneva E.F., Gerasimova N.B. et al. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2019. V. 235. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.07.001>
13. Frankenstein H., Leng C.Z., Losego M.D. et al. // Organic Electron. 2019. V. 64. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.10.002>
14. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 6810. <https://doi.org/10.1021/jp505841c>
15. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. P. 2667. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02272>
16. Komolov A.S., Moeller P.J., Lazneva E.F. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2003. V. 131–132. P. 67. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(03\)00104-X](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(03)00104-X)
17. Sharopov U.B., Kaur K., Kurbanov M.K. et al. // Thin Solid Films. 2021. V. 735. P. 138902. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138902>
18. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Asfandiarov N.L. et al. // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 214309. <https://doi.org/10.1063/1.5130152>

19. *Komolov A.S., Moeller P.J.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 244. P. 573.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.122>
20. *Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Комолов А.С.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 23. С. 13.
21. *Bartos I.* // Progr. Surf. Sci. 1998. V. 59. P. 197.  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(98\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00046-X)
22. *Komolov A.S., Moeller P.J., Aliaev Y.G. et al.* // J. Mol. Struct. 2005. V. 744–747. P. 145.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.01.047>
23. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
24. *Burrow P.D., Modelli A.* // SAR QSAR Environ. Res. 2013. V. 24. P. 647.  
<https://doi.org/10.1080/1062936X.2013.792873>
25. *Scheer A.M., Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 17751.  
<https://doi.org/10.1021/jp0628784>
26. *Jungyoon E., Kim S., Lim E. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 205. P. 274.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01115-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01115-7)
27. *Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б. и др.* // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 367.
28. *Komolov A.S., Lazneva E.F., Gerasimova N.B. et al.* // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2015. V. 205. P. 52.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.08.002>
29. *Hill I.G., Kahn A., Cornil J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 317. P. 444.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01384-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01384-6)
30. *Hitchcock A.P., Fischer P., Gedanken A. et al.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 531.  
<https://doi.org/10.1021/j100287a009>
31. *Chen J.G.* // Surf. Sci Rep. 1997. V. 30. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(97\)00011-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(97)00011-3)
32. *Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 1105.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.07.49481.048>



## ЭФФЕКТ САМОСБОРКИ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2024 г. А. М. Яфясов<sup>1,\*</sup>, В. Б. Божевольнов<sup>1</sup>, В. Ю. Михайловский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: yafyasov@gmail.com

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Представлен результат синтеза субмикронных частиц в ходе неравновесных процессов, происходящих в системе капиллярный электрод–водный электролит на электродах благородных металлов (золота, серебра и платины) под действием микросекундных импульсов тока. Вариация величины и знака импульса напряжения на “жертвенном электроде” влияет на форму и состав наночастиц. Получены наноструктуры с характерными кристаллографическими формами.

DOI: 10.31857/S0023476124010208, EDN: sfmvtw

### ВВЕДЕНИЕ

Электролиты, обработанные на установке анализа элементного состава водных растворов [1, 2] методом спектрального контроля микроплазменного разряда в капилляре, начинают опалесцировать. Это свидетельствует о появлении в их составе наночастиц (рис. 1). Вероятно, наночастицы были сформированы по механизму “самосборки” при релаксации неравновесного состояния реагентов [3], происходящему при выбросе плазмы из капилляра прибора в ячейку.

Формирование наночастиц происходит, как правило, в неравновесных условиях при достижении высокого темпа релаксационных процессов. Актуальным становится поиск способов реализации неравновесных условий для направленного синтеза наночастиц и особенно наночастиц благородных металлов, которые на практике находят новые применения в широком спектре технологий [3, 4]. В частности, свойства наночастиц золота (Au) нашли применение [5–11] в биосенсорных и биомедицинских технологиях, катализе, в плазмонных и фотонных приборах, а также для повышения чувствительности и избирательности метода поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния. Наночастицы золота используются в лучевой терапии [12] двумя способами: для увеличения локального осаждения дозы в тканях во время лучевой терапии или в качестве локального излучателя  $\gamma$ - и  $\beta$ -лучей. Размер и стабильность наночастиц при высоких температурах делают их идеальным инструментом фотодинамической терапии [13], минимизируя повреждение

клеток при оптическом окрашивании или применении их в качестве биомаркеров при доставке лекарств к клетке/ткани/органу-мишени.

Традиционный химический синтез наночастиц благородных металлов связан с применением токсичных реагентов, вместе с тем при использовании физических методов, основанных на вакуумных технологиях, характерны высокие энергозатраты.

В настоящей работе приведен результат исследования возможных процессов “самосборки” наночастиц в релаксирующей плазме, возникающей при управляемом электрическом разряде в системе капиллярный электрод–водный электролит с применением электродов из благородных металлов. Исследование проведено на установке плазменного разряда в системе электрод–электролит, разработанной М.А. Соколовым для анализа элементного состава водных растворов [1, 2].

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ячейка для синтеза наночастиц в процессе электрического разряда в системе электрод–электролит состоит из двух камер, разделенных кварцевой перегородкой с толщиной ~1 мм, в которой расположен капилляр диаметром менее одной десятой миллиметра. Опорный электрод, размещенный в первой камере, обладает большой площадью и изготовлен из материала с высокой электрохимической стабильностью. Электрод малой площади (“жертвенный”) размещен во второй камере непосредственно вблизи капилляра и является

источником наночастиц. В качестве такого электрода применяли проволоку из золота, платины или серебра. При подаче импульсов напряжения ( $\sim 15$  кВ) между электродами в капилляре происходит пробой и возникает плазма. Ток разряда в капилляре задан балластным сопротивлением, рассеиваемая в ячейке мощность — скважностью подаваемых импульсов. Стационарный режим плазменного разряда в капилляре достигается при длительности импульса 10 мкс, токе 100 мА и амплитуде напряжения на электродах менее 3 кВ.

Как показали эксперименты, состав раствора, содержащегося в опорной кювете, слабо влияет на оптический спектр, возбуждаемый разрядом. Для исключения неконтролируемых процессов использовали опорный электролит на основе серной кислоты марки ОСЧ и бидистиллята.

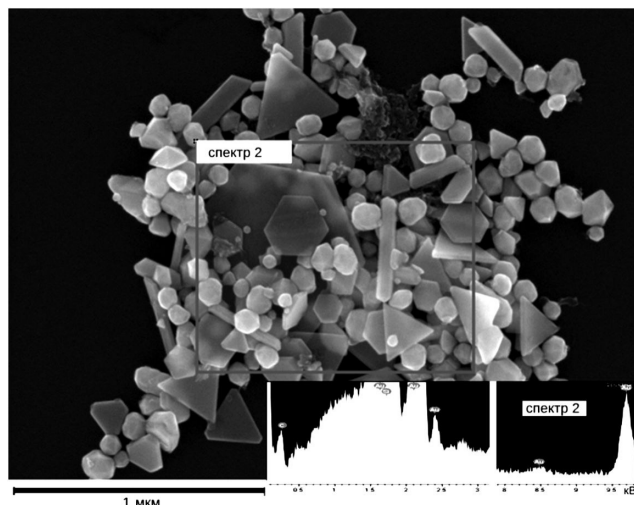
Исследование структурно-морфологических и геометрических (кристаллографических) свойств синтезированных наночастиц проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения и энерго-дисперсионного анализа.

Дополнительно контролировали оптический спектр излучения плазменного разряда методом эмиссионного спектрального анализа, адаптированного к исследованию химического состава жидких сред на базе оптоволоконного двухканального спектрометра с дифракционной решеткой  $1800 \text{ мм}^{-1}$  (разрешение  $0.1 \text{ нм}$  в диапазоне  $205\text{--}370 \text{ нм}$ ) и дифракционной решеткой  $600 \text{ мм}^{-1}$  (разрешение  $0.35 \text{ нм}$  в диапазоне  $368\text{--}890 \text{ нм}$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 представлены результаты экспериментального исследования. Энергодисперсионный контроль продуктов “самосборки” выявил элементный состав, соответствующий материалам ячейки, электродов и пластин примененных подложек (Ge). Условия проведения синтеза наночастиц золота, платины, серебра и последующих измерений приведены в подписях к рисункам. Из рисунков видно, что наночастицы имеют “шарообразные” и “кристаллические” формы. Размеры наночастиц металлов в зависимости от времени экспозиции в плазменном разряде колеблются от единиц до сотен нанометров. В ряде случаев наночастицы имеют четкую кристаллографическую огранку (рис. 1). Наблюдается и коагуляция наночастиц в нанокластеры (рис. 1, 2).

Природа “кристаллических самосборки” правильных форм требует дополнительных исследований, однако для интерпретации процессов релаксации на качественном уровне эффективными являются подходы, развитые в [4, 14] для процессов стратификации среды в условиях, далеких от равновесных.



**Рис. 1.** Вид частиц, сформированных в процессе анализа состава раствора. Спектр энергодисперсионного анализа показывает наличие материала “жертвенного электрода” (золота) в составе продуктов. Напряжение в импульсе 7 кВ, время экспозиции 10 мин.

Известны уравнения Грея–Скотта [14], описывающие релаксацию неравновесного состояния среды для последовательной реакции типа:  $A + B \rightarrow 3B$ ,  $B \rightarrow C$ , где  $A$ ,  $B$  — активные компоненты,  $C$  — инертный продукт.

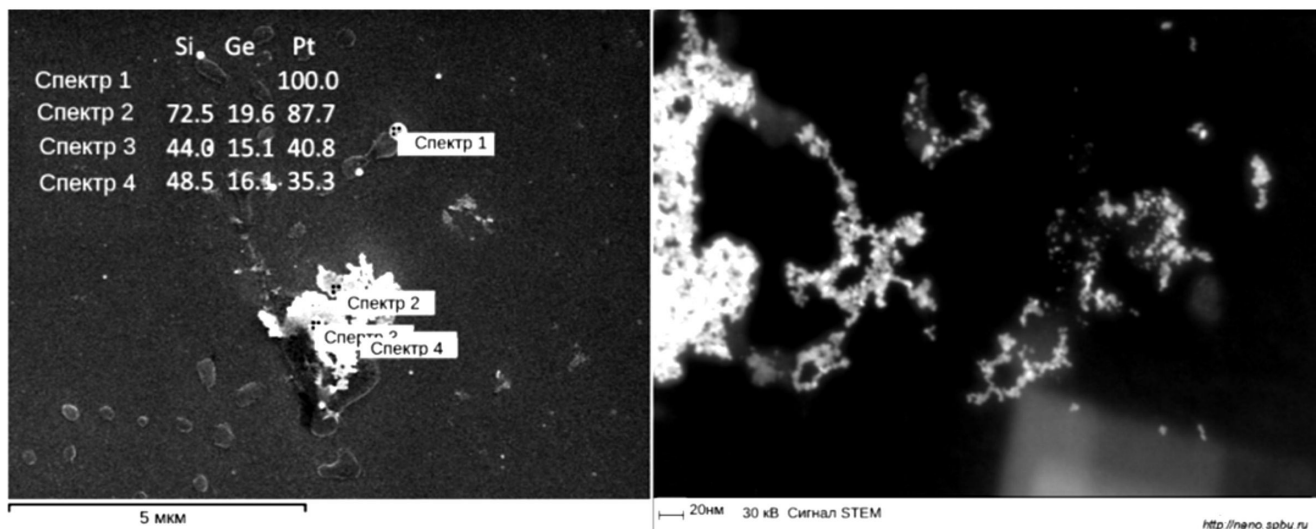
$$\frac{\partial u}{\partial t} = r_u \Delta u - uv^2 + G(1 - u),$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = r_v \Delta v + uv^2 - (G + k)v,$$

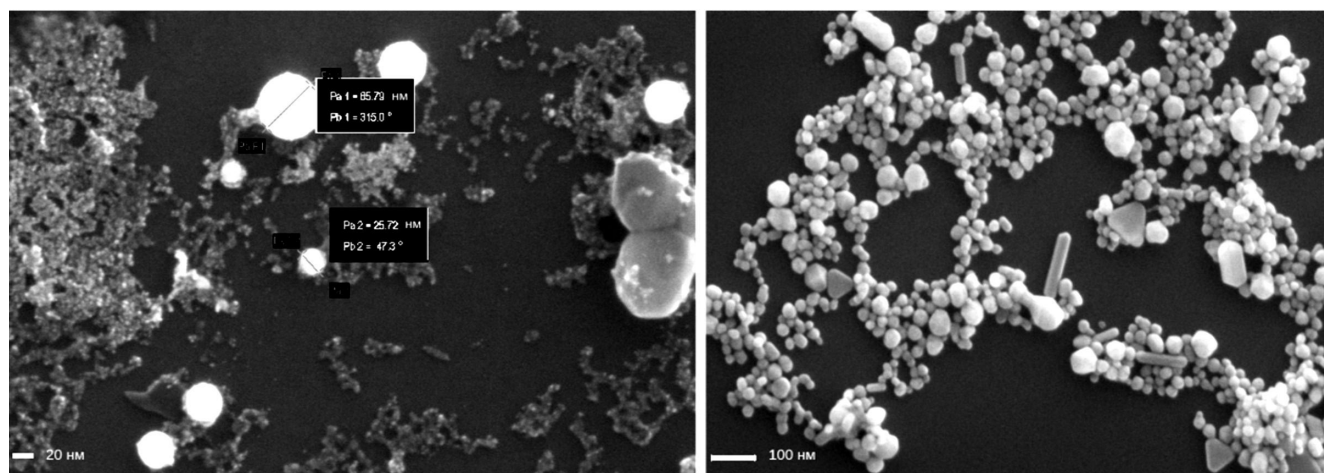
здесь  $u$  и  $v$  — соответственно концентрации реагентов  $A$  и  $B$ ,  $r_u$  и  $r_v$  — соответствующие скорости диффузии реагентов,  $k$  — скорость превращения  $B$  в  $C$ ,  $G$  — скорость притока и оттока реагентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Решениями данных уравнений являются структуры различных геометрических форм [15–17], среди которых встречаются устойчивые структуры, неподвижные относительно накапливаемого продукта  $C$ .

Пусть в процессе релаксации вещество плазмы стремится к одной из двух устойчивых фаз, обладающих существенно различной плотностью, а плотность энергии в системе является функцией плотности среды и, следовательно, характеризуется двумя локальными минимумами, соответствующими этим состояниям. Сепаратриса функции энергии от плотности релаксирующей среды является управляющим параметром процесса стратификации системы, формирующим пространственные структуры продуктов релаксации.

Рассмотрим релаксацию модельной неравновесной среды вдоль оси  $x$  в формализме Аллена–Кана [4]:



**Рис. 2.** Структура (санирующий электронный микроскоп) и элементный состав частиц (энергодисперсионный анализ, подложка Ge) для платинового электрода. Напряжение в импульсе 8 кВ, время экспозиции 10 мин.



**Рис. 3.** Микрофотография частиц с низкой дисперсией размеров для платинового (а) и серебряного (б) электродов. Напряжение в импульсе 7 кВ, время экспозиции 10 мин.

$$\epsilon^2 \left( \Delta u - k \frac{\partial u}{\partial t} \right) = \frac{\partial F}{\partial u}.$$

Здесь  $u(x, t)$  — плотность среды,  $k$  — коэффициент диффузии,  $\partial F / \partial u$  — плотность свободной энергии  $F$ ,  $\epsilon^2$  — малый положительный параметр. Скобка в левой части этого уравнения описывает процесс диффузии, а правая — характеризует фазовый состав. Малый параметр  $\epsilon^2$  отвечает за степень взаимного влияния процессов.

Положим (рис. 4), что  $u = -1$  соответствует менее плотной фазе I, а  $u = +1$  — более плотной фазе II. В этом случае плотность свободной энергии ( $\partial F / \partial u$ ) (рис. 4) как функцию с двумя локальными минимумами можно представить в виде

$$\partial F / \partial u = (u + 1)(u - 1)(u - a(x, \epsilon)),$$

где  $a(x, \epsilon)$  — функция сепаратрисы. Тогда уравнение принимает вид

$$\epsilon^2 \left( \Delta u - \frac{\partial u}{\partial t} \right) = (u^2 - 1)(u - a(x, \epsilon))$$

и описывает процессы возникновения и эволюции межфазных границ в релаксирующей среде.

Пусть функция  $u_0(x, t_0)$  описывает плотность неравновесной среды вдоль оси  $x$  в начальный момент процесса релаксации (рис. 4). В случае превышения локального значения функции  $u(x, t)$  над сепаратрисой  $a(x, \epsilon)$  релаксация приведет к формированию



плотной фазы (нанокристаллов), а последующее за тем снижение локального значения функции  $u(x, t)$  усилит процессы диффузии. Методы решения подобных уравнений разработаны в теории контрастных структур для уравнений типа реакция-диффузия [15–17]. Необходимые условия непроницаемости границы области эволюции релаксирующей среды в рассматриваемом случае обеспечены “медленными” границами пузырька в электролите, в который из капилляра “выбрасывается” плазма.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обнаруженный эффект самосборки интерпретирован в рамках формализма Аллена–Кана. Такой подход дает качественное описание последовательности процессов формирования зародышей кристаллической фазы. При этом происходит быстрое разделение плазмы на состояния с различной плотностью продуктов с одновременным формированием границ раздела фаз (формирование наноструктур). Далее происходит медленное движение границ раздела к одному из стационарных состояний с последующей адсорбцией молекул/ионов благородных металлов, попадающих в плазму с электродов прибора. Атомарный состав исследованных образцов соответствует составу материалов капилляра ячейки, электролита и используемых при энергодисперсионном анализе подложек.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов М.А., Брытов И.А. // Петербургский журн. электроники. 2008. № 2–3. С. 100.
2. Соколов М.А., Брытов И.А. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1144.
3. Bozhevolnov Yu.V., Bozhevolnov V.B., Yafyasov A.M. // XI Intern. Symp. on Explosive Production of New Materials / Ed. Deribas A.A., Scheck Yu.B. 2012. P. 23.
4. Allen S.M., Cahn J.W. // Acta Metal. 1979. V. 27. № 6. P. 1085.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90196-2)
5. Xiaohua Y., El-Sayed I.H., Qian W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 6. P. 2115.  
[doi:10.1021/ja057254a](https://doi.org/10.1021/ja057254a)
6. Daniel M.C., Astruc D. // Chem. Rev. 2006. V. 104. № 1. P. 293.  
<https://doi.org/10.1021/cr030698+>
7. Tjoa V., Jun W., Dravid V. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 1. № 39. P. 15593.  
<https://doi.org/10.1039/c1jm12676h>
8. Dykmana L., Khlebtsov N. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 6. P. 2256.  
<https://doi.org/10.1039/c1cs15166e>
9. Cuenya B.R. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 12. P. 3127.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
10. Rodriguez-Lorenzo L., Rica R., Alvarez-Puebla R.A. et al. // Nat. Mater. 2012. V. 11. № 7. P. 604.  
<https://doi.org/10.1038/nmat3337>
11. Li S.Y., Wang M. // Nano Life. 2012. V. 2. № 1. Art. 1230002.  
<https://doi.org/10.1142/S1793984411000311>
12. Nune S.K., Chanda N., Shukla N. et al. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 2912.  
<https://doi.org/10.1039/b822015h>
13. Choi J., Park S., Stojanović Z. et al. // Nanoclus. Langmuir. 2013. V. 29. P. 1569.  
<https://doi.org/10.1021/la403888f>
14. Gray P., Scott S.K. // Chem. Eng. Sci. 1984. V. 39. № 6. P. 1087.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(84\)87017-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(84)87017-7)
15. Munafò R. Stable localized moving patterns in the 2-D Gray-Scott model. 2014.  
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1501.01990>
16. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф. Асимптотические методы в теории сингулярных возмущений. М.: Высшая школа, 1990. 208 с.
17. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф., Нефедов Н.Н. // Фунд. и прикл. мат. 1998. Т. 4. № 3. С. 799.

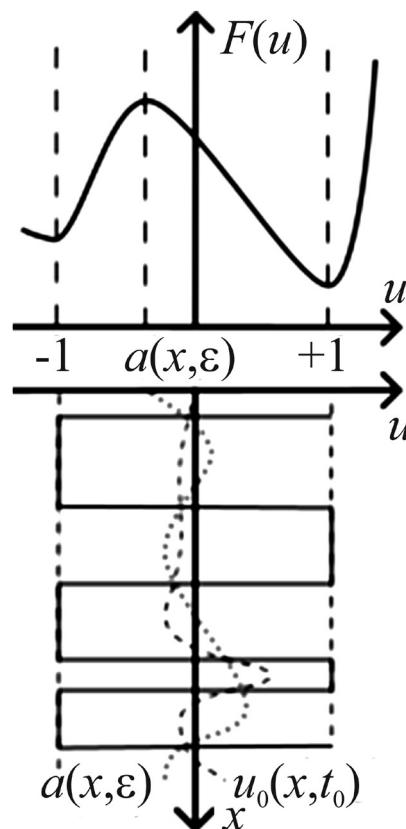


Рис. 4. Модельная плотность свободной энергии  $F(u)$ . Условия формирования соответствующей фазы с учетом соотношения значений функции  $u(x, t)$  и сепаратриса  $a(x, \varepsilon)$  для момента  $t_0 = 0$ .

## НАЧАЛЬНЫЕ ЭТАПЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК НА ДНЕ МИРОВОГО ОКЕАНА

© 2024 г. А. А. Новакова<sup>1,\*</sup>, С. И. Панфилов<sup>1</sup>, В. В. Авдонин<sup>1</sup>, Е. А. Жегалло<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН, Москва, Россия

\*E-mail: Novakova.alla@gmail.com

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Неразрушающий послойный химический и фазовый анализ железомарганцевой корки (возрастом 60 миллионов лет), извлеченной с глубины 1200 м поднятия Магеллановых гор в Тихом океане, проведен с помощью рентгеновского флуоресцентного и дифракционного методов. Морфология корки изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Это позволило оценить вклады различных океанических источников железа и марганца в процесс образования корки и предложить механизм ее формирования.

DOI: 10.31857/S0023476124010218, EDN: settju

### ВВЕДЕНИЕ

Железомарганцевые корки – тип полезных ископаемых, представляющих собой сплошные относительно тонкие (10–40 см) покровы, залегающие на склонах подводных гор вулканического происхождения. В среднем возраст корок достигает нескольких десятков миллионов лет. Впервые корки были обнаружены и подняты на борт судна “Челленджер” в 1873 г. во время первой в мире морской научной экспедиции в Тихом океане. Однако в то время исследования корок ограничивались только химическим анализом. Было выявлено, что химический состав корок по количеству обнаруженных в них металлов разительно отличается от состава различных донных осадков. На данный момент подтверждено, что корки могут служить источником более 70 элементов периодической системы, их основными компонентами являются Mn (21–23%), Fe (5–27%), Co (0.5–0.6%), Ni (0.4–0.5%), Cu (0.1–0.2%). Железо и марганец присутствуют в корках в виде оксидов и гидроксидов. Также корки обогащены рядом таких металлов, как Pt, Pb, As, Bi, V, P, Ti, Nb, Ta, Te, Sr, Th, U, Y, Zr и редкоземельные элементы [1, 2].

Перед исследователями железомарганцевых корок всегда стояли два вопроса:

– откуда поступают колоссальные массы марганца и железа к местам образования корок?

– каков механизм формирования корок, так сильно отличающихся от обычных донных отложений?

За все время исследования корок существовало несколько концепций образования этих сложных покровов. До середины XX века господствовала *концепция гидрогенного оруденения*, т.е. осаждения металлов из толщи океанской воды, базирующаяся на том, что поступление вещества из различных источников в водную толщу океана динамически уравнивается их удалением в донные отложения, таким образом сохраняется стабильный солевой состав океанской воды. Однако модельные эксперименты и реальные наблюдения не выявили осаждения достаточного количества железа и марганца на дно океана. Во второй половине XX в. в качестве основных поставщиков металлов для формирования оксидных железомарганцевых руд стали рассматриваться извержения подводных вулканов, мантийные флюидные потоки и поствулканическая гидротермальная деятельность. На основании этих исследований был выделен *вулканогенно-осадочный тип оруденения*, тоже не до конца объясняющий наличие такой большой концентрации Fe и Mn именно в исследуемых корках.

На рис. 1 приведена схема, на которой представлены все возможные источники металлов, вносящие свой вклад в формирование железомарганцевых корок на дне океана.

Только к концу 1990-х гг. усилиями морских геологов, микробиологов и микропалеонтологов была разработана и обоснована *биологическая концепция оксидного железомарганцевого рудогенеза*

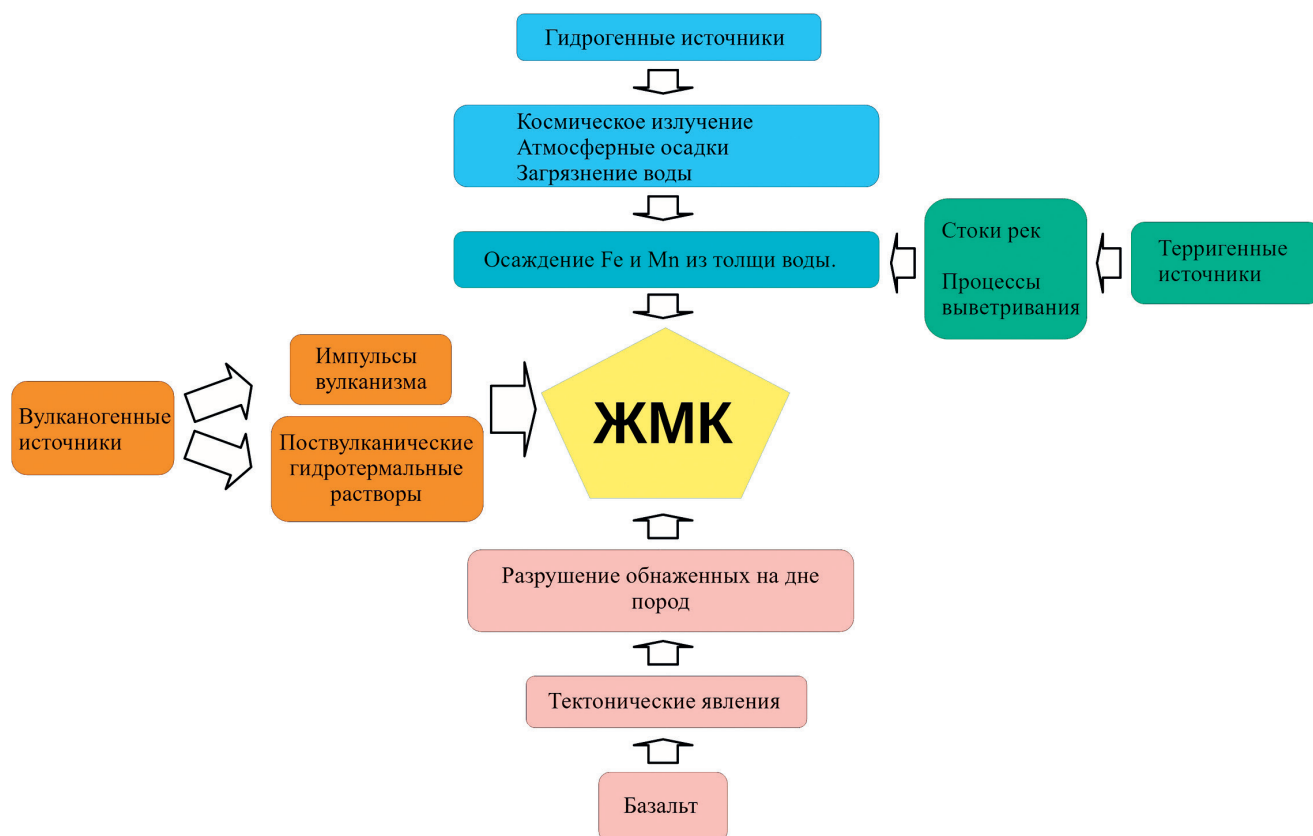


Рис. 1. Схема источников металлов для формирования железомарганцевых корок.

[3, 4]. Согласно этой концепции корки следует рассматривать как продукты жизнедеятельности бактериальных сообществ, способных окислять двухвалентные соединения железа и марганца (приносимые к месту осаждения корки от очага вулканического извержения гидротермальными течениями) и осаждают наноразмерные оксиды металлов внутри и на поверхности клеток, а также внутри образуемых ими биопленок. Именно этот процесс в совокупности с последующей минерализацией приводит к накоплению в месте образования корки оксидов железа и марганца. Такие образования являются рудными компонентами корок. Эта концепция была экспериментально подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [5].

В матриксе биопленок присутствует значительная концентрация полисахаридов, имеющих отрицательный заряд. Благодаря этому катионы металлов, приносимые к месту образования корок гидротермальными течениями, способны аккумулироваться на поверхности внеклеточного полимерного матрикса, образуя прочные комплексы. Этими процессами можно объяснить механизм обогащения железомарганцевых корок различными металлами [5, 6].

Цель настоящей работы – получение информации о механизме формирования железомарганцевой корки на основе экспериментальных данных о химическом составе, структуре и морфологии трех слоев, лежащих в ее основании, и попытка оценить вклады различных океанических источников железа и марганца в этот процесс.

В работе приведены результаты исследования железомарганцевой корки, извлеченной с глубины поднятия 1200 м с Магеллановых гор в Тихом океане.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец корки толщиной 15 см был вырезан из массива вместе с частью базальтовой основы, на которой она образовалась (рис. 2). Без нарушения целостности корки послойно с помощью неразрушающих физических методов (рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) и рентгенодифракционного) был исследован ее химический и фазовый состав. Для подробного изучения возможных механизмов образования рудоносного слоя были выбраны три различающихся по цвету и лежащих в основании корки нижних слоя: базальт, кора выветривания базальта и первый рудоносный слой



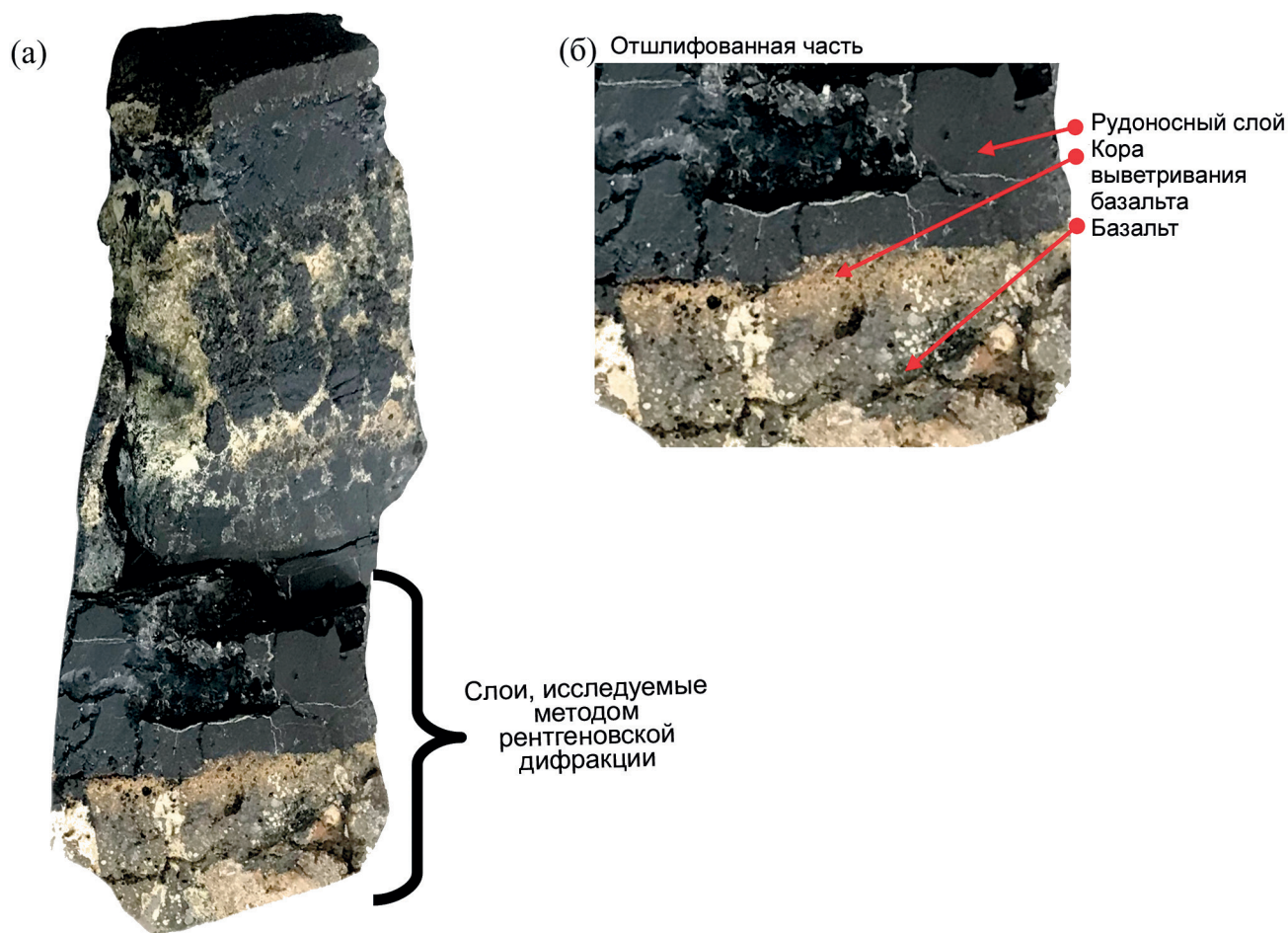


Рис. 2. Разрез исследуемого образца железомарганцевой корки (а) и выделенный для ее исследования фрагмент (б).

(рис. 2). Для проведения неразрушающих рентгеновских анализов была отделена и отшлифована нижняя часть корки, содержащая эти слои (рис. 2б).

Для исследования морфологии рудоносного слоя изучаемой железомарганцевой корки использовали СЭМ. Эксперименты проводили на микроскопе TE SCAN VEGA с термоэмиссионным вольфрамовым катодом и максимальным увеличением  $\times 10^6$ .

Для проведения съемки из рудоносного слоя корки были выделены и размещены в камере микроскопа на специальной вращающейся подставке осколки миллиметровых размеров. Это позволило получить изображения поверхности разреза корки с высоким пространственным разрешением, что дает возможность судить о ее морфологии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В процессе микроскопических исследований в рудоносном слое обнаружены (рис. 3а, 3б)

строматолиты — столбчатые структуры, представляющие собой стопки минерализованных бактериальных матов. Как известно [5, 7, 8], бактериальные маты являются агломератами минерализованных бактериальных пленок, заполненных бактериями и продуктами их жизнедеятельности — наноразмерными оксидами железа и марганца.

При увеличении разрешения микроскопа на поверхностях строматолитов стали видны (рис. 3в, 3г) бактериальные маты и минерализованные в них нитчатые бактерии, а также следы цианобактерий.

Иногда на поверхностях бактериальных матов наблюдаются россыпи хорошо окристаллизованных микрокристаллов апатита вулканогенного происхождения (рис. 3д), некоторые кристаллы уже частично погружены в поверхность. На поверхностях других микрокристаллов (рис. 3е) уже закрепились бактериальные пленки и начали образовываться новые бактериальные маты.

Послойный РФЛА корки проводили с помощью уникального портативного анализатора

SciApsX-200 (Rh-анод, кремниевый дрейфовый детектор Amptek, диаметр рентгеновского пучка – 3 мм, позволяющий делать поточечный химический анализ вдоль каждого исследуемого слоя образца). На рис. 4 представлены анализатор SciApsX-200 и его дисплей.

Для неразрушающего анализа с помощью рентгенфлуоресцентного анализатора и рентгеновского дифрактометра в каждом слое образца выбирали участок поверхности, исходя из размеров пятна засветки во всем диапазоне углов от рентгеновского пучка дифрактометра. Встроенная в анализатор SciApsX-200 камера позволяет получать видеоизображение анализируемого участка образца и точно определять точку замера рентгеновского спектра. Вдоль поверхности каждого исследуемого участка проведены поточечные замеры рентгеновских спектров, на основании которых, используя встроенное в анализатор математическое программное обеспечение, проведен послойный химический анализ образца и определен полный элементный состав слоев, содержащий 18 химических элементов. Его результаты приведены в табл. 1, где дано усредненное процентное содержание элементов всех точек замера по всем трем слоям.

Как видно из таблицы, в слое базальта доминируют фосфор и кремний, наблюдается значительное содержание железа (почти 20%), при этом марганца очень мало (1.12%).

В слое коры выветривания процентное содержание Mn возрастает в 30 раз, а Fe – в 2 раза, что можно объяснить следующим образом. В результате тектонической и вулканической деятельности в базальтовом слое образуются каналы выхода на поверхность (в слой коры выветривания) обломков различных минералов, в том числе содержащих Fe и Mn. Бактерии, живущие в плавающих пленках гликокаликса, закрепляются на обломках минералов, захватывают, окисляют и перерабатывают необходимые им Fe и Mn. Продукты своей жизнедеятельности в виде наногидроксидов Fe и Mn бактерии откладывают в пленки вокруг себя. В результате размножения бактерий образуются пачки пленок – растущие бактериальные маты, которые в пределах свободного пространства между осколками минералов превращаются в столбцы – строматолиты (рис. 3а, 3б). Таким образом, в отличие от сплошного массива минералов слоя базальта в слое коры выветривания образуется смесь из обломков минералов и бактериальных матов, заполненных наноксидами железа и марганца. В результате железо и марганец накапливаются в слое коры выветривания миллионы лет, а не смываются подводными течениями как в обычных донных осадках. Процентное содержание фосфора и кремния, так же как других элементов, в коре выветривания значительно снижается.

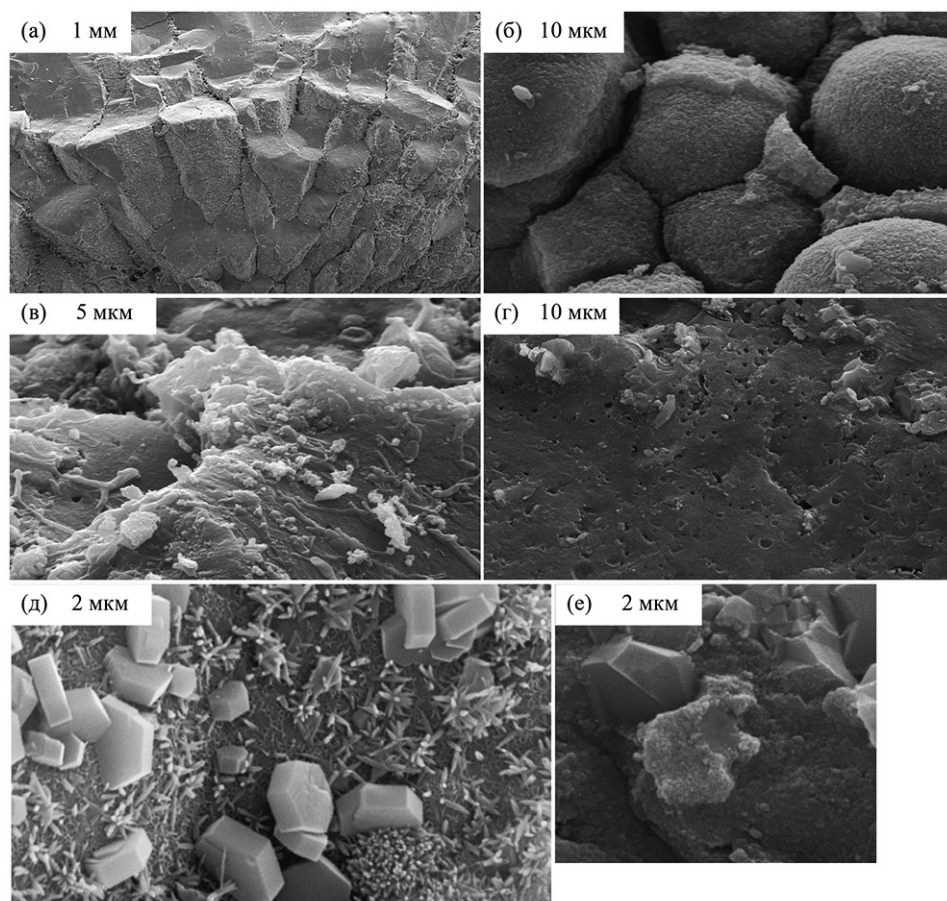
**Таблица 1.** Усредненное процентное содержание химических элементов по всем слоям корки

|    | Слой базальта, % | Кора выветривания базальта, % | Рудоносный слой, % |
|----|------------------|-------------------------------|--------------------|
| Al | 9.62             | 3.19                          | 1.71               |
| Bi | 0.00             | 0.00                          | 0.02               |
| Cr | 0.01             | 0.06                          | 0.02               |
| Cu | 0.09             | 0.59                          | 0.95               |
| Fe | 19.61            | 40.18                         | 29.54              |
| Mg | 0.75             | 0.84                          | 1.01               |
| Mn | 1.12             | 32.61                         | 49.57              |
| Mo | 0.00             | 0.13                          | 0.25               |
| Nb | 0.01             | 0.04                          | 0.02               |
| Ni | 0.07             | 1.10                          | 1.85               |
| P  | 33.45            | 3.84                          | 7.16               |
| Pb | 0.03             | 0.82                          | 0.79               |
| Si | 31.54            | 10.72                         | 3.64               |
| Ti | 3.22             | 4.20                          | 2.07               |
| V  | 0.12             | 0.35                          | 0.34               |
| W  | 0.00             | 0.01                          | 0.03               |
| Zn | 0.08             | 0.41                          | 0.35               |
| Zr | 0.13             | 0.49                          | 0.47               |

В рудоносном слое процентное содержание Mn продолжает расти до 40%, а содержание Fe несколько снижается, но остается значительным (30%). По-видимому, внешние условия в этот период сложились так, что Mn-окисляющим бактериям в данной области океана было комфортнее, чем Fe-окисляющим.

После проведения РФЛА образец помещали на специально изготовленную в лаборатории приставку к дифрактометру, позволяющую удерживать массивный образец (рис. 2б) на нужной высоте и юстировать его положение. Рентгенодифракционные эксперименты проводили на дифрактометре PANalytical Empyrian с вертикально расположенным гониометром. Неподвижный образец помещали в центре вертикальной плоскости гониометра. Эксперимент проводили в  $\theta$ – $\theta$ -геометрии при синхронном движении детектора PIXcel-3D и керамической рентгеновской трубки по гониометрической окружности. Дифрактограммы были получены при  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Съемку проводили в режиме 30 кВ и 49 мА в интервале углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $100^\circ$  с шагом  $0.026^\circ$ , время съемки каждого образца – 5.5 ч.

Используя возможности необычной геометрии дифрактометра и фокусируя рентгеновский пучок



**Рис. 3.** СЭМ-изображения рудоносного слоя корки: строматолиты (а, б), нитчатые бактерии на поверхности бактериального мата (в), следы цианобактерий (г), микрокристаллы апатита на поверхности мата (д), бактериальная пленка, закрепившаяся на поверхности микрокристалла апатита (е).



**Рис. 4.** Внешний вид рентгенофлуоресцентного анализатора SciApsX-200.



на каждый слой железомарганцевой корки, были сняты дифрактограммы и проведен неразрушающий послойный фазовый анализ.

Расчет дифрактограмм и фазовый анализ проводили с помощью программы HighScorePlus (описывалась форма линий, учитывались их ширины и интенсивности), входящей в пакет программного обеспечения, прилагаемый к дифрактометру. Фазовый анализ проведен с использованием базы данных ICDD.

Как видно из рис. 5, эти дифрактограммы невероятно сложны — они содержат очень большое количество рефлексов разной ширины. Осуществить количественный фазовый рентгеновский анализ этих образцов невероятно трудно, так как они содержат много минералов разной степени окристаллизованности, а также много наноксидов.

На дифрактограммах рис. 5 отмечены рефлексы, отвечающие минералам, имеющим в своем составе Fe и Mn, штриховкой обозначены области, соответствующие наноразмерным, плохо окристаллизованным слоистым минералам марганца. Все остальные обнаруженные в корке минералы описаны в тексте ниже.

В слое базальта (рис. 5а) анализ рефлексов дифрактограммы показал наличие 12 различных минералов, из которых лишь три содержат Fe или Mn.

Основной минеральной фазой в базальте является карбонат-апатит ( $\text{Ca}_{9,55}(\text{PO}_4)_{4,96}(\text{CO}_3)_{1,283}\text{F}_{1,96}$ ). В этом слое также обнаружены минералы, содержащие Si: кварц ( $\text{SiO}_2$ ), цеолит ( $\text{Me}_{x/n}[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_2]_{(x+y)} \times z\text{H}_2\text{O}$ ) и кеатит ( $\text{SiO}_2$  тетрагональная фаза), объясняющие данные РФЛА по этим элементам.

Значительное количество Al и Ti в базальтовом слое обусловлено наличием минеральных фаз селитанита ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), берлинита ( $\text{Al}(\text{PO}_4)$ ), фосфата алюминия ( $\text{Al}(\text{PO}_4)$ ) и рутила ( $\text{TiO}_2$ ). Уширенные пики на малых углах ( $5^\circ$ – $25^\circ$ ) указывают на присутствие в базальте аморфного графита.

Железосодержащие фазы представлены магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и титаномагнетитом ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) (~5%). На углах  $35^\circ$ – $37^\circ$  и  $63^\circ$ – $67^\circ$  на рентгенограмме выделена штриховкой марганецсодержащая фаза — вернадит ( $(\text{MnO}_2)(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})(\text{O}, \text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ) (~6%).

В слое коры выветривания (рис. 5б) число минеральных фаз сократилось до трех. Остались карбонат-апатит, кварц и рутил. Кроме того, выделены десять различных ультрадисперсных оксидов и гидроксидов Fe и Mn, им соответствует замеченный в данных РФЛА скачок процентного содержания Fe и Mn в этом слое. На дифрактограмме слоя наблюдаются существенное увеличение площади пиков марганецсодержащих минералов, выделенных штриховкой на углах  $35^\circ$ – $37^\circ$  и  $63^\circ$ – $67^\circ$ ,

и появление широкого и интенсивного пика на малых углах ( $6^\circ$ – $12^\circ$ ). Эти изменения в интенсивностях рефлексов марганецсодержащих фаз по сравнению с рефлексами слоя базальта (рис. 5а) обусловлены образованием новых высокодисперсных слоистых марганецсодержащих минералов: тодорита ( $(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{K}, \text{Na})_2\text{Mn}_3\text{O}_{12} \times 3\text{H}_2\text{O}$ ) и неустойчивого бузерита ( $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \times 21\text{H}_2\text{O}$ ) [9]. Их образование объясняется деятельностью марганецоксилирующих бактерий.

Наличие среди выделенных на дифрактограмме наноразмерных фаз гетита ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ) и гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) свидетельствует о том, что процессы, происходящие в коре выветривания базальта на морском дне и в коре выветривания базальтов на Земле, аналогичны [10, 11].

В рудоносном слое (рис. 5в) минеральные фазы представлены только карбонат-апатитом вулканогенного происхождения (микрористаллы размером 1–1.5 мкм по данным СЭМ).

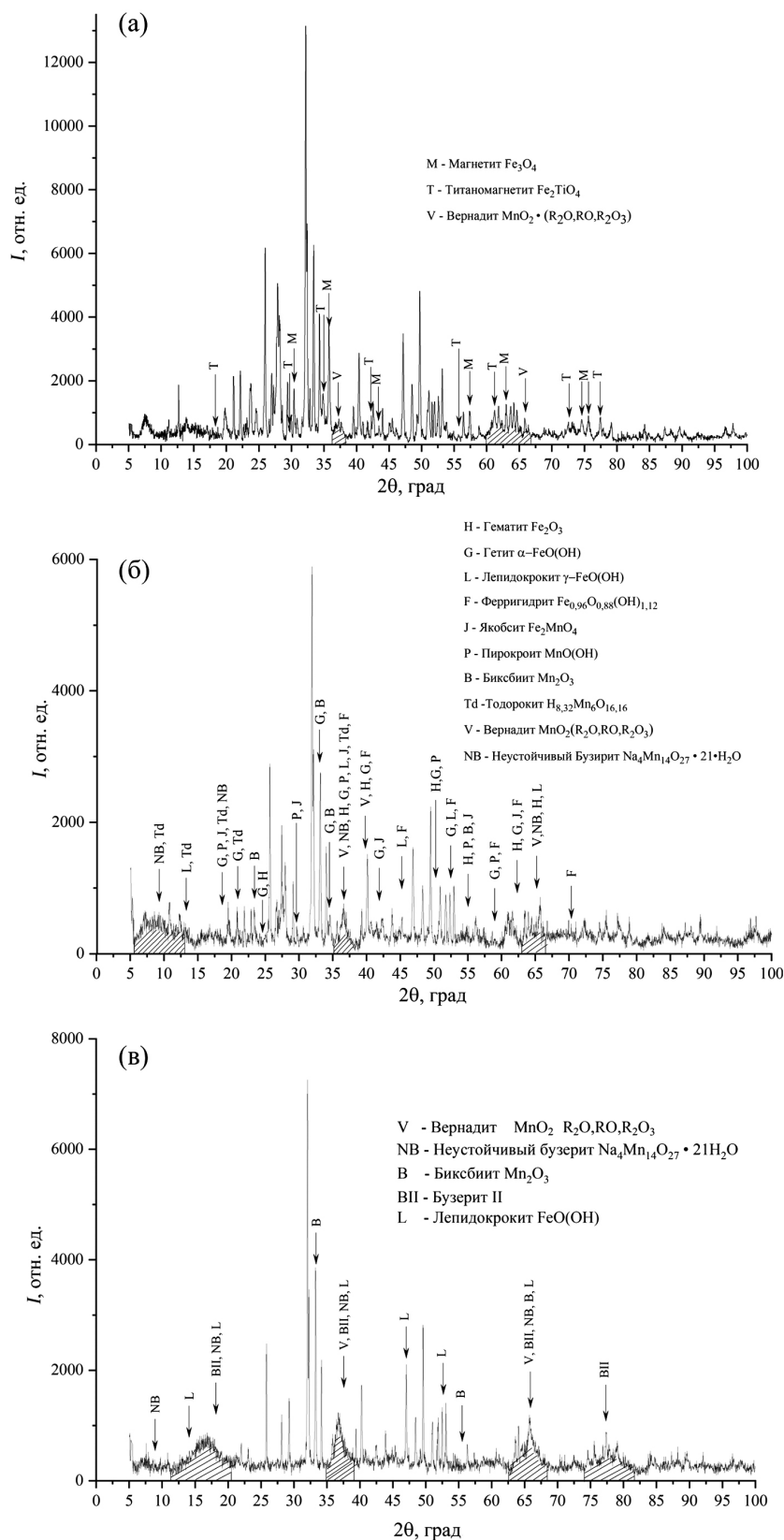
Наблюдаемое на дифрактограммах дальнейшее увеличение интенсивности выделенных рефлексов объясняется количественным нарастанием всех ранее выделенных гидроксидных фаз марганца и образованием бузерита-II — структурной модификации бузерита, в которой вакансии в слоях распределены цепочками [9].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ изменений химического и фазового состава от слоя к слою железомарганцевой корки позволяет предположить механизм ее образования и роста. Схематически этот механизм представлен на рис. 6.

После нарушения целостности слоя базальта в силу тектонической и вулканической активности происходят обнажение и разлом пород, содержащих железо и марганец, необходимые бактериальным сообществам для жизнедеятельности. Отметим, что по полученным экспериментальным данным из слоя базальта при нарушении его структуры к месту образования корки поступает меньше 20% железа и минимальное количество марганца (1%).

Обнаружив эти элементы, бактерии прикрепляются пленками гликокаликса к кристаллическим обломкам минералов и начинают функционировать — окислять доступные им двухвалентные железо и марганец. С течением времени бактерии, принадлежащие различным колониям, накапливают внутри и вокруг себя в гликокаликсе биопленок огромное количество продуктов жизнедеятельности — одни в виде наноксидов железа, другие — оксидов марганца. Начинаются процессы создания коры выветривания. Биопленки, создаваемые бактериями, растут одна на другой, образуя



**Рис. 5.** Рентгеновские дифрактограммы исследуемых слоев корки: базальта (а), коры выветривания (б), рудоносного слоя (в).

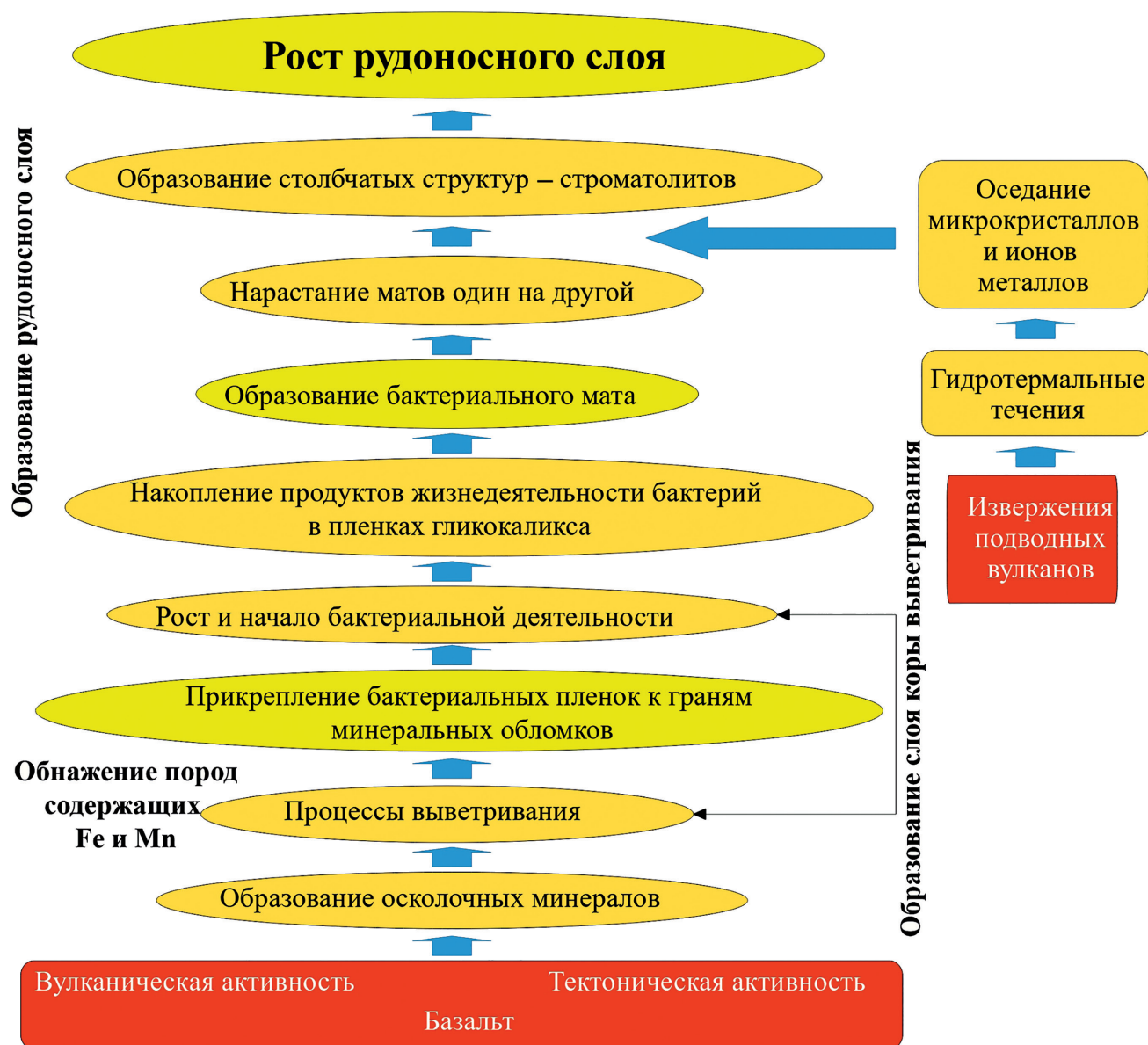


Рис. 6. Схема предложенного механизма образования железомарганцевой корки.

бактериальные маты. Бактериальные маты, в свою очередь, собираются в столбчатые структуры – строматолиты, которые в итоге образуют рудоносный слой. Вначале строматолиты создают рудоносный слой вместе с осколочными минералами базальта, а затем – с принесенными поствулканическими гидротермальными потоками микрокристаллами апатита и других минералов, а также осевшими из этих течений и закрепившимися на биопленках ионами металлов.

Основным источником Fe и Mn (а также других металлов) в корках являются импульсы активности вулканов и гидротермальные потоки.

Дифракционные исследования работы проводились на дифрактометре, приобретенном по Программе развития МГУ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУП ГНЦ “Южморгеология”, 2005. 230 с.
2. Авдонин В.В., Кругляков В.В., Лыгина Т.Е. и др. // Оксидные железомарганцевые руды океана: генетическая интерпретация текстур и структур. М.: ГЕОС, 2014. С. 162.



3. *Lovley D.R.* // J. Ind. Microbiol. 1995. V. 14. P. 85.  
<https://doi.org/10.1007/BF01569889>
4. *Banfield J.E., Nealson K.H.* // Rev. Mineral. 1997. V. 3. P. 448.  
<https://doi.org/10.1180/minmag.1998.062.5.01>
5. *Авдонин В.В., Жегалло Е.А., Сергеева Н.Е.* // Бактериальная природа оксидных железомарганцевых руд мирового океана. М.: ГЕОС, 2019. 283 с.
6. *Sherrell R.M., Field M.P., Ravizza G.* // Cosmochim. Acta. 1999. V. 63 P. 1709.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00182-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00182-9)
7. *Ким Н.В., Новиков Д.С., Новакова А.А.* // Ученые записки физического факультета МГУ. 2019. № 4. С. 1940502.
8. *Novakova A.A., Novikov D.S.* // Iron Ores. London: IntechOpen, 2021. P. 1.  
<http://dx.doi.org/19.5772/intechopen.98200>
9. *Сметанникова О.Г., Франк-Каменецкий В.А.* // Методы дифракционных исследований кристаллических материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1989. С. 100.
10. *Боева Н.М., Жухлистов А.П., Жегалло Е.А. и др.* // Вестн. ВГУ. Сер. Геология. 2016. № 4. С. 1.
11. *Новакова А.А., Должикова А.В., Новиков В.М. и др.* // Кристаллография. 2017. № 6. С. 981.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774517060189>

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В МОДЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ СИНОВИАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

© 2024 г. О.А. Голованова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный университет, Омск, Россия

E-mail: golovanoa2000@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Исследованы кинетические закономерности кристаллизации (порядок и константы) в модельном растворе синовии (неорганический состав) человека в условиях, близких к физиологическим. Определены константы кристаллизации в беспримесном растворе и в присутствии органических добавок синовии при варьировании их концентрации и пересыщении модельного раствора. Предложена последовательность уменьшения влияния добавок на общие и частные кинетические характеристики процесса кристаллизации в модельном растворе синовии: глюкоза → пролин → аланин → глицин → лимонная кислота. Установлено, что примеси в большей степени влияют на процесс нуклеации, а не на стадии роста.

DOI: 10.31857/S0023476124010229, EDN: seovln

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений современной биоминералогии является процесс минерализации, имеющий место во время функционирования человеческого организма и при его заболеваниях [1–6]. Исследователи биоминералов считают, что биоминералогия будет активно развиваться, так как объекты ее изучения — промежуточное звено между живой и неживой материей, а их число в организме человека постоянно увеличивается [5–10]. Известно, что анатомия органо-минеральных образований, их динамическое поведение в меняющихся условиях, существование сложных взаимосвязей между ними и минералообразующей средой способны накапливать и хранить информацию о процессе развития, а биоминерал в современном понимании — это сложная целостная функциональная система, развивающаяся по минералогическим законам [11].

Специфика образования органо-минеральных агрегатов состоит в том, что их развитие связано не только с физическими и химическими параметрами, что характерно для классической минералогии, но и с биохимическими процессами развития живой материи [11–15]. Длительное время с помощью физико-химических методов исследуют патогенные биоминеральные образования человеческого организма, такие как уролиты, холелиты, зубные,

слюнные и прочие полиминеральные образования, легко извлекаемые из организма из-за отсутствия тесной связи с тканью [16–18]. Минерализация тканей изучена значительно хуже. В настоящее время в соответствии с потребностями протезирования хорошо изучен физиогенный процесс минерализации костной ткани [8]. В последнее время фиксируется значительный рост и распространение патогенной костной минерализации, связанной с коксартрозом (патология тазобедренного сустава: при данном заболевании синовиальная жидкость в суставной полости становится густой) [19, 20].

Синовиальная жидкость — это экссудат, который вырабатывает суставная оболочка, состоящая из соединительной ткани и выстилающая костные и хрящевые поверхности. Синовиальная жидкость характеризуется постоянством физико-химических и микроскопических свойств и содержит основные компоненты плазмы крови. В норме суставная жидкость прозрачная. Помутнение появляется и усиливается за счет увеличения содержания белка, клеточных элементов, образования и роста кристаллов [20]. Состав синовии постоянно меняется: при малейшем отклонении от нормы меняется количество и состояние клеток, химические и физические свойства синовиальной жидкости. При воспалении сустава в ней резко повышается количество белка [21].

**Таблица 1.** Средние концентрации неорганических ионов синовиальной жидкости человека при значениях pH  $7.40 \pm 0.05$ 

| Компонент-ион | Концентрация, ммоль/л |
|---------------|-----------------------|
| Кальций       | 2.53                  |
| Фосфаты       | 4.38                  |
| Натрий        | 140.00                |
| Магний        | 1.10                  |
| Калий         | 4.60                  |
| Хлориды       | 103.00                |
| Карбонаты     | 27.00                 |
| Сульфаты      | 11.40                 |

**Таблица 2.** Концентрации вводимых органических примесей

| Соединение       | Концентрация, мг/л |
|------------------|--------------------|
| Альбумин         | 5, 10, 15, 20      |
| Глюкоза          | 60, 80, 90, 110    |
| Глицин           | 30, 40, 50, 60     |
| Пролин           | 30, 40, 50, 60     |
| Лимонная кислота | 1, 5, 10, 15       |

Главной неорганической фазой при патогенной минерализации в коллагеновых и мышечных тканях, так же как в костной и зубной тканях, является фосфат кальция, который относят к карбонатсодержащему гидроксилапатиту. Состав такого гидроксилапатита, как правило, нестехиометрический из-за присутствия значительных количеств посторонних примесей [22]. Этот апатит относится к типичным биогенным минералам, тесно связанным пространственно, структурно и морфологически с компонентами минералообразующей среды.

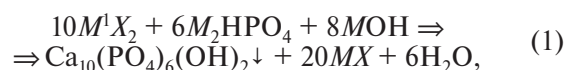
Таким образом, изучение процессов кристаллизации малорастворимых соединений, образующихся в организме человека, является перспективным направлением исследования. Сложность изучения кристаллизации в биологических жидкостях заключается в том, что в их состав входит большое число неорганических и органических компонентов [22], а также отмечается множество факторов, влияющих на процессы кристаллизации в биосредах [8]. Кроме того, образование ряда соединений происходит в неравновесных условиях, и за их возникновение отвечают кинетические факторы [23]. Поэтому важное фундаментальное и прикладное значение имеет установление кинетических закономерностей роста минеральных фаз из прототипов синовиальной жидкости человека.

Цель работы — изучение кинетических закономерностей кристаллизации из модельных растворов синовиальной жидкости человека (неорганический состав) и установление роли органических добавок на параметры кристаллизации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для расчета состава модельных систем использовали значения средней концентрации неорганических веществ, входящих в синовиальную жидкость человека (табл. 1) [21]. Выбор исходных реагентов и их соотношение в растворе определяли таким образом, чтобы концентрации ионов и ионная сила раствора были максимально приближены к параметрам моделируемой системы. В качестве исходных реагентов использовали соли марок ЧДА и ХЧ и бидистиллированную воду.

В основе образования осадка из прототипа синовиальной жидкости лежит реакция получения гидроксилапатита:



где  $M = Na^+, K^+$ ;  $M^1 = Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ;  $X = Cl^-$ .

Для каждой серии экспериментов были приготовлены растворы, содержащие катионы и анионы, в присутствии которых в данных условиях не образуются малорастворимые соединения. В каждом эксперименте проводили корректировку значений pH до физиологического значения  $7.4 \pm 0.01$  путем добавления 30%-ного раствора гидроксида или концентрированной соляной кислоты. После смешения эквивалентных объемов получали раствор с заданным пересыщением и рассчитанной концентрацией компонентов. В работе использовали составы модельных растворов синовиальной с пересыщением  $S = 1.5, 2.0, 2.5$ .

Известно, что, когда кристалл растет из раствора, на скорость его роста может сильно влиять присутствие посторонних веществ, растворенных в кристаллизационной среде. Заметное действие оказывают даже малые количества примесей. Примеси могут действовать на скорость роста всех граней более или менее одинаково [24].

Для изучения влияния органических веществ в модельную систему добавляли соответствующие компоненты: глюкозу, белок (альбумин), аминокислоты (глицин, пролин), лимонную кислоту в концентрации, равной и превышающей физиологическую концентрацию (табл. 2). Выбор данного набора органических добавок обусловлен их содержанием в составе синовиальной жидкости человека.

В модельном растворе оценивали скорость кристаллизации с помощью турбидиметрического и потенциометрического методов. Все опыты



**Таблица 3.** Кинетические параметры кристаллизации из модельного раствора синонии

| Участок | Пересыщение | Константа, $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ |
|---------|-------------|-------------------------------------|
| 1       | 1.5         | $2.3 \pm 0.4$                       |
|         | 2.0         | $3.5 \pm 0.1$                       |
|         | 2.5         | $3.6 \pm 0.4$                       |
| 2       | 1.5         | $0.7 \pm 0.2$                       |
|         | 2.0         | $0.4 \pm 0.1$                       |
|         | 2.5         | $0.5 \pm 0.1$                       |

проводили в термостатируемых условиях при температуре  $37^\circ\text{C}$  в отсутствие перемешивания.

**Методика турбидиметрического определения кинетических характеристик кристаллизации.** Для выявления кинетических зависимостей процесса кристаллизации из модельных систем был использован турбидиметрический метод — метод анализа мутных сред, основанный на измерении интенсивности поглощенного ими света. Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным, поэтому есть все основания принять, что закономерности рассеяния света подчиняются уравнению Бугера—Ламберта—Бера:

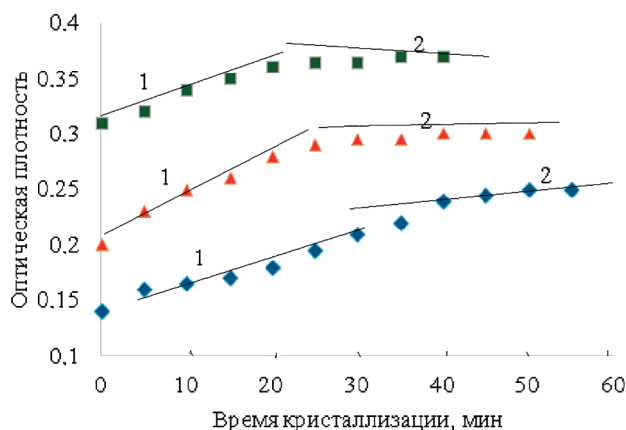
$$A = \varepsilon l C, \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  — молярный коэффициент,  $A$  — оптическая плотность раствора,  $l$  — толщина светопоглощающего раствора,  $C$  — концентрация раствора [моль/л].

В качестве холостого раствора использовали дистиллированную воду. Оптическую плотность растворов измеряли при длине волны  $\lambda = 670 \text{ нм}$  в стеклянных кюветах со светопоглощающим слоем толщиной  $l = 2.007 \text{ см}$ . Показания колориметра отмечали по секундомеру через определенные промежутки времени, подобранные эмпирическим путем. Показания прибора снимали до тех пор, пока оптическая плотность во времени не переставала изменяться. В каждом опыте проводили три параллельных измерения. Погрешность не превышала 5%.

**Методика потенциометрического определения ионов кальция.** Для изучения кинетики кристаллизации (частных зависимостей) по осадкообразующим ионам (ионам кальция) был использован потенциометрический метод и иономер “И-150-МИ”. Концентрацию ионов кальция в процессе кристаллизации определяли методом прямой потенциометрии с использованием ионоселективного электрода.

Перед измерениями электрод промывали дистиллированной водой и слегка просушивали фильтровальной бумагой. Кристаллизацию проводили в термостатируемой ячейке при температуре

**Рис. 1.** Зависимость оптической плотности модельного раствора от времени кристаллизации при пересыщении  $S = 1.5$  (ромбы),  $2.0$  (треугольники),  $2.5$  (квадраты): 1 — рост образовавшихся частиц; 2 — рост, агрегация и агломерация частиц.

$25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Ячейку предварительно промывали хромовой смесью, а затем ополаскивали дистиллированной водой. Потенциал в анализируемом растворе измеряли через определенные промежутки времени и по градуировочному графику определяли концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Эксперимент повторяли трижды. Погрешность измерений составила 5–10%.

**Методика изучения морфологии частиц твердой фазы.** Морфологию и особенности строения поверхности твердых фаз исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в электронном микроскопе JSM-6610LV (JEOL). Удельную поверхность образцов исследовали по методике одноточечной адсорбции азота при  $77.4 \text{ К}$  на адсорбционном приборе “Сорбтометр” производства ООО “Катакон” (Россия). Расчет полученных величин  $S_{\text{уд}}$  выполнен методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ). Математическую обработку всех данных осуществляли с использованием статистических программ Static2 и Statistica.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования кристаллизации модельных растворов синонии при варьировании пересыщения и концентраций органических добавок были получены кинетические зависимости (рис. 1). На всех экспериментальных кривых можно выделить два участка, соответствующих росту образовавшихся частиц и росту, агрегации и агломерации частиц.

Для каждого из участков графическим методом был определен порядок реакции. И для первого, и для второго участков он равен нулю, что характерно для гетерогенных реакций ионного обмена,

**Таблица 4.** Значения констант кристаллизации в зависимости от пересыщения и концентрации примесей (участок I)

| Добавка, мг/л    | Концентрация, мг/л | Константа, $10^3 \text{ с}^{-1}$ |               |               |
|------------------|--------------------|----------------------------------|---------------|---------------|
|                  |                    | $S = 1.5$                        | $S = 2$       | $S = 2.5$     |
| Без добавки      |                    | $2.3 \pm 0.4$                    | $3.5 \pm 0.1$ | $3.6 \pm 0.4$ |
| Глюкоза          | 60                 | $4.2 \pm 0.2$                    | $3.0 \pm 0.4$ | $1.8 \pm 0.2$ |
|                  | 80                 | $2.4 \pm 0.1$                    | $3.6 \pm 0.6$ | $2.6 \pm 0.4$ |
|                  | 90                 | $2.4 \pm 0.1$                    | $3.6 \pm 0.4$ | $3.6 \pm 0.5$ |
|                  | 110                | $1.9 \pm 0.2$                    | $2.6 \pm 0.3$ | $2.6 \pm 0.2$ |
| Глицин           | 30                 | $2.0 \pm 0.1$                    | $2.0 \pm 0.2$ | $2.0 \pm 0.1$ |
|                  | 40                 | $2.0 \pm 0.3$                    | $2.0 \pm 0.3$ | $2.0 \pm 0.3$ |
|                  | 50                 | $1.0 \pm 0.1$                    | $1.0 \pm 0.2$ | $1.0 \pm 0.2$ |
|                  | 60                 | $1.4 \pm 0.3$                    | $0.5 \pm 0.1$ | $1.5 \pm 0.4$ |
| Пролин           | 30                 | $2.0 \pm 0.2$                    | $2.6 \pm 0.4$ | $2.6 \pm 0.4$ |
|                  | 40                 | $1.4 \pm 0.3$                    | $2.6 \pm 0.3$ | $2.6 \pm 0.3$ |
|                  | 50                 | $1.4 \pm 0.4$                    | $2.0 \pm 0.2$ | $2.0 \pm 0.2$ |
|                  | 60                 | $1.4 \pm 0.2$                    | $2.0 \pm 0.5$ | $2.6 \pm 0.4$ |
| Альбумин         | 5                  | $1.8 \pm 0.2$                    | $1.6 \pm 0.6$ | $3.4 \pm 0.5$ |
|                  | 10                 | $0.8 \pm 0.4$                    | $1.4 \pm 0.4$ | $1.0 \pm 0.1$ |
|                  | 15                 | $0.8 \pm 0.4$                    | $2.4 \pm 0.5$ | $1.2 \pm 0.3$ |
|                  | 20                 | $0.5 \pm 0.3$                    | $1.2 \pm 0.3$ | $1.0 \pm 0.2$ |
| Лимонная кислота | 1                  | $1.8 \pm 0.2$                    | $1.6 \pm 0.4$ | $1.8 \pm 0.2$ |
|                  | 5                  | $1.8 \pm 0.3$                    | $1.6 \pm 0.3$ | $1.5 \pm 0.4$ |
|                  | 10                 | $2.0 \pm 0.1$                    | $1.4 \pm 0.4$ | $1.2 \pm 0.3$ |
|                  | 15                 | $1.5 \pm 0.2$                    | $1.5 \pm 0.4$ | $1.2 \pm 0.4$ |

протекающих в растворе. Также были рассчитаны соответствующие константы скорости реакции для двух участков (табл. 3).

Расчеты показывают, что для первого участка это значение больше, чем для второго, при всех рассматриваемых величинах пересыщения. Такое поведение указывает на то, что первая стадия лимитируется скоростью диффузии ионов к поверхности вещества твердой фазы, что подтверждается данными [24, 25]. При изучении кинетики кристаллизационных процессов наибольший интерес представляет первый участок, который в большей степени соответствует росту кристаллов.

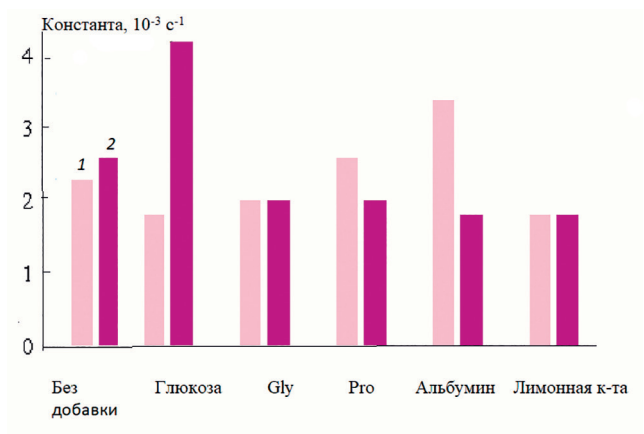
Отметим, что константа скорости кристаллизации уменьшается с ростом пересыщения. Это можно объяснить тем, что при увеличении содержания осадкообразующих ионов в исходном растворе растет число зародышей кристаллизации, поэтому замедляется скорость роста кристаллов. При малых пересыщениях в системе преобладает гетерогенное зарождение и осуществляется

дальнейший рост, а в системе с большей концентрацией кристаллообразующих компонентов реализуется гомогенный механизм зарождения с появлением большего количества критических зародышей, преобладающими являются процессы коагуляции [27].

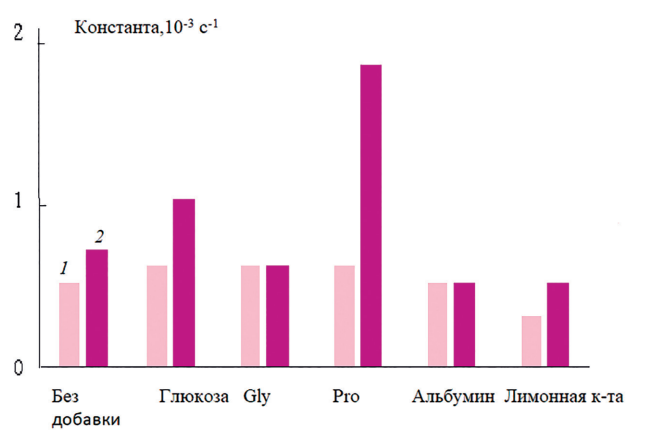
Аналогичные экспериментальные зависимости были получены для модельных растворов синонии с органическими добавками (табл. 4, 5). При сравнении влияния добавок на первом участке кинетических кривых видно, что при минимальном пересыщении глюкоза, глицин и лимонная кислота вызывают ингибирование роста кристаллов, а добавки пролина и альбумина проявляют ускоряющий эффект. При максимальном пересыщении модельного раствора синонии все добавки, кроме глюкозы, обладают ингибирующим эффектом (рис. 2, 3). При взаимодействии глюкозы с исследуемым раствором возможно образование глюконата кальция ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CaO}_{14}$ ), который может способствовать гетерогенному зарождению ввиду

**Таблица 5.** Значения констант кристаллизации в зависимости от пересыщений и концентрации примесей (участок 2)

| Примесь, мг/л    | Концентрация, мг/л | Константа, $10^3 \text{ c}^{-1}$ |               |               |
|------------------|--------------------|----------------------------------|---------------|---------------|
|                  |                    | $S = 1.5$                        | $S = 2$       | $S = 2.5$     |
| Без добавки      |                    | $0.7 \pm 0.2$                    | $0.4 \pm 0.1$ | $0.5 \pm 0.1$ |
| Глюкоза          | 60                 | $0.6 \pm 0.3$                    | $0.6 \pm 0.2$ | $1.0 \pm 0.1$ |
|                  | 80                 | $0.6 \pm 0.2$                    | $1.0 \pm 0.1$ | $1.0 \pm 0.1$ |
|                  | 90                 | $0.8 \pm 0.2$                    | $1.0 \pm 0.1$ | $0.6 \pm 0.1$ |
|                  | 110                | $1.0 \pm 0.3$                    | $1.2 \pm 0.1$ | $0.5 \pm 0.3$ |
| Глицин           | 30                 | $0.6 \pm 0.2$                    | $0.6 \pm 0.2$ | $0.6 \pm 0.3$ |
|                  | 40                 | $0.6 \pm 0.2$                    | $0.5 \pm 0.1$ | $0.6 \pm 0.2$ |
|                  | 50                 | $1.0 \pm 0.1$                    | $0.5 \pm 0.2$ | $0.6 \pm 0.2$ |
|                  | 60                 | $0.6 \pm 0.1$                    | $0.3 \pm 0.1$ | $0.4 \pm 0.1$ |
| Пролин           | 30                 | $0.6 \pm 0.2$                    | $0.6 \pm 0.2$ | $1.8 \pm 0.3$ |
|                  | 40                 | $0.6 \pm 0.1$                    | $0.6 \pm 0.1$ | $1.4 \pm 0.2$ |
|                  | 50                 | $0.6 \pm 0.2$                    | $0.6 \pm 0.2$ | $1.0 \pm 0.1$ |
|                  | 60                 | $1.0 \pm 0.1$                    | $0.8 \pm 0.2$ | $1.0 \pm 0.1$ |
| Альбумин         | 5                  | $0.5 \pm 0.1$                    | $0.6 \pm 0.1$ | $0.3 \pm 0.1$ |
|                  | 10                 | $0.3 \pm 0.1$                    | $0.3 \pm 0.2$ | $0.6 \pm 0.2$ |
|                  | 15                 | $0.3 \pm 0.1$                    | $0.3 \pm 0.1$ | $0.8 \pm 0.3$ |
|                  | 20                 | $0.3 \pm 0.2$                    | $0.6 \pm 0.2$ | $0.8 \pm 0.2$ |
| Лимонная кислота | 1                  | $0.3 \pm 0.1$                    | $0.5 \pm 0.2$ | $0.5 \pm 0.1$ |
|                  | 5                  | $0.6 \pm 0.2$                    | $0.3 \pm 0.1$ | $0.3 \pm 0.1$ |
|                  | 10                 | $0.8 \pm 0.3$                    | $0.3 \pm 0.1$ | $0.3 \pm 0.1$ |
|                  | 15                 | $0.8 \pm 0.2$                    | $0.1 \pm 0.1$ | $0.6 \pm 0.1$ |



**Рис. 2.** Константы кристаллизации для минимальных концентраций различных добавок при пересыщении  $S$  (участок 1): минимальном 1.5 (1), максимальном 2.5 (2).



**Рис. 3.** Константы кристаллизации для минимальных концентраций различных добавок при пересыщении  $S$  (участок 2): минимальном 1.5 (1), максимальном 2.5 (2).



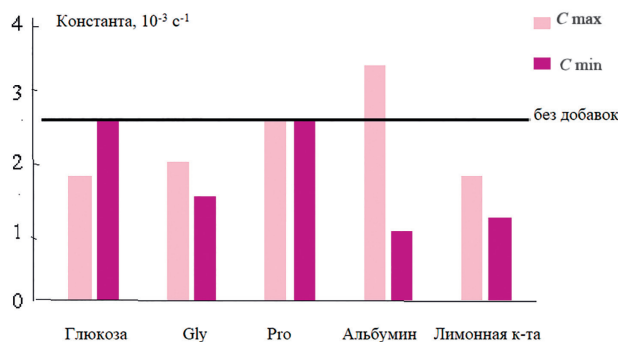


Рис. 4. Константы кристаллизации при максимальной и минимальной концентрациях различных добавок и  $S = 2.5$  (участок 1).

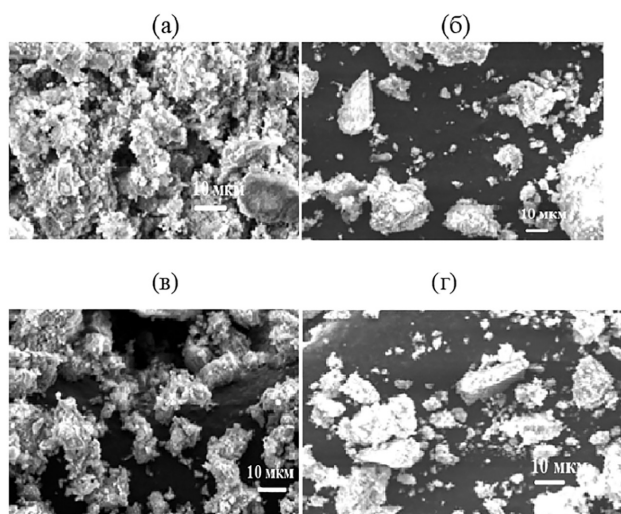


Рис. 5. РЭМ-изображения (1000-кратное увеличение) полученных образцов чистого гидроксилапатита (а) и в присутствии альбумина концентрацией 5 (б), 7 (в), 10 г/л (г).

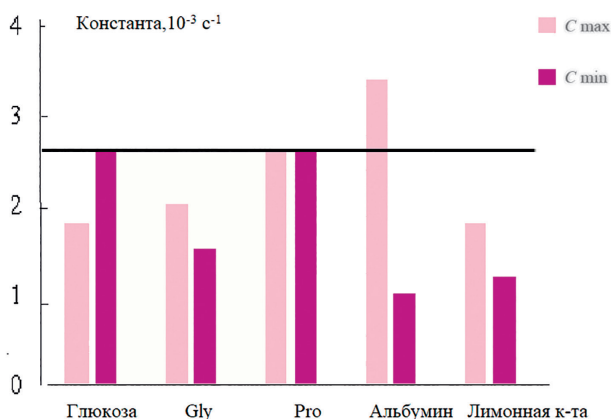


Рис. 6. Константы кристаллизации при максимальной и минимальной концентрациях добавок и  $S = 2.5$  (участок 2).

образования затравки, необходимой для кристаллизации фосфатов кальция, и тем самым катализировать процесс агрегации частиц.

Таким образом, увеличение пересыщения раствора нивелирует влияние ряда органических добавок на процесс кристаллизации в модельном растворе синовии, что хорошо согласуется с исследованиями кристаллизации других физиологических растворов [7, 23, 27].

На втором участке кинетических кривых эффект влияния добавок нивелируется во всем диапазоне пересыщений и только в случае глюкозы (как и на первом участке, наблюдается незначительное увеличение), а в случае пролина отмечается увеличение константы скорости реакции при максимальном пересыщении в 5 раз, что, вероятно, связано со строением данного соединения и влиянием стерического эффекта.

Для выявления влияния концентрации органических добавок на кинетику кристаллизации построены диаграммы констант скорости реакции для минимальной и максимальной концентраций примесей (рис. 4).

Видно, что на первом участке кинетической кривой при максимальной и минимальной концентрациях все добавки обладают ингибирующим действием, а с ростом концентрации примеси данный эффект возрастает для глицина и лимонной кислоты. Наибольшее влияние концентрации примеси характерно для альбумина при его максимальном значении (рис. 4).

Известно, что альбумин является одним из важнейших белков, необходимых для функционирования человеческого организма (составляет 40–60% от общего количества белка плазмы). Он обеспечивает транспорт веществ, инициирует минерализацию и регулирует скорость роста кристаллов минеральной фазы, выступает резервом аминокислот для синтеза вновь образовавшихся белков.

Исследование текстуры и морфологии осадков, полученных в присутствии альбумина из модельного раствора синовии, проведено методами БЭТ и РЭМ. Установлено, что присутствие альбумина в модельной среде приводит к формированию композитов с меньшей удельной поверхностью (табл. 6).

При содержании альбумина 10 г/л удельная площадь образца в 5 раз меньше удельной поверхности образца чистого гидроксилапатита. Можно предположить, что снижение площади удельной поверхности происходит за счет адсорбционных взаимодействий заряженных участков белка с поверхностью нестехиометричного карбонатсодержащего гидроксилапатита.

На РЭМ-изображениях образцов видно, что частицы чистого гидроксилапатита имеют

чешуйчатоподобную форму и образуют агрегаты размером до 100 мкм (рис. 5). Использование в качестве добавки альбумина приводит к формированию конгломератов частиц неправильной формы размером 1–350 мкм. При увеличении концентрации альбумина размеры увеличиваются до 500 мкм. С ростом содержания альбумина в модельном растворе частицы приобретают округлую форму, поверхность самих осадков становится более однородной.

Анализ данных на втором участке кинетических кривых (рис. 6) показал, что при кристаллизации наибольшим промотирующим эффектом обладает пролин при максимальной и минимальной концентрациях соответственно, а также глюкоза в минимальной концентрации.

Для изучения частных кинетических характеристик в отношении ионов кальция были получены временные зависимости концентрации ионов в процессе кристаллизации при пересыщении  $S = 1.2, 2.0, 2.5$  (рис. 7). Для количественной интерпретации полученных данных определены порядок и частная константа реакции кристаллизации (табл. 7).

Обработка экспериментальных данных показывает, что порядок реакции равен нулю, что характерно для гетерогенных реакций ионного обмена, протекающих в растворе. Кинетическая константа для ионов кальция в отсутствие примесей в 2 и более раз превышает константу скорости реакции, полученную в присутствии всех используемых добавок, что соответствует основному уравнению реакции образования карбонатсодержащего гидроксилапатита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании кинетики кристаллизации определены порядок и константы реакции. Порядок реакции кристаллизации для всех рассмотренных систем равен нулю. Константа кристаллизации на первом участке кинетической кривой больше, чем на втором. Кинетическая константа для ионов кальция в отсутствие примесей больше, чем при их наличии.

Установлено влияние органических добавок на процессы кристаллизации в модельном растворе синонии (неорганический состав): на первом участке кинетических кривых глюкоза проявляет ускоряющий эффект при максимальном пересыщении, альбумин — при минимальном; на втором участке при максимальном пересыщении глюкоза и пролин демонстрируют ускоряющий эффект; с ростом концентрации эффект ингибирования стадии роста уменьшается для всех примесей, в большей степени этот эффект характерен для альбумина.

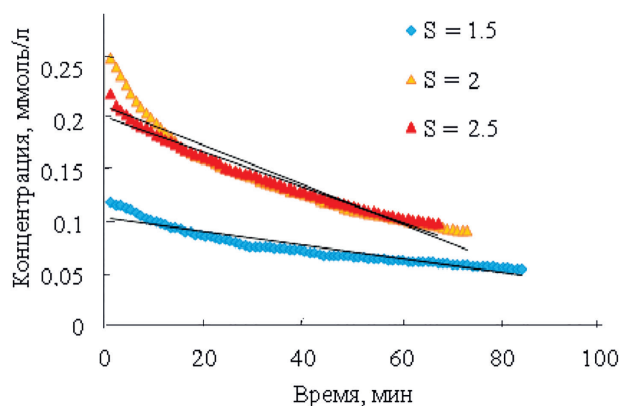
**Таблица 6.** Площадь удельной поверхности образцов гидроксилапатит/альбумин

| Образец            | $S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$ |
|--------------------|-------------------------------|
| ГА                 | $130 \pm 7$                   |
| ГА/Альбумин 5 г/л  | $44 \pm 2$                    |
| ГА/Альбумин 7 г/л  | $48 \pm 2$                    |
| ГА/Альбумин 10 г/л | $25 \pm 2$                    |

Примечание. ГА — гидроксилапатит.

**Таблица 7.** Частные кинетические характеристики кристаллизации для ионов кальция и модельного раствора синовиальной жидкости при максимальном пересыщении и максимальной концентрации примеси

| Примесь          | Концентрация примеси, мг/л | Константа, $10^3 \text{с}^{-1}$ |
|------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Без добавки      |                            | 0.218                           |
| Глюкоза          | 110                        | 0.098                           |
| Глицин           | 60                         | 0.091                           |
| Пролин           | 60                         | 0.058                           |
| Альбумин         | 20                         | 0.116                           |
| Лимонная кислота | 15                         | 0.097                           |



**Рис. 7.** Зависимость концентрации ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  от времени в процессе кристаллизации.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 075-03-2023).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borah B.M., Halter T.J., Xie B. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 425. P. 20.
2. Adler R.A., El-Hajj Fuleihan G., Bauer D.C. et al. // J. Bone Miner. Res. 2016. V. 31. P. 16.

3. *Golovanova O.A.* // Chem. Sustain. Develop. 2021. V. 29. № 1. P. 26.
4. *Ganda K., Puech M., Chen J.S. et al.* // Osteoporos Int. 2013. V. 24. P. 393.
5. *Golovanova O.A., Chikanova E.S.* // Crystallography Reports. 2015. V. 60. № 6. P. 960.
6. *Evans D., Webb P.B., Penkman K., Kroger R., Allison N.* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 8. P. 4300.
7. *Izatulina A.R., Nikolaev A.M., Kuz'mina M.A. et al.* // Crystals. 2019. V. 9. № 5. P. 259.
8. *Golovanova O.A., Gerk S.A., Mylnikova T.S.* // Biogenic-Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems Lecture Notes in Earth System Sciences. Switzerland: Springer, 2016. P. 443.
9. *Korneev A.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Izatulina A.R.* // Crystals. 2020. V. 10. № 6. P. 1.
10. *Ros E., Navarro S., Fernandez I. et al.* // Gastroenterology. 1986. V. 91. № 3. P. 703.  
[https://doi.org/10.1016/0016-5085\(86\)90642-6](https://doi.org/10.1016/0016-5085(86)90642-6)
11. *Юшкин Н.П.* Биоминеральные взаимодействия. М.: Наука, 2002. 60 с.
12. *Roach P., Eglin D., Rohde K., Perry C.C.* // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2007. V. 18. P. 1263.
13. *Feng B., Chen J., Zhang X.* // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 2499.
14. *Щербо А.П., Цимбалистов А.В., Пухур О.Л., Трифонов Б.В.* // Вестн. С.-Петерб. гос. мед. акад. им. И.И. Мечникова. 2007. № 1 (2). С. 124.
15. *Пухур О.Л., Сериков А.А., Янковский В.В. и др.* // Экология и развитие общества. 2014. № 1–2 (10). С. 93.
16. *Каткова В.И., Амосова О.Е., Шанина С.Н.* // Вестн. Кольского науч. центра РАН. 2018. № 4 (10). С. 31.
17. *Кузьмичева Г.М., Антонова М.О., Руденко В.И. и др.* // Фундаментальные исследования. Химические науки. 2012. № 9. Ч. 1. С. 193.
18. *Полиенко А.К., Поцелуев А.А., Ильенок С.С.* // Изв. Томского политех. ун-та. 2012. Т. 320 № 1. С. 11.
19. *Lemesheva S.A., Golovanova O.A., Izmailov R.R.* // Bull. Kazan Technol. University. 2010. № 2. P. 45.
20. *Ensrud K.E., Barrett-Connor E.L., Schwartz A. et al.* // J. Bone Miner. Res. 2004. V. 19. P. 1259.
21. *Лемешева С.А.* Дис. “Химический состав, свойства костного апатита и его аналогов”... канд. хим. наук. Омск, МПГУ, 2009. 155 с.
22. *Kolesnikov I.E., Nikolaev A.M., Frank-Kamenetskaya O.V. et al.* // Opt. Mater. 2020. V. 99. P. 109550.
23. *Golovanova O.A., Solodyankina A.A.* // Crystallography Reports. 2017. V. 62. P. 497.
24. *Козлова О.Г.* Рост и морфология кристаллов. М.: МГУ, 1972. 303 с.
25. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.
26. *Skinner H.C.W.* // Notes in Mineralogy. 2000. V. 2. P. 383.
27. *Golovanova O.A., Chikanova E.S.* // Crystallography Reports. 2015. V. 60. № 6. P. 960.



## ЭТО ОНА – ДИССИММЕТРИЯ – ТВОРИТ ЯВЛЕНИЯ

© 2024 г. Н. М. Щагина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники  
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

E-mail: ninaschagina@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.10.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 15.01.2024 г.

Статья посвящена работам в области диссимметрии кристаллов выдающегося ученого-кристаллографа нашей страны, основателя и первого директора Института кристаллографии АН СССР академика Алексея Васильевича Шубникова. На протяжении всей своей творческой жизни (около 57 лет) А. В. Шубников возвращался к этой теме, начиная с 1911 г. Он считал, как и другой выдающийся ученый, академик Владимир Иванович Вернадский, проблему диссимметрии очень важной, но малоизученной. Результаты этих исследований имеют большое значение и могут быть использованы в практических целях.

DOI: 10.31857/S0023476124010237 EDN: selcvo

*В науке правда всегда побеждает.*

*Макс Перути,  
основатель рентгеновской  
белковой кристаллографии*

Проблема морфологической диссимметрии кристаллов интересовала Алексея Васильевича Шубникова на протяжении практически всей его творческой жизни. Термин “диссимметрия” имеет широкое распространение в кристаллографической, химической и физической литературе. Впервые он был введен в науку, по мнению А.В. Шубникова, Луи Пастером, который под диссимметрией подразумевал свойство определенных фигур не совмещаться простым наложением со своим зеркальным изображением. Примером таких фигур может служить фигура руки человека: известно, что фигура правой руки не может быть совмещена простым наложением со своим зеркальным изображением, т.е. с фигурой левой руки. В настоящее время можно определить диссимметрию Пастера как отсутствие в фигуре элементов симметрии второго рода; им отвечают операции симметрии, эквивалентные нечетному числу отражений в плоскостях (простое отражение в одной плоскости, инверсия, зеркальные повороты, скользящее отражение).

Понятие диссимметрии у Пьера Кюри шире. Под диссимметрией он подразумевает просто совокупность всех элементов симметрии, отсутствующих в фигуре. Очень важно отметить следующее существенное различие между симметрией

(совокупностью присутствующих элементов симметрии) и диссимметрией (совокупностью отсутствующих элементов симметрии). По Пьеру Кюри, для предсказания новых явлений диссимметрия более существенна, чем симметрия. Поскольку число отсутствующих элементов симметрии всегда бесконечно велико, проще перечислять элементы симметрии (присутствующие), чем элементы диссимметрии (отсутствующие). Развивая свои основные положения, цитированные выше, Пьер Кюри приходит к следующему чрезвычайно важному выводу: “Когда несколько различных явлений природы накладываются друг на друга, образуя одну систему, диссимметрии их складываются. В результате остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для каждого явления, взятого отдельно”.

Первая работа А.В. Шубникова в этой области выполнена им в 1911 г. Это была дипломная работа студента естественного отделения физико-математического факультета Московского университета. Тему предложил академик В.И. Вернадский. Работа была посвящена кристаллам бихромата калия: “О габитусе и росте кристаллов  $K_2Cr_2O_7$  в связи с их симметрией”. В этой работе А.В. Шубников показал, что кристаллы бихромата калия не обладают центром симметрии вопреки принятому в то время мнению. После блестящей защиты дипломной работы в том же году статья на эту тему была опубликована [1].

Следующая работа с подтверждением этой точки зрения была опубликована им в 1931 г. [2].

Алексей Васильевич опять возвращается к проблеме отсутствия центра симметрии у кристаллов  $K_2Cr_2O_7$ , когда он вплотную приступил к своему плану создания Института кристаллографии АН СССР. В 1937 г. была создана Лаборатория кристаллографии АН СССР под его руководством и нужно было определить научную программу будущего Института кристаллографии под эгидой АН СССР. И здесь на первый план выходит программное письмо академика Владимира Ивановича Вернадского (июль 1937 г.). В.И. Вернадский — один из первых значимых ученых нашей страны, который не только поддержал с самого начала идею создания Института кристаллографии, но и активно помогал А.В. Шубникову быстрее ее осуществить. В своем письме он обозначил на многие годы научные задачи кристаллографии, важнейшие для нашей страны в те годы. В этом письме наряду со многими другими есть такой настоятельный совет: “Вопрос о диссимметрии не должен отойти из кругозора кристаллографов. Работа Кюри должна быть доведена до конца. Всего наилучшего. Ваш В. Вернадский” [3]. Кстати, это письмо (обычная почтовая открытка), написанное мелким убористым почерком, обнаружено автором этой статьи в Архиве РАН. Оно не было ранее опубликовано, а также не вошло в 24-томник Трудов В.И. Вернадского, изданных в 2013 г. Далее в 1946 г. в Англии А.В. Шубников делает доклад на тему диссимметрии на одном из заседаний конференции, организованной Международным союзом кристаллографов.

*Но как могло случиться, что природа почти симметрична, а не абсолютно симметрична?*

*...боги сотворили свои законы только приближенно симметричными, чтобы мы не завидовали их совершенству.*

*Р. Фейнман*

В 1955 г. А.В. Шубников совместно со своей аспиранткой В.С. Подиско публикует обширную статью “О связи между морфологической и физической диссимметрией некоторых кристаллов” [4]. В этой статье он возвращается к вопросу диссимметрии бихромата калия, а также ряда следующих кристаллов:  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $KBr$ ,  $LiF$  и др., в которых симметрия определяется морфологической диссимметрией, а не данными, вытекающими из результатов рентгеноструктурного анализа этих кристаллов. В этой работе содержатся также данные других исследователей, работавших в этой области ранее [5–7], которые подтверждают предположение Алексея Васильевича о диссимметричности указанных выше кристаллов. Часть текста этой работы следующая: “Вопрос о симметрии кристаллов

хлористого калия имеет более широкий интерес, чем это может показаться с первого взгляда. Критическое рассмотрение этого вопроса позволяет сделать следующие выводы.

1. Наиболее тонким критерием диссимметрии кристаллов были и остаются морфологические особенности кристаллов.

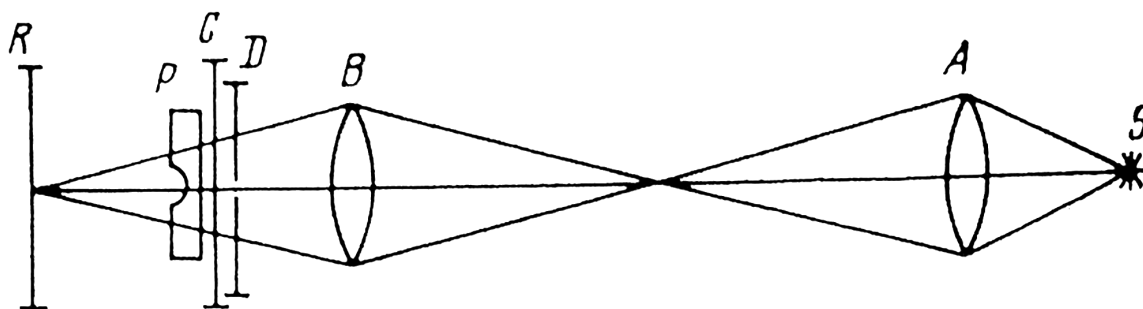
2. Морфологическая полярность направлений в кристалле не обязательно одновременно должна быть и электронной полярностью.

3. Многие из морфологически диссимметричных, а физически не диссимметричных кристаллов встречаются только в одной энантиоморфной модификации. К таким кристаллам, в частности, относятся кристаллы бихромата калия. Если невозможность существования обеих модификаций в таких кристаллах подтвердится и последующими наблюдениями, то морфологическую диссимметрию этих кристаллов можно будет объяснить только собственной диссимметрией слагающих их ионов.

4. Оправдываемое опытом и наблюдениями разделение диссимметричных кристаллов на два подкласса (диссимметричных одновременно и морфологически и электрически и диссимметричных только морфологически) требует определенного расширения понятия симметрии кристаллов. Возможно, что это требование может быть удовлетворено учением об антисимметрии, разрабатываемым одним из авторов этой статьи.

5. Кристаллы бихромата калия, хлористого калия, хлористого аммония и другие подобные кристаллы, упоминаемые в настоящей работе, должны быть возвращены в кристаллографических справочниках на свои прежние места”. (То есть, по мнению Алексея Васильевича, эти кристаллы не имеют центра симметрии.)

В 1956 г. вышла статья Алексея Васильевича “О работах Пьера Кюри в области симметрии” [8]. А.В. Шубников подробно объясняет некоторые мысли и выводы Пьера Кюри о симметрии. Приведу только два из них: “Некоторые элементы симметрии могут сосуществовать с явлением, но они не являются обязательными. Обязательным является лишь отсутствие некоторых элементов симметрии. Это она — диссимметрия — творит явления”. И второе: “К неоспоримым отрицательным выводам относится, например, утверждение, что в кристаллах, обладающих центром симметрии, невозможны пьезоэлектрические явления. К неуверенным положительным выводам можно отнести обратное положение: пьезоэлектричество возможно только в кристаллах без центра симметрии, но оно не является обязательным”. Алексей Васильевич заканчивает эту очень интересную статью такими словами: “В заключение отметим, что идеи Пьера Кюри в области учения о симметрии нельзя



**Рис. 1.** Схема прибора для наблюдения фигур астеризма:  $S$  — источник света,  $A$  и  $B$  — собирательные линзы,  $D$  — диафрагма,  $C$  — стеклянная подставка, на которую помещается препарат  $P$  полированной поверхностью вниз,  $R$  — рамка с матовым стеклом.

считать до конца оформленными. Это сделают будущие поколения”.

В 1963 г. в Москве на Третьем Всесоюзном совещании по росту кристаллов А. В. Шубников вновь (в который раз!) возвращается к проблеме симметрии кристаллов бихромата калия [9, 10]. И опять тот же вывод — существуют кристаллы, которые не обладают центром симметрии по морфологическим данным, в то время как данные структурного анализа пока говорят об обратном.

В 1966 г. А.В. Шубников сделал еще одну попытку вернуться к проблеме гипоморфных кристаллов, а я, автор статьи, с 1962 г. работала в лаборатории поисковых исследований Института кристаллографии АН СССР, руководимой академиком А.В. Шубниковым, и являлась студенткой вечернего отделения Геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Алексей Васильевич составил план моего диплома. Название одной из глав будет звучать так: “Фигуры астеризма на кристаллах хлористого калия”. Для эксперимента с кристаллами KCl нужны образцы достаточно большого размера. Такие кристаллы были выращены во ВНИИ монокристаллов в Харькове. Там уже была разработана оригинальная методика получения кристаллов большого размера из расплава (конструктор аппаратуры и метода — доктор технических наук Валентин Иванович Горилецкий).

Эксперименты, позволившие наблюдать фигуры астеризма на гранях {001} кристалла хлористого калия, проводились следующим образом. Препараты для наблюдения представляли собой пластинки с высверленными углублениями в виде полусферы. Сверление проводилось с помощью абразивного порошка с дистиллированной водой. После его удаления лунка промывалась и в нее помещалось несколько миллилитров дистиллированной воды. Препарат в таком виде оставлялся на некоторое

время и считался готовым для наблюдения после того, как поверхность лунки покрывалась фигурами травления. Затем нижняя грань пластинки полировалась.

Прибор для наблюдения фигур астеризма (рис. 1) был сконструирован А.В. Шубниковым в 1939 г. и видоизменен впоследствии инженером В.Ф. Парвовым. Пластика помещается за двумя линзами, через нее проходит сходящийся пучок света. Свет отклоняется вследствие преломления в гранях фигур травления, причем интенсивность тонкого пучка лучей, прошедшего через грань, суммируется с интенсивностями других лучей, прошедших через множество параллельных граней других фигур. В результате на экране или фотографической пластинке, поставленной в главной фокусной плоскости линзы, получится столько пятен, сколько сортов параллельных граней имеют фигуры травления. Благодаря тому, что грани фигур травления обыкновенно не бывают строго плоскими, пятна на экране чаще всего вытягиваются в “хвосты”, отвечающие определенным кристаллографическим зонам. На приготовленных описанным выше способом травленных пластинках кристаллов хлористого калия на грани {001} наблюдались фигуры астеризма, имевшие вид “свастики” с ветвями, всегда повернутыми влево (рис. 2а).

Для сравнения исследовались пластинки такой же ориентации кристаллов хлористого натрия. На гранях {001} этих кристаллов получались фигуры астеризма только в виде прямых крестов (рис. 2б).

Известно, что иногда правизна или левизна фигур травления может быть связана с оптической активностью травителя. В случае кристаллов хлористого калия при травлении их дистиллированной водой этот эффект маловероятен. Ни применяемая вода, ни растворенный в ней кристалл KCl не обнаруживали оптической активности с точностью до чувствительности современных поляриметров.



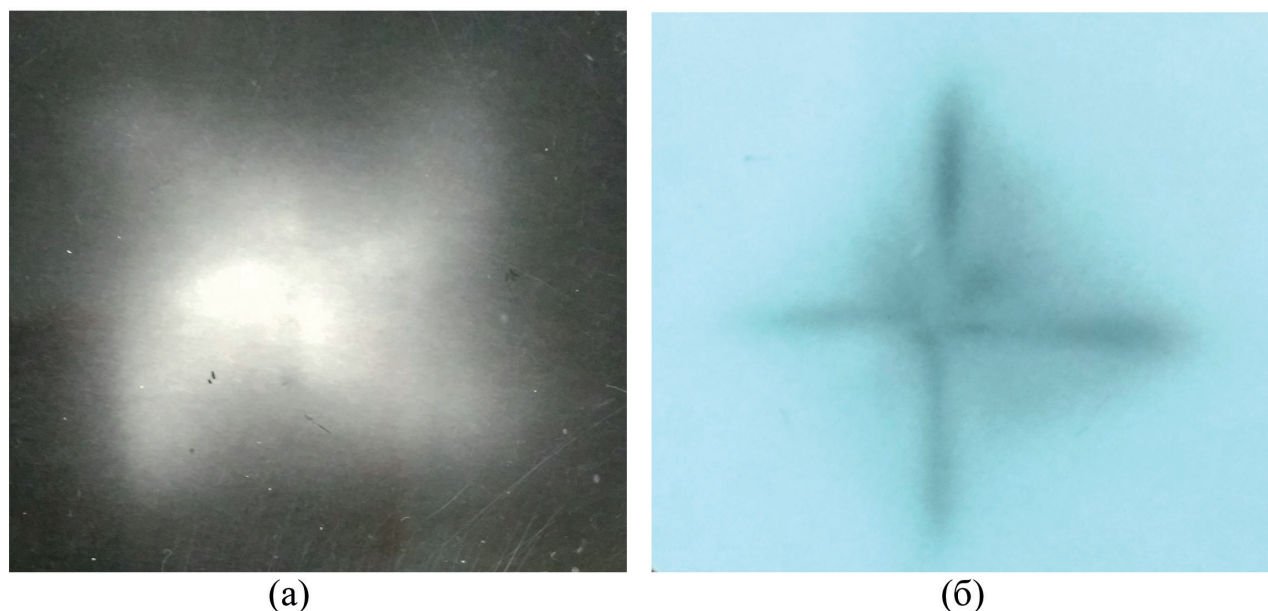


Рис. 2. Фигуры астеризма на гранях {001} кристаллов KCl (а) и NaCl (б).

Диплом мною был защищен весной 1966 г. Однако в то время наше наблюдение морфологической диссимметрии кристаллов хлористого калия все еще находилось в противоречии с рентгеноструктурными данными кристаллов, подтверждающими наличие в них центра симметрии.

Алексей Васильевич обращается с этой проблемой в лабораторию рентгеноструктурного анализа к академику Николаю Васильевичу Белову в 1967 г. К этому времени появилось более совершенное рентгеновское оборудование по сравнению с предыдущими годами, более точные методы расшифровки, обсчета полученных данных. Николай Васильевич согласился и поручил одному из своих аспирантов Эдуарду Кузьмину провести рентгеновское исследование структуры кристалла бихромата калия. В результате были подтверждены предыдущие рентгеновские данные по этому кристаллу — кристалл центросимметричен [11].

Результатом теоретических работ в области различных аспектов симметрии стало созданное А.В. Шубниковым учение об антисимметрии и вывод точечных кристаллографических и предельных групп антисимметрии, а также пространственных групп антисимметрии, называемых теперь во всем мире шубниковскими. Первая книга А.В. Шубникова по теории симметрии была опубликована в 1940 г. [12]. Второе издание этой книги, написанное совместно с В.А. Копциком, в котором описаны в том числе пространственные группы антисимметрии, вышло в 1972 г. [13]. В 2004 г. данная книга переиздана с дополнениями С.В. Петухова и А.Л. Талиса [14].

Учение об антисимметрии справедливо считается одним из крупнейших достижений в области кристаллографической симметрии. Оно нашло многочисленные применения не только в кристаллографии (структурный анализ, описание двойников), но и в других областях физики (например, магнитные группы симметрии).

А.В. Шубников — зачинатель отечественной промышленности синтетических кристаллов сегнетовой соли, кварца. Также им были созданы кафедры кристаллографии в МГУ и других учебных заведениях страны.

Однако вернемся в 1966 г. В Москве проходит VII Генеральная ассамблея и Международный конгресс и симпозиум Международного союза кристаллографов (МСК). Более тысячи ученых со всего мира приехали в Москву. У Алексея Васильевича появилась редчайшая возможность выступить перед огромной научной аудиторией. Он выбрал тему доклада “Антисимметрия”. Издательством “Наука” была выпущена брошюра с текстом доклада тиражом 1000 экземпляров. Начинается доклад с описания классической симметрии. Первый подзаголовок — “Диссимметрия”.

Кроме того, Алексей Васильевич обратился к участникам конгресса с такими словами: “...В свое время крупнейший кристаллограф Евраф Степанович Федоров принимал кристаллографию за основу наук о неорганической природе. В настоящее время мы видим, как наша наука проникает и в ряд наук о живой природе”. Письмо датировано 19.07.1966 г. И это уже давно наши реалии!

Отметим, что инициированный Алексеем Васильевичем интерес к проблеме структурных особенностей у кристаллов с признаками диссимметрии у “структурщиков” со временем не пропал. В 1985 г. опубликована статья, посвященная прецизионному исследованию распределения электронной плотности в кристаллах KCl и LiF методом  $\lambda$ -дифрактометрии. При этом в кристалле KCl было обнаружено “расширение” иона калия и “сжатие” иона хлора по сравнению с формой свободных ионов и отклонение от сферичности в распределении валентных электронов [15]. Тогда же, в 1987 г., по предложению профессора Валентина Ивановича Симонова в журнале “Кристаллография” была напечатана работа “О фигурах астеризма на кристаллах KCl” [16], а в 1987 г. в кандидатской работе Тамазяна [17] снова осуществлена на новом уровне попытка уточнения атомной структуры кристаллов бихромата калия.

В 1963 г. опубликована небольшая статья А.В. Шубникова “Какая информация содержится в правильной системе точек” [18]. В статье А.В. Шубников критикует часто встречающееся утверждение, что необходимая и достаточная математическая информация о пространственной группе симметрии всегда может быть получена из свойств ее общей правильной системы точек и убедительно показывает, что пространственная группа может быть описана лишь правильной системой асимметричных (диссимметричных) фигур. А.В. Шубников обратил внимание на тот факт, что для некоторых пространственных групп все правильные системы точек (объектов со сферической симметрией) имеют симметрию более высокую, чем “породившая” их группа. Из этого, в частности, следует, что число симметрично-неэквивалентных правильных систем объектов со сферической симметрией (правильных систем точек) меньше, чем число взаимно-неизоморфных федоровских групп в пространстве данной размерности. В частности, в двумерном пространстве таких правильных систем 13, в трехмерном – 177 [19].

Наконец приходит понимание, что в мире кристаллов часто встречается ситуация, когда отдельные фрагменты атомной структуры имеют симметрию более высокую, чем симметрия кристалла в целом, и атомную структуру ряда неорганических кристаллов можно представить как усложнение классических плотнейших упаковок. При этом наиболее часто используются термины “симметрия”, “асимметрия” и “диссимметрия”. В ходе исследований ученые следуют методологии, которая была разработана выдающимися представителями российской и советской кристаллографической научной школы. В среде кристаллографов в настоящее время, однако, чаще используется не термин “диссимметрия”, а другой

термин – “псевдосимметрия”. Под псевдосимметрией понимается наличие в структуре атомного фрагмента, симметрия которого описывается некоторой надгруппой пространственной группы симметрии в целом. При этом обычно о псевдосимметрии говорят в случае, если высокосимметричный фрагмент атомной структуры оказывает влияние на дифракционные или какие-либо другие физические свойства кристалла [19].

Видим, что идеи А.В. Шубникова о важности “диссимметрии, творящей явления” не только живы, но и получили развитие в трудах следующего поколения ученых кристаллографов. Идеи симметрии, диссимметрии и теоретико-групповые методы описания объектов и явлений природы в настоящее время широко применяются не только в физике твердого тела и других смежных дисциплинах, но и в биологии [20, 21] и даже в вопросах об эволюции мира [22].

Анализируя жизненный путь Алексея Васильевича Шубникова, так и хочется предположить, что он появился на Земле с готовой, ему уже известной, программой действий. Научное наследие академика А.В. Шубникова неисчерпаемо. Оно нуждается в тщательном изучении. Его изящные и в то же время практичные идеи до сих пор поражают своей оригинальностью.

В заключение можно привести одно из высказываний великого ученого Альберта Эйнштейна: “Только те, кто предпринимает абсурдные попытки, могут достичь невозможного”. И это – о Шубникове Алексее Васильевиче.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schubnikov A.V.* // Z. Krist. 1911. В. 50. № 1. S. 19.
2. *Schubnikov A.V.* // Z. Krist. 1931. В. 76. № 4–5. S. 469.
3. *Щагина Н.М.* // Природа. 2014. № 1. С. 43.
4. *Подиско В.С., Шубников А.В.* // Труды института кристаллографии АН СССР. 1955. Вып. 11. С. 212.
5. *Brauns R.* // Neues Jahrb. Mineral. В. 1889. В. 1. № 2. S. 113.
6. *Sprockhof M.* // Neues Jahrb. Mineral. В. 1904. В. 18. S. 117.
7. *Shubnikov A.V.* // Z. Krist. 1929. В. 69. S. 516.
8. *Шубников А.В.* // Успехи физ. наук. 1956. Т. 49. Вып. 4. С. 591.
9. *Шубников А.В.* Проблема диссимметрии материальных объектов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 56 с.
10. *Шубников А.В.* // Диссимметрия. В кн.: Вопросы минералогии и петрографии. М., Л., 1963. С. 158.
11. *Кузьмин Э.А.* Дисс. “Расшифровка функции Патерсона по сильным (кратным) пикам кристаллической структуры  $K_2Ce_2O_9$ ,  $Na_2ZnGeO_4$

- и  $\text{La}(\text{Sm})_4\text{O}_7$ ” канд. физ.-мат. наук. Горький—Москва, 1968. 106 с.
12. Шубников А.В. Симметрия. Законы симметрии и их применение в науке, технике и прикладном искусстве. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 176 с.
  13. Шубников А.В., Коцник В.А. Симметрия в науке и искусстве. 2-е изд. М.: Наука, 1972. 350 с.
  14. Шубников А.В., Коцник В.А. Симметрия в науке и искусстве. 3-е изд. М. — Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. 560 с.
  15. Schmidt M.S., Colella R., Yoder-Short D.R. // Acta Cryst. A. 1985. V. 41. P. 171.
  16. Щагина Н.М. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 3. С. 798.
  17. Тамазян Р.А. Дисс. “Рентгеноструктурное исследование Na, Ca, Ba, TR силикатов при наличии в образцах микродвойникования” канд. физ.-мат. наук. Москва, 1987. 186 с.
  18. Шубников А.В. // Кристаллография. 1963. Т. 6. С. 943.
  19. Чупрунов Е.В. Симметрия и псевдосимметрия кристаллов. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2015. 658 с.
  20. Урманцев Ю.М. Симметрия природы и природа симметрии. М.: Изд-во Ком Книга, 2007. 229 с.
  21. Гелашвили Д.Б., Чупрунов Е.В., Сомов Н.В. и др. Псевдосимметрия в живой природе. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2016. 363 с.
  22. Урусов В.С. Симметрия-диссимметрия в эволюции мира. От рождения вселенной до развития жизни на Земле. М.: КД Либроком, 2013. 260 с.



**СЕРГЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ПИКИН**  
**(08.04.1941–12.01.2024)**



12 января 2024 г. ушел из жизни замечательный человек и выдающийся ученый, профессор, главный научный сотрудник Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Сергей Алексеевич Пикин.

Сергей Алексеевич родился 8 апреля 1941 г. в Архангельске. В 1964 г. он окончил Московский инженерно-физический институт, в 1967 г. — аспирантуру при Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова, а в 1968 г. защитил кандидатскую диссертацию по фазовым переходам в ферромагнетиках. С декабря 1967 г. и до конца жизни вся научная деятельность С.А. Пикина протекала в Институте кристаллографии, где он прошел путь от младшего до главного научного сотрудника, заместителя директора по научной работе (1990–2003 гг.). Многие годы (1998–2016 гг.) он руководил Отделом теоретических исследований.

С.А. Пикин — автор более 200 научных работ, в том числе шести монографий, переведенных на иностранные языки, многочисленных научно-популярных публикаций. Он являлся членом редколлегий журналов “Кристаллография” и “Molecular

Crystals and Liquid Crystals”, много лет возглавлял правление жидкокристаллического общества “Содружество” и руководил общеинститутским семинаром по физическим свойствам кристаллов.

Работы Сергея Алексеевича в самых различных областях физики получили мировое признание. Он развил строгую теорию электрогидродинамических неустойчивостей в нематических жидких кристаллах (ЖК). Предсказания этих работ оказались в отличном согласии с результатами экспериментальных исследований, определив выбор оптимальных составов и режимов работы, создаваемых тогда первых электрооптических устройств, использующих эффект динамического рассеяния света в нематических ЖК. Результаты исследований ЖК этого периода отмечены присуждением С.А. Пикину в 1985 г. в составе авторского коллектива Государственной премии СССР за работу “Фундаментальные исследования фоторефрактивных и жидких кристаллов для оптических систем обработки информации”.

С.А. Пикин и его ученики заложили основы современной теории структурных превращений в ЖК, впервые теоретически описали флексоэлектрический эффект в нематиках и смектиках с учетом структурных дефектов и влияния поверхности. Особо следует отметить разработанную С.А. Пикиным феноменологическую теорию фазовых переходов в сегнетоэлектрических ЖК и развитую совместно с сотрудниками микроскопическую теорию сегнетоэлектричества в хиральных смектиках С. Под его руководством сложился коллектив, пользующийся заслуженным авторитетом среди отечественных и зарубежных специалистов. Сергей Алексеевич был удостоен премии А. Гумбольдта (Германия) за работы в данной области.

В XXI в. на стыке физики, химии и биологии возникли новые научные направления, и Сергей Алексеевич теоретически описал макромолекулярные моторы, играющие фундаментальную роль в жизнедеятельности клеток. Ему удалось построить физические модели функционирования ряда биологических нанообъектов. Эти работы заложили основу сотрудничества физиков и ученых других специальностей (биохимиков и медиков, экспериментаторов и теоретиков), необходимого для понимания функционирования иммунных систем и создания способов защиты клеток от инфекционных

повреждений. Одновременно с этим С.А. Пикин теоретически исследовал структуру ядра Земли и предложил свою модель фазового перехода между его твердым и жидким компонентами.

Сергей Алексеевич обладал безупречными человеческими качествами, сочетая мудрость и принципиальность, благожелательность, отзывчивость, скромность и подлинную интеллигентность. Он

всегда был готов поддержать коллег в трудную минуту. Сочинял замечательные стихи, философские и лирические, став автором нескольких поэтических книг.

Для нас всех уход Сергея Алексеевича — это тяжелая, невосполнимая утрата.

Мы выражаем глубокое соболезнование и нашу искреннюю поддержку его родным и близким.