

ISSN 1028-0960

Номер 1

Январь 2023



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 1, 2023

Исследование возможностей анализа везикулярной структуры нанолечарств на основе фосфолипидной транспортной наносистемы по данным малоуглового рассеяния нейтронов <i>М. А. Киселев, Е. В. Земляная, Е. И. Жабицкая, М. В. Башакин, А. И. Иванов</i>	3
Структуры наноалмазов с фотоактивными модификаторами <i>В. Т. Лебедев, Ю. В. Кульвелис, М. А. Сорока, Е. А. Кизима, А. Я. Вуль</i>	9
Тормозная способность вещества для пучка моноэнергетических альфа-частиц <i>Н. Н. Михеев, И. Ж. Безбах</i>	20
Особенности электронной и локальной атомной структуры эрбиевых комплексов тетрафенилпорфирина: анализ данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения <i>Р. Н. Можиль, А. М. Ионов, С. И. Божко, В. Д. Румянцева, А. П. Менушенков, А. Л. Тригуб</i>	25
Воздействие потоков кислородной плазмы на полимерные наноконпозиты с углеродными наполнителями <i>И. Д. Парфимович, Ф. Ф. Комаров, Л. А. Власукова, И. Н. Пархоменко, Л. С. Новиков, В. Н. Черник, Д. В. Жигулин</i>	31
Взаимодействие радиационного излучения с иерархическими структурами <i>Б. Л. Оксенгендлер, А. Х. Аширметов, Ф. А. Искандарова, А. Ф. Зацепин, Н. Н. Никифорова, С. Х. Сулейманов, Н. Н. Тураева</i>	37
Распределение радиационных дефектов по глубине при ионном облучении кремния <i>Н. В. Новиков, Н. Г. Чеченин, А. А. Широкова</i>	50
Изменение зарядового состояния МОП-структур с радиационно-индуцированным зарядом при сильнополевой инжекции электронов <i>Д. В. Андреев, Г. Г. Бондаренко, В. В. Андреев</i>	55
Повышение термической стабильности поверхности субмикроструктурированного никеля высокодозным ионным облучением <i>А. М. Борисов, Е. С. Машкова, М. А. Овчинников, Р. Х. Хисамов, И. И. Мусабилов, Р. У. Шаяхметов, Р. Р. Мулюков</i>	61
Изменение морфологии и прочностных свойств поверхности ванадия при воздействии ионов гелия и импульсного лазерного излучения <i>И. В. Боровицкая, С. Н. Коршунов, А. Н. Мансурова, Г. Г. Бондаренко, А. И. Гайдар, Е. В. Матвеев, Е. Е. Казилин</i>	67
Моделирование методом молекулярной динамики процессов при облучении кремния ионами фуллера C ₆₀ с энергиями 2–8 кэВ <i>К. П. Карасев, Д. А. Стрижкин, А. И. Титов, П. А. Карасев</i>	74
Трехмерное моделирование электронного обмена атомной частицы с содержащей дефекты поверхностью <i>Н. Е. Климов, И. К. Гайнуллин</i>	80
Отражение легких ионов от поверхности тел: аналитическая модель и компьютерное моделирование <i>В. П. Афанасьев, Л. Г. Лобанова, В. И. Шульга</i>	86
Моделирование влияния температуры на эмиссионные свойства катода с тонкой диэлектрической пленкой в тлеющем газовом разряде и вольт-амперную характеристику разряда <i>Г. Г. Бондаренко, В. И. Кристья, М. Р. Фишер</i>	92
Скользящее взаимодействие пучков ускоренных протонов с искривленной диэлектрической поверхностью <i>Л. А. Жиялков, В. С. Куликаускас</i>	99
Теоретическое изучение электронного обмена между металлической поверхностью и атомом водорода в возбужденном <i>p</i> -состоянии <i>С. С. Москаленко, И. К. Гайнуллин</i>	103
Опечатка	112

Contents

No. 1, 2023

Investigation of the Possibilities of Analysis of the Vesicular Structure of PTNS-Based Nanodrugs Using the Small-Angle Neutron Scattering Data <i>M. A. Kiselev, E. V. Zemlyanaya, E. I. Zhabitskaya, M.V. Bashashin, O. I. Ivankov</i>	3
Structures of Nanodiamonds with Photoactive Modifiers <i>V. T. Lebedev, Yu. V. Kulvelis, M. A. Soroka, O. A. Kyzyma, A. Ya. Vul</i>	9
Stopping Power of Matter for a Beam of Monoenergetic Alpha Particles <i>N. N. Mikheev, I. Zh. Bezbakh</i>	20
Features of the Electronic and Local Atomic Structures of Erbium Complexes of Tetraphenylporphyrin: Analysis of the Data Photoelectron Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy <i>R. N. Mozhchil, A. M. Ionov, S. I. Bozhko, V. D. Rumyantseva, A. P. Menushenkov, A. L. Trigub</i>	25
Effect of Oxygen Plasma on Polymer Nanocomposites with Carbon Fillers <i>I. D. Parfimovich, F. F. Komarov, L. A. Vlasukova, I. N. Parkhomenko, L. S. Novikov, V. N. Chernik, D. V. Zhigulin</i>	31
Interaction of Radiation with Hierarchical Structures <i>B. L. Oksengendler, A. Kh. Ashirmetov, F. A. Iskandarova, A. F. Zatsepin, N. N. Nikiforova, S. Kh. Suleimanov, N. N. Turaeva</i>	37
Depth Distribution of Radiation Defects under Ion Irradiation of Silicon <i>N. V. Novikov, N. G. Chechenin, A. A. Shirokova</i>	50
Change in the Charge State of MOS Structures with a Radiation-Induced Charge under High-Field Injection of Electrons <i>D. V. Andreev, G. G. Bondarenko, V. V. Andreev</i>	55
Increasing the Thermal Stability of the Submicrocrystalline Nickel Surface under High-Fluence Ion Irradiation <i>A. M. Borisov, E. S. Mashkova, M. A. Ovchinnikov, R. K. Khisamov, I. I. Musabirov, R. U. Shayakhmetov, R. R. Mulyukov</i>	61
Changes in the Morphology and Strength Properties of the Vanadium Surface under the Influence of Helium Ions and Pulsed Laser Irradiation <i>I. V. Borovitskaya, S. N. Korshunov, A. N. Mansurova, G. G. Bondarenko, A. I. Gaidar, E. V. Matveev, E. E. Kazilin</i>	67
Molecular Dynamic Simulation of Silicon Irradiation with 2–8 keV Buckminsterfullerene C ₆₀ Ions <i>K. P. Karasev, D. A. Strizhkin, A. I. Titov, P. A. Karasev</i>	74
3D Simulation of Electronic Exchange between an Atomic Particle and a Defect-Containing Surface <i>N. E. Klimov, I. K. Gainullin</i>	80
Reflection of Light Ions from a Solid Surface: Analytical Model and Computer Simulation <i>V. P. Afanas'ev, L. G. Lobanova, V. I. Shulga</i>	86
Modeling of the Influence of Temperature on the Emission Properties of a Cathode with a Thin Insulating Film in a Glow Gas Discharge and the Discharge Voltage–Current Characteristic <i>G. G. Bondarenko, V. I. Kristya, M. R. Fisher</i>	92
Sliding Interaction of Accelerated Proton Beams with Curved Dielectric Surface <i>L. A. Zhilyakov, V. S. Kulikauskas</i>	99
Theoretical Study of Charge Transfer between a Metal Surface and a Hydrogen Atom in the Excited <i>p</i> -State <i>S. S. Moskalenko, I. K. Gainullin</i>	103
Erattum	112

УДК 577.352.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АНАЛИЗА ВЕЗИКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ ФОСФОЛИПИДНОЙ ТРАНСПОРТНОЙ НАНОСИСТЕМЫ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2023 г. М. А. Киселев^{a, b, *}, Е. В. Земляная^{a, b}, Е. И. Жабицкая^{a, b},
М. В. Башакин^{a, b}, А. И. Иваньков^{a, c, d}

^aОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^bГосударственный университет “Дубна”, Дубна, 141980 Россия

^cИнститут проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль, 07270 Украина

^dКиевский национальный университет им. Т. Шевченко, Киев, 01601 Украина

*e-mail: kiselev@jinr.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Проведен анализ спектров малоуглового рассеяния нейтронов на полидисперсных популяциях однослойных везикул в зависимости от концентрации мальтозы в растворе тяжелой воды. Измерения спектров проведены на малоугловом спектрометре “ЮМО”. Исследованы два вида наносистем: фосфолипидная транспортная наносистема, а также наноллекарство “Индолип” на основе фосфолипидной транспортной наносистемы. Обсуждены возможности получения информации о везикулярной структуре наноллекарств на базе фосфолипидной транспортной наносистемы по данным малоуглового рассеяния нейтронов. Проведенный анализ спектров малоуглового рассеяния основан на применении метода разделенных формфакторов. Полученные значения базовых структурных параметров указанных везикулярных систем (средний радиус везикул в популяции, толщина бислоя поперек мембраны, коэффициент полидисперсности и др.) в целом согласуются с соответствующими результатами аналогичной обработки данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Однако по сравнению с малоугловым рентгеновским рассеянием метод малоуглового рассеяния нейтронов оказывается менее чувствительным к детальному учету особенностей структуры бислоя оболочки везикул.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние нейтронов, метод разделенных формфакторов, фосфолипидная транспортная система, “Индолип”, однослойные везикулы фосфолипидов.

DOI: 10.31857/S1028096023010119, **EDN:** BLDRAL

ВВЕДЕНИЕ

Одним из активно развиваемых в последние годы способов повышения эффективности существующих лекарств является разработка для них систем транспорта (доставки) с применением современных нанотехнологий. В настоящее время готовые лекарственные формы, разработанные на основе различных систем транспорта, уже внедрены в медицинскую практику. Эти препараты отличаются высокой эффективностью и широко востребованы на рынке лекарственных средств.

Наиболее перспективными с этой точки зрения представляются системы транспорта лекарств на основе фосфолипидов [1]. Однослойные везикулы (полые наноразмерные частицы, содержимое которых ограничено одним бислоем) фосфолипидов размерами 20–200 нм позволяют транспортировать как водорастворимые, так и водонерастворимые молекулы лекарств [2] и, со-

ответственно, относятся к наноллекарствам. Как установлено в последние годы, уменьшение размеров и площади поверхности частиц, используемых для транспорта лекарств, существенно продлевает время циркуляции лекарств в кровотоке и тем самым увеличивает терапевтическую эффективность воздействия лекарственной субстанции на человеческий организм [3].

Гидрофильные (растворимые в воде) молекулы действующего вещества лекарственной формы могут встраиваться во внутреннюю область везикулы, заполненную водой, а гидрофобные (нерастворимые в воде) молекулы лекарства могут встраиваться в фосфолипидный бислой везикулы. Для эффективного практического использования везикул в качестве системы доставки лекарств, а также для улучшения технологии их производства необходима точная информация об их структуре.

Известным и широко используемым экспериментальным методом исследования структуры везикулярных систем является малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) и рентгеновских лучей (МУРР) [4–7]. Развитый в работах [8, 9] метод разделенных формфакторов (РФФ) представляет собой эффективный инструмент анализа спектров малоуглового рассеяния на полидисперсных везикулах фосфолипидов в избытке жидкости для получения информации о структуре и свойствах таких систем. Так, метод РФФ был успешно применен для анализа структуры однослойных везикул димиристоилфосфатидилхолина [9] при различных фазовых состояниях липидного бислоя. В [10] исследовали влияние диметилсульфоксида на структуру липидного бислоя везикул из дипальмитоилфосфатидилхолина. В работах [11–13] с помощью подхода РФФ исследованы многокомпонентные везикулярные системы на основе церамида 6, моделирующие верхний слой кожи млекопитающих (Stratum Corneum). В работах [14, 15] метод РФФ адаптирован для анализа данных МУРР.

В институте биомедицинской химии на основе растительных (соевых) фосфолипидов разработана технология получения транспортных наночастиц предельно малого размера (150–250 Å) в виде лиофильно высушенного порошка, стабильного при хранении [16]. Показано, что встраивание некоторых лекарственных субстанций в эти наночастицы существенно увеличивает их биодоступность и терапевтическую эффективность [17]. В [18] путем сравнительного анализа спектров МУРР на образцах вышеупомянутой фосфолипидной транспортной наносистемы (ФТНС) и “классической” везикулярной системы димиристоилфосфатидилхолина показано, что наночастицы ФТНС имеют морфологию однослойных везикул.

В настоящей работе представлены результаты РФФ-анализа спектров МУРН, полученных на малоугловом спектрометре “ЮМО” (ОИЯИ, Дубна) на полидисперсной популяции однослойных везикул ФТНС в зависимости от концентрации мальтозы в растворе тяжелой воды. Аналогичные расчеты сделаны для везикулярной системы лекарства “Индолип”, полученного путем встраивания молекул индометацина в липидный бислой везикулы ФТНС. Индометацин ($C_{19}H_{16}C_1NO_4$) – известный лекарственный препарат, оказывающий противовоспалительное и жаропонижающее действие.

Отметим, что лиофилизированная ФТНС состоит из соевых фосфолипидов и мальтозы с массовым соотношением компонент 1 : 4. Однослойные везикулы образуются при растворении лиофилизированного порошка ФТНС в воде. Для увеличения контраста между липидным бислоем и водой в нейтронных экспериментах используют тяжелую воду (D_2O). Увеличение концентрации ФТНС в тяжелой воде ведет к увеличению концентрации недеийтерированной мальтозы и, соот-

ветственно, увеличению фона (в нашем случае – некогерентного). Это ограничивает возможности измерения кривой МУРН в области больших значений вектора рассеяния и, следовательно, определения структуры липидного бислоя везикулы. Тем самым, применение МУРН представляется оправданным при относительно низких концентрациях ФТНС в тяжелой воде.

Целью настоящего исследования является изучение на примере систем ФТНС и “Индолипа” возможности получения информации о везикулярной структуре нанолечарств на основе анализа спектров МУРН в рамках метода РФФ при концентрациях мальтозы в D_2O 20% и ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Спектры МУРН регистрировали с помощью нейтронного спектрометра “ЮМО” в двухдетекторной геометрии [19] на импульсном реакторе “ИБР-2” (Лаборатория нейтронной физики им. Франка, ОИЯИ, Дубна, Россия). Расстояние от образца до детекторов составляло 4.5 и 13 м, что позволило проводить измерения в диапазоне переданных импульсов от 0.007 до 0.5 Å⁻¹. Первичную обработку спектров выполняли с помощью программы SAS [20]. Образцы полидисперсных популяций однослойных везикул ФТНС и “Индолипа” готовили методом растворения лиофилизированного порошка в тяжелой воде в концентрациях 5, 10 и 25%. Концентрация мальтозы после растворения препарата в D_2O составляла 4, 8 и 20% соответственно. Измерения проводили при комнатной температуре.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Для анализа структуры везикулярной системы использовали метод РФФ, основанный на факторизации выражения для амплитуды рассеяния. Метод подробно описан в ряде работ [8–10]. Ниже приведены основные формулы, определяющие данный подход.

Макроскопическое сечение малоуглового рассеяния для полидисперсной популяции однослойных везикул может быть выражено:

$$I(q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) + \frac{1}{2} \Delta^2 \frac{d^2}{dq^2} \left[\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \right] + I_B. \quad (1)$$

Здесь q – значение вектора рассеяния; Δ – второй момент функции разрешения спектрометра; I_B – интенсивность некогерентного фона. Формула для $d\Sigma(q)/d\Omega$ имеет вид:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = n \frac{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{d\Sigma}{d\Omega_{\text{мон}}}(q, R, \langle R \rangle) G(R, \langle R \rangle) dR}{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} G(R, \langle R \rangle) dR}, \quad (2)$$

где $\langle R \rangle$ – средний радиус везикулы; пределы интегрирования R_{\min} и R_{\max} выбирают в зависимости от предполагаемого размера везикул в исследуемом образце; $d\Sigma(q)/d\Omega_{\text{мон}}$ – макроскопическое сечение монодисперсной популяции везикул, определяемое как:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_{\text{мон}}}(q) = nF_s(q, R)F_b(q, d)S(q, R), \quad (3)$$

где n – число везикул на единицу объема; $S(q, R)$ – структурный фактор в форме Дебая [21]; F_s и F_b – формфакторы бесконечно тонкой сферической оболочки радиуса R и липидного бислоя толщины d соответственно:

$$F_s(q, R) = \left(4\pi \frac{R^2}{qR} \sin(qR)\right)^2, \quad (4)$$

$$F_b(q, d) = \left(\int_{-d/2}^{+d/2} \Delta\rho(x) \cos(qx) dx\right)^2.$$

Здесь $\Delta\rho(x) = \rho(x) - \rho_{D_2O}$ – разность плотности длины рассеяния нейтрона между липидным бислоем $\rho(x)$ и тяжелой водой ρ_{D_2O} (контраст). Для учета полидисперсности радиуса везикул используют распределение Шульца:

$$G(R, \langle R \rangle) = \frac{R^m}{m!} \left(\frac{m+1}{\langle R \rangle}\right)^{m+1} \exp\left[-\frac{(m+1)R}{\langle R \rangle}\right], \quad (5)$$

где m – коэффициент полидисперсности; среднеквадратичное отклонение радиуса везикул (полидисперсность) от среднего радиуса $\langle R \rangle$ рассчитывают по формуле $\sigma = (1 + m)^{-1/2}$.

В проведенных расчетах функцию $\rho(x)$ плотности длины рассеяния нейтрона липидного бислоя аппроксимировали на основе двух моделей, представленных на рис. 1. Это, во-первых, двухступенчатая модель, позволяющая учитывать различие в плотности длины рассеяния нейтронов в областях полярных “голов” и углеводородных цепочек (ρ_{CH_2} и ρ_{CH_3}) бислоя. Данная модель использована в рамках подхода РФФ для анализа спектров МУРР на везикулах димиристоилфосфатидилхолина и ФТНС [14, 15]. Второй вариант – гидрофобно-гидрофильная модель плотности, в которой распределение воды в бислое задано линейно и учтено различие плотности длины рассеяния на внешней гидрофильной и внутренней гидрофобной областях бислоя. Данная модель успешно была использована для анализа структуры различных везикулярных систем по данным МУРН [9, 11–13].

Параметрами подгонки в обоих случаях являются: средний радиус везикулы $\langle R \rangle$, коэффициент полидисперсности m , число везикул на единицу объема n , величина некогерентного фона I_b , толщина бислоя d . Для двухступенчатой модели, кроме того, уточняемыми были значения пара-

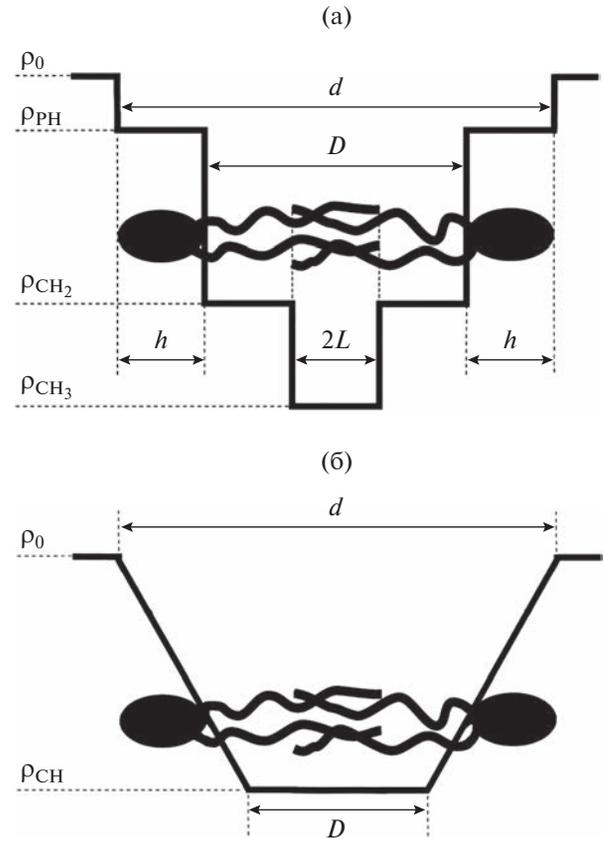


Рис. 1. Модели плотности длины рассеяния: (а) двухступенчатая модель; (б) гидрофобно-гидрофильная модель.

метра ρ_{PH} – плотности длины рассеяния нейтронов в гидрофильной области полярных “голов” и $2L$ – толщина центральной области бислоя. Толщина области полярных “голов” h может быть вычислена как $h = (d - D)/2$. Толщина области CH_2 может быть вычислена как $S = D/2 - L$.

Плотность длины рассеяния углеводородных цепочек в гидрофобно-гидрофильной модели фиксировали $\rho_{CH} = -0.36 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. В двухступенчатой модели полагали $\rho_{CH_2} = -0.292 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и $\rho_{CH_3} = -0.848 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Значения ρ_0 , характеризующие плотность длины рассеяния от раствора, составляют для концентраций мальтозы в D_2O , равных 4, 8 и 20% соответственно, 6.253×10^{10} , 5.119×10^{10} и $5.685 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Расчеты проводили на основе двух независимых подходов, обеспечивающих согласующиеся результаты. В первом использовали программу DFUMIL из библиотеки JINRLIB компьютерных программ ОИЯИ [22] для локальной минимизации функционала, определяющего отклонение расчетных сечений от экспериментальных данных в рамках обобщенного метода наименьших квадратов [23]. Во втором применяли глобальную минимизацию на основе метода асинхронной дифференциальной эволюции [24, 25]. Отметим,

Таблица 1. Расчетные параметры модели РФФ для везикулярных систем ФТНС и “Индолипа” с двухступенчатой функцией распределения плотности длины рассеяния нейтронов

Содержание мальтозы	Образец	$R, \text{Å}$	σ	$d, \text{Å}$	$D, \text{Å}$	$L, \text{Å}$	χ^2
4%	ФТНС	134 ± 3	38%	50.6 ± 0.4	27.3 ± 0.2	13.6 ± 0.9	0.7
	“Индолип”	153 ± 3	35%	39.7 ± 0.4	16.7 ± 0.2	0.0 ± 0.1	2.2
8%	ФТНС	137 ± 2	38%	47.3 ± 0.3	21.4 ± 0.2	10.7 ± 0.3	0.4
	“Индолип”	161 ± 2	38%	47.0 ± 0.3	18.2 ± 0.1	9.0 ± 0.1	0.8
20%	ФТНС	143 ± 2	30%	44.5 ± 0.3	22.6 ± 0.2	11.2 ± 0.1	0.3
	“Индолип”	156 ± 2	27%	45.1 ± 0.2	22.9 ± 0.7	12.0 ± 0.1	1.8

Таблица 2. Расчетные параметры модели РФФ для везикулярных систем ФТНС и “Индолипа” с гидрофобно-гидрофильной моделью распределения плотности длины рассеяния нейтронов

Содержание мальтозы	Образец	$R, \text{Å}$	$\sigma_R, \%$	$d, \text{Å}$	$D, \text{Å}$	χ^2
4%	ФТНС	143.9 ± 3	38%	49.8 ± 0.3	20.4 ± 0.6	3.4
	“Индолип”	164.9 ± 2	34%	45.6 ± 0.5	15.8 ± 0.9	3.3
8%	ФТНС	144.7 ± 2	38%	51.3 ± 0.2	17.6 ± 0.5	3.7
	“Индолип”	177.7 ± 2	30%	46.55 ± 0.4	16.6 ± 0.7	3.1
20%	ФТНС	157.6 ± 1	30%	49.9 ± 0.2	17.0 ± 0.3	4.1
	“Индолип”	166.6 ± 1	25%	45.8 ± 0.3	16.0 ± 0.5	9.1

что для реализации первого подхода создан онлайн-интерфейс, описанный в [26]. В настоящее время на базе платформы HUBRIIT Многофункционального информационно-вычислительного центра Лаборатории информационных технологий ОИЯИ ведут работы по созданию единой информационной системы для высокопроизводительных расчетов параметров везикулярных систем на основе анализа малоугловых спектров рассеяния методом РФФ с возможностью выбора метода минимизации и визуализации получаемых результатов.

Значения χ^2 , приведенные в таблицах, рассчитывали по формуле

$$\chi^2 = \frac{1}{N - k} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q_i) - \frac{d\Sigma}{d\Omega_{\text{exper}}}(q_i)}{\delta(q_i)} \right)^2, \quad (6)$$

где $\delta(q_i)$ – ошибка экспериментальных данных; N – число экспериментальных точек; k – количество уточняемых параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ, ОБСУЖДЕНИЕ, ВЫВОДЫ

Основные результаты расчетов параметров полидисперсных популяций однослойных везикул ФТНС и “Индолипа” в зависимости от концентрации мальтозы, полученные с использованием двухступенчатой модели бислоя, представлены в табл. 1 и на рис. 2. Из табл. 1 видно, что структурные параметры, определяющие геометрию везикул ФТНС и

“Индолипа”, в целом близки между собой, при этом размер везикул “Индолипа” оказывается на 10–15% больше по сравнению с ФТНС.

Отметим, что в большинстве расчетов по этой модели обнаружены нулевые или близкие к нулю значения толщины одной из областей, соответствующих углеводородным цепочкам CH_2 или CH_3 . Так, например, для популяции “Индолипа” с концентрацией мальтозы 4% подгонка экспериментальных данных дает $L = 0$ (область CH_3), а для популяции ФТНС при той же концентрации получено нулевое значение $S = D/2 - L$, соответствующее области углеводородных цепочек CH_2 . Это означает, что при уточнении двухступенчатая модель бислоя становится одноступенчатой. Наблюдаемая тенденция свидетельствует о том, что МУРН, по сравнению с МУРР, менее чувствителен к границам между областями внутри бислоя. Из-за этого осцилляции в правой части кривой МУРН, соответствующей рассеянию на бислое, выражены гораздо слабее, чем в случае экспериментов МУРР [15]. В связи с этим оправданным представляется использование для анализа данных МУРН более простых моделей бислоя, в том числе гидрофобно-гидрофильной модели, хорошо зарекомендовавшей себя, как уже было сказано выше, при анализе данных МУРН на везикулярных системах различного химического состава. Результаты расчетов по этой модели представлены в табл. 2 и на рис. 3. Видно, что расчеты по двум указанным моделям дают сопоставимые значения среднего радиуса, полидисперсности,

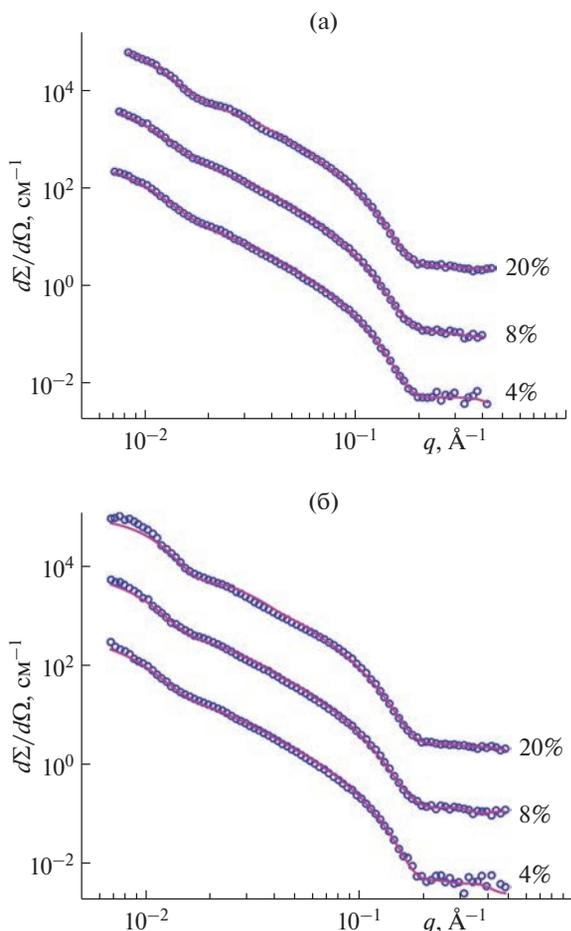


Рис. 2. Расчетные и экспериментальные спектры МУРН на образцах везикул ФТНС (а) и Индолипа (б) в растворах мальтозы с концентрацией: 4%, 8%, 20%. Расчет сделан с использованием двухступенчатой модели бислоя.

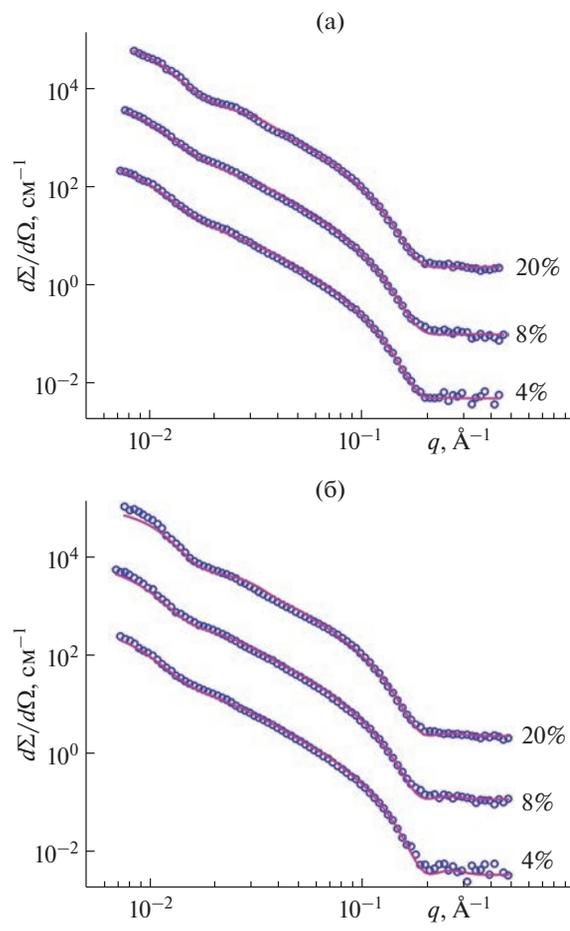


Рис. 3. Расчетные и экспериментальные спектры МУРН на образцах везикул ФТНС (а) и Индолипа (б) в растворах мальтозы с концентрацией: 4%, 8%, 20%. Расчет сделан с использованием гидрофобно-гидрофильной модели бислоя.

толщины бислоя и размера гидрофобной области для везикул ФТНС и “Индолипа”. Рассчитанный средний радиус везикул ФТНС при концентрации мальтозы 20% оказался более чем на 20% ниже значения, полученного в [15] на основе анализа данных МУРН на ФТНС при той же концентрации мальтозы. Следует отметить, что полученные значения $\langle R \rangle = 143$ (двухступенчатая модель) и 156 \AA (гидрофобно-гидрофильная модель) в целом согласуются с приближенными оценками, сделанными в [17] и [18]: $\langle R \rangle = 136$ и 160 \AA соответственно.

Таким образом, на основе проведенных расчетов можно констатировать, что МУРН применим для исследования базовых структурных параметров полидисперсных везикулярных систем нанолекарств, характеризующихся достаточно малыми размерами везикул при условии их относительно низкой концентрации в растворе тяжелой воды. Подтверждена возможность использования метода РФФ для анализа спектров МУРН, при использовании моделей без учета различий меж-

ду рассеянием на углеводородных цепочках разного типа внутри бислоя. Следует использовать менее сложные, чем при анализе данных МУРН, модели бислоя.

Отметим в заключение, что модель РФФ, определяемая формулами (1)–(5), построена в пренебрежении возможной несимметричностью бислоя. При малых размерах везикул роль несимметричности бислоя может возрастать и оказывать влияние на получаемые расчетные результаты. Учет этого фактора требует дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das S., Chaudhury A. // AAPS Pharm. Sci. Tech. 2011. V. 12. P. 62. <https://www.doi.org/10.1208/s12249-010-9563-0>
2. Martins S., Sarmiento B., Ferreira D.C. et al. // Int. J. Nanomedicine. 2007. V. 2. P. 955.
3. Стрекалова О.С. Фосфолипидные наночастицы: получение, характеристика, использование для

- транспорта лекарств в организме: Автореферат дисс. канд. биологических наук: 03.01.04. М.: ИБМХ РАМН, 2010. 27 с.
4. *Киселев М.А.* // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2011. Т. 42. С. 578.
 5. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 276 с.
 6. *Kucerka N., Mu-Ping Nieh, John Katsaras J.* // *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes.* Elsevier; Burlington: Academic Press, 2010. V. 12. P. 201.
 7. *Kiselev M.A., Lombardo D.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 2017. V. 1861. P. 3700. <https://www.doi.org/10.1016/j.bbagen.2016.04.022>
 8. *Kiselev M.A., Lesieur P., Kisselev F.M. et al.* // *J. Appl. Phys. A.* 2002. V. 74. P. S1654. <https://www.doi.org/10.1007/s003390201837>
 9. *Kiselev M.A., Zemlyanaya E.V., Aswal V.K., Neubert R.* // *Eur. Biophys. J.* 2006. V. 35. P. 477. <https://www.doi.org/10.1007/s00249-006-0055-9>
 10. *Киселев М.А., Земляная Е.В.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. С. 795. <https://www.doi.org/10.7868/S0023476117050113>
 11. *Zemlyanaya E.V., Kiselev M.A., Zbytovska J. et al.* // *Crystallogr. Rep.* 2006. V. 51. P. 22. <https://www.doi.org/10.1134/S1063774506070054>
 12. *Земляная Е.В., Киселев М.А., Нойберт Р. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 11. С. 14.
 13. *Kiselev M.A., Zemlyanaya E.V., Ryabova N.Y. et al.* // *Appl. Phys. A.* 2014. V. 116. P. 319. <https://www.doi.org/10.1007/s00339-013-8123-3>
 14. *Киселев М.А., Земляная Е.В., Жабицкая Е.И., Аксенов В.Л.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. С. 140. <https://www.doi.org/10.7868/S0023476115010117>
 15. *Киселев М.А., Земляная Е.В., Грузинов А.Ю. и др.* // Поверхность. рентген., синхротр. и нейтрон. ис- след. 2019. № 2. С. 49. <https://www.doi.org/10.1134/S0207352819020057>
 16. Патент 2463057 (Российская Федерация). Наноформа фосфолипидного препарата для перорального применения и способ ее получения / Научно-исследовательский институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН(ИБМХРАМН). Арчаков А.И., Гусева М.К., Учайкин В.Ф. и др. // МПК А61К 31/685 А61К 9/127 А61К 1/16 В82В 1/00.
 17. *Ipatova O.M., Torkhovskaya T.I., Medvedeva N.V. et al.* // *Biomed. Chem.* 2010. V. 4. P. 82.
 18. *Kiselev M.A., Zemlyanaya E.V., Ipatova O.M. et al.* // *J. Pharmaceutical Biomed. Analysis* 2015 V. 114. P. 288. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpba.2015.05.034>
 19. *Kuklin A.I., Ivankov O.I., Rogachev A.V. et al.* // *Crystallography Reports.* 2021. V. 66. № 2. P. 230. <https://www.doi.org/10.1134/S1063774521020085>
 20. *Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I. et al.* // *J. Phys.: Conference Series.* 2017. V. 848. P. 012020. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012010>
 21. *Kiselev M.A., Lesieur P., Kisselev A.M., et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2001. V. 470. P. 409. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01087-7](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01087-7)
 22. Библиотека компьютерных программ JINRLIB (2016) ОИЯИ, Дубна. <http://www.jinr.ru/programs/jinrlib>
 23. *Dymov S.N., Kurbatov V.S., Silin I.N., Yaschenko S.V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2000. V. 440. P. 431. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00758-5](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00758-5)
 24. *Zhabitskaya E.I., Zhabitsky M.V.* // *Lecture Notes in Computer Science.* Springer, 2012. V. 7125. P. 328.
 25. *Жабицкая Е.И., Жабицкий М.В.* // Математическое моделирование. 2012. Т. 24. № 12. С. 33.
 26. *Земляная Е.В., Киселев М.А., Лукьянов К.В. и др.* // Системный анализ в науке и образовании. 2017. № 4. С. 1.

Investigation of the Possibilities of Analysis of the Vesicular Structure of PTNS-Based Nanodrugs Using the Small-Angle Neutron Scattering Data

M. A. Kiselev^{1, 2, *}, E. V. Zemlyanaya^{1, 2}, E. I. Zhabitskaya^{1, 2}, M.V. Bashashin^{1, 2}, O. I. Ivankov^{1, 3, 4}

¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

²State University "Dubna", Dubna, 141980 Russia

³Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, NAS Ukraine, Chornobyl, 07270 Ukraine

⁴Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 01601 Ukraine

*e-mail: kiselev@jinr.ru

The small-angle neutron scattering spectra of polydispersed populations of unilamellar vesicles were analyzed depending on the concentration of maltose in a heavy water solution. The spectra were measured on a YuMO small-angle spectrometer at the Dzhelepov Laboratory of Neutron Physics of the Joint Institute for Nuclear Research (Dubna). Two types of nanosystems developed at the Orekhovich Institute of Biomedical Chemistry. This is a phospholipid transport nanosystem, as well as the Indolip nanodrug based on a phospholipid transport nanosystem. The possibilities of obtaining information on the vesicular structure of nanodrugs based on a phospholipid transport nanosystem using the small-angle neutron scattering data are discussed. Computer analysis of small-angle scattering spectra is based on the application of the separated form factors method. The values of the basic structural parameters of these vesicular systems (the average radius of vesicles in the population, the thickness of the bilayer across the membrane, the polydispersity coefficient, etc.) obtained on this basis are generally consistent with the corresponding results of similar processing of small-angle X-ray scattering data. However, compared with small-angle X-ray scattering, the method of small-angle neutron scattering turns out to be less sensitive to the detailed consideration of structural features of the vesicle shell bilayer.

Keywords: small-angle neutron scattering, separated form factors method, phospholipid transport system, indolip, unilamellar phospholipid vesicles.

УДК 538.91

СТРУКТУРЫ НАНОАЛМАЗОВ С ФОТОАКТИВНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

© 2023 г. В. Т. Лебедев^а *, Ю. В. Кульвелис^а, М. А. Сорока^а, Е. А. Кизима^б, А. Я. Вуль^с

^аПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
НИЦ “Курчатовский институт”, Гатчина, Ленинградская область, 188300 Россия

^бОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

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

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

Поступила в редакцию 24.04.2021 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 20.06.2022 г.

Впервые получены бинарные и тройные комплексы фуллеренов и дифталоцианинов европия с детонационными наноалмазами, способными служить платформами для доставки этих гидрофобных молекул в водные биологические среды для задач магнитно-резонансной томографии, фотодинамической терапии, диагностики с помощью люминесцентных меток. Детонационные наноалмазы (размер ~4–5 нм) имели положительный потенциал (30–70 мВ) в водной среде за счет привитых к поверхности групп (СН, СОН) в результате термообработки в атмосфере водорода. При взаимодействии положительно заряженных алмазов с электроотрицательными гидратированными фуллеренами в водной среде исходные агрегаты каждого из компонентов разрушались, а электростатическое притяжение между ними приводило к формированию устойчивых компактных комплексов размером ~20 нм по данным динамического рассеяния света и рассеяния нейтронов в коллоидах (20°C). Бинарные комплексы включали в среднем по две молекулы фуллерена на 30–40 алмазных частиц. При введении молекул дифталоцианина в бинарный коллоид формировались устойчивые тройные структуры. Полученные комплексы алмазов, фуллеренов и молекул дифталоцианина перспективны для биомедицинских применений благодаря люминесцентным и магнитным свойствам компонентов.

Ключевые слова: структура, наночастица, алмаз, комплекс, нейтрон, рассеяние, агрегат, фуллерен, дифталоцианин, биомедицина.

DOI: 10.31857/S1028096023010156, **EDN:** BLGLKV

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктуры с магнитными, люминесцентными, фотокаталитическими свойствами востребованы в биомедицине для задач фотодинамической терапии, магнитно-резонансной (МРТ) и компьютерной рентгеновской томографии, диагностики с применением люминесцентных меток [1–11]. Фотодинамическая терапия – область фотохимиотерапии, в которой введенный препарат (фотосенсибилизатор) облучают светом, и его возбужденные молекулы передают энергию молекулярному кислороду в тканях. Кислород переходит из основного триплетного состояния в возбужденное химически активное синглетное состояние, разрушая опухоль, поскольку фотосенсибилизатор преимущественно накапливается на мембранах и митохондриях опухолевых клеток [12–14]. В связи с потребностями фотодинамической терапии продолжается поиск веществ для флюоресцентной диагностики среди производ-

ных гематопорфирина, хлоринов, бензопорфиринов, феофорбидов, порфиценов, фталоцианинов, нафталоцианинов [12]. При разработке новых фотосенсибилизаторов [15–25] важно придать им также люминесцентные свойства для задач диагностики [26, 27], найти способы адресной доставки препаратов, например, путем их адсорбции на магнитные частицы, сохранив фотодинамическую активность [28]. Так, гидрофобный фотосенсибилизатор (бактериохлорин) соединяли с частицами магнетита для его целевой доставки в ткани организма с применением магнитных полей, а также для контрастирования препарата в МРТ-тестах, чтобы контролировать его накопление в пораженном органе и сократить время хирургического вмешательства [28]. Биологические применения магнитных частиц рассмотрены в обзоре [29].

Среди веществ с высоким потенциалом для фотодинамической терапии выделяется фулле-

рен C_{60} и эндофуллерены с металлонитридами ($M_3N@C_{80}$) [30]. В тестах на антимикробную активность эти вещества в виде пленок показали сильный эффект уничтожения грамположительных и грамотрицательных бактерий [30]. Металлофуллерены $Dy@C_{82}$, $Gd@C_{82}$, $La@C_{82}$ активно генерировали синглетный кислород, окислявший олефины [31, 32], а соединение $Li@C_{60}$ по фотоиндуцированной реакционной способности превзошло C_{60} [33].

Однако для реализации указанных возможностей эндофуллеренов еще не созданы продуктивные методы синтеза, который освоен лишь в лабораторных масштабах. Поэтому актуален поиск альтернативных металлоорганических соединений, например, среди водорастворимых производных фталоцианинов, которые фотоинактивируют бактерии [34]. По данным [35] дифталоцианины лантаноидов ($LnPc_2$) в основном приобрели способность генерировать синглетный кислород в результате протонирования кислотами, а в исходном состоянии только молекулы $LuPc_2$ показали такой эффект.

Дифталоцианины (ДФЦ) лантаноидов перспективны для применений тем, что синтезируются проще и с меньшими затратами, чем эндофуллерены. Ряд $LnPc_2$ можно внедрить в фотодинамическую терапию при условии переноса гидрофобных молекул ДФЦ в водные среды, например, путем прививки к ним гидрофильных атомных групп (молекул), связывания с гидрофильными наноплатформами (полимерами, алмазами и другими частицами).

К нерастворимым в воде фуллеренам C_{60} прививали функциональные группы для связывания с частицами золота [36]. Фуллерены были не только эффективны как фотосенсибилизаторы, но и устойчивы к действию синглетного кислорода в основном энергетическом состоянии. Окисление C_{60} и C_{70} происходило лишь при взаимодействии синглетного кислорода с триплетно-возбужденной молекулой фуллерена [37]. Это стимулировало поиск способов стабилизации фуллеренов в водных средах. Авторы [38], заключив молекулу C_{60} в металлический квадрат атомов палладия, получили эффективный, фотохимически стабильный фотосенсибилизатор для генерации синглетного кислорода. Молекулы C_{60} и C_{70} связывали также с гидрофильными полимерами (γ -циклодекстрином, поливинилпирролидоном), диспергируя фуллерены в воду и сохраняя каталитические свойства [39]. При гидратации эффективность генерации синглетного кислорода фуллеренами в опытах на клетках фибробластов крысы (5RP7) была в два–три раза выше, чем у известного фотосенсибилизатора – бенгальского розового (RB). Для тех же целей авторы [40] мо-

дифицировали молекулы C_{60} атомами углерода, кислорода и водорода, создавая sp^3 -гибридизированные сайты на поверхности фуллерена среди sp^2 -углерода. В водных растворах наночастиц на основе фуллерена и водорастворимых фуллеренолов $C_{60}(OH)_X(ONa)_Y$ ($X + Y = 24$, $Y = 6–10$) детектировали люминесценцию синглетного кислорода (1O_2). Квантовый выход 1O_2 в случае фуллеренов достиг 0.15–0.2 против 0.06 в случае фуллеренолов. При УФ-возбуждении (350 нм) фуллеренолы показали гауссов спектр флуоресценции (полоса 500–750 нм, максимум при ~600 нм, квантовый выход 0.3%).

Важно, что такой спектр включает длины волн в полосе поглощения серийно применяемого фотосенсибилизатора – Радахлорина (РХ, 662 нм). Фуллеренолы могут служить конверторами УФ- и рентгеновских квантов в излучение видимого диапазона для активации РХ в фотодинамической терапии. Не менее важно учитывать, что фотохимическое действие фуллеренов и производных не ограничено генерацией синглетного кислорода. У комплексов $[(\gamma-CyD)_2/C_{60}]$, где фуллерен лежит в полости между молекулами γ -циклодекстрина, и фуллеренолов $C_{60}(OH)_{24}$ анализировали фототоксичность для кератиноцитов человека [41]. При УФ-возбуждении $(\gamma-CyD)_2/C_{60}$ и $C_{60}(OH)_{24}$ в D_2O квантовые выходы синглетного кислорода различались на порядок (0.76 и 0.08). Кроме того, посредством $C_{60}(OH)_{24}$ образовался преимущественно супероксид, причем активнее при добавлении донора электронов – никотинамида адениндинуклеотида (восстановленного) (НАДН). За счет комплексов $(\gamma-CyD)_2/C_{60}$ супероксид формировался лишь в присутствии НАДН. Судя по жизнеспособности клеток, комплекс $(\gamma-CyD)_2/C_{60}$ был в ~60 раз фототоксичнее фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$. Фототоксичность, связанная с комплексом $(\gamma-CyD)_2/C_{60}$, определялась синглетным кислородом при незначительной роли супероксида, а при наличии $C_{60}(OH)_{24}$ – в основном супероксидом O_2^- . Конфокальная флуоресцентная микроскопия показала высокий уровень производства перекиси водорода в клетках, инкубированных с фуллеренолом при освещении. Следовательно, у фуллеренола токсичность фотохимическая, как следствие свободно-радикальных реакций (тип I), но не за счет синглетного кислорода (тип II) [41].

Фуллерены C_{60} выгодны для генерации синглетного кислорода благодаря квантовому выходу 96%. Функционализация фуллеренов снижает этот показатель, в частности, на порядок у фуллеренолов $C_{60}(OH)_{24}$ [39]. Факторы, определяющие эффективность фотокатализа производными фуллеренов, обсуждали в обзоре [42]. Там рассмотрена стратегия синтеза фотокатализаторов, модифицированных фуллеренами, для задач ор-

ганического синтеза, производства водорода, дезинфекции воды и разложения загрязняющих веществ, получения антибактериальных средств.

Для развития фотодинамической терапии вместе с созданием препаратов важен поиск многоцелевых наноплатформ для фотосенсибилизаторов, что актуально при переходе от лазерного излучения к рентгеновскому для лечения крупных, глубоко залегающих опухолей.

Целью работы было объединение синтеза и структурных исследований молекулярных комплексов с гидрофильными детонационными наноалмазами (ДНА). Они могут служить не только эффективными платформами для доставки в биологические среды функциональных молекул (антибактериальных средств, контрастирующих агентов в МРТ, люминофоров и фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии), но и выполнять роль люминесцентных меток для контроля распределения препаратов в органах.

В качестве функциональных молекул выбраны фуллерены C_{60} – сильно выраженные антиоксиданты и фотосенсибилизаторы, устойчивые к УФ-, рентгеновскому, гамма- и нейтронному излучениям [8, 10, 39–41, 43–45], а также ДФЦ $EuPc_2$, в которых атомы металла прочно связывают лиганды $C_{32}N_{16}H_8$ (рис. 1) [46]. В молекуле $EuPc_2$ ион в зарядовом состоянии Eu^{3+} – сильный люминофор в красной области спектра (~600–700 нм) [35], где биологические ткани слабо поглощают, что важно для биомедицинских применений. В молекуле $EuPc_2$ атом европия, обладающий магнитным моментом, способен ускорить поперечную спиновую релаксацию протонов в окружающей биологической среде, т.е. создать контраст при МРТ-диагностике.

Связывание гидрофобных молекул ДФЦ алмазами – способ получить МРТ-препараты с магнитными молекулами на алмазных наночастицах с огромной поверхностью взаимодействия этих частиц и функциональных молекул с окружением для усиления контрастирования. Чтобы создать комбинированный эффект (магнитно-контрастный, фотодинамический, люминесцентный), требуется сочетать модификаторы – ДФЦ и фуллерены, что достигается в тройных комплексах ДНА– C_{60} –ДФЦ.

В настоящей работе впервые полученные бинарные и тройные системы на основе алмазов, фуллеренов и ДФЦ анализировали в растворах методами динамического рассеяния света и малоуглового рассеяния нейтронов, что позволило изучить структуру и устойчивость комплексов в водных коллоидах в широком диапазоне масштабов – от единиц нанометров до десятков микрон.

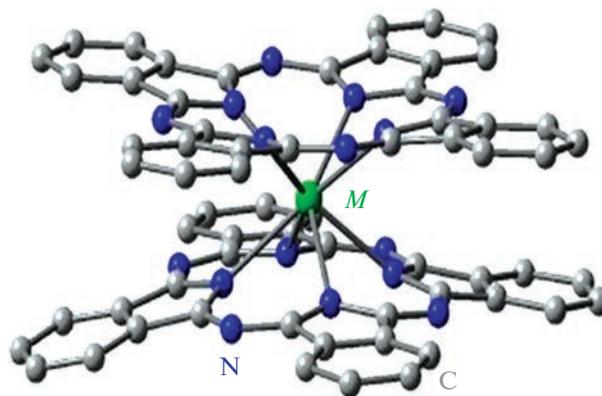


Рис. 1. Молекула дифталоцианина: лиганды включают азот и углерод и соединены через атом металла (M).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы и методы

Были поставлены задачи изучить взаимодействие гидратированных фуллеренов C_{60} и ДФЦ $EuPc_2$ с ДНА в водных средах. В них гидрофобные электроотрицательные молекулы стремятся ассоциировать с положительно заряженными алмазами – $DNAZ^+$ (размер частиц 4–5 нм, поверхностный потенциал 30–70 мВ), на поверхности которых имеются функциональные группы (СН, СОН) [47, 48].

Для приготовления комплексов брали также и другие ДНА, прошедшие технологическую обработку (деагломерацию, химическую очистку, отжиг) [47, 48]. Частицы ДНА отжигали в потоке воздуха, прививая к ним кислотные карбоксильные группы (СООН). Диссоциация этих кислотных групп в водной среде обеспечивала отрицательный потенциал у алмазов ($DNAZ^-$).

Термообработка порошка ДНА в потоке водорода (500°C) приводила к заселению поверхности частиц группами Н, ОН. Такие частицы $DNAZ^+$ приобретали положительный потенциал в водной среде (передача электронов с поверхности алмаза молекулам воды с гидратного слоя). Достаточно большой поверхностный потенциал (~50 мВ) у частиц $DNAZ^-$ и $DNAZ^+$ гарантировал долговременную стабильность гидрозолей [48]. В них кроме отдельных частиц присутствовали цепные агрегаты, возникшие не только из-за контактов гидрофобных участков поверхности частиц, но и вследствие электростатического притяжения частиц (заряды у граней кристаллов могут отличаться знаком) [49, 50].

Чтобы снизить эффекты агрегации, исходные водные дисперсии $DNAZ^+$ с концентрацией 3.1 мг/мл разбавляли вдвое, до содержания 1.55 мг/мл (табл. 1, образец 1). Разбавленную

Таблица 1. Состав образцов

Образец	Концентрации компонент, мг/мл			Способ приготовления
	алмаз	фуллерен	дифталоцианин	
1	1.55	—	—	Разбавление исходной дисперсии ДНАЗ ⁺
2	—	0.01	—	Замена растворителя, диспергирование C ₆₀ в воде
3	1.49	0.00039	—	Смешивание водных дисперсий ДНАЗ ⁺ и C ₆₀
4	1.47	0.00039	0.015	Смешивание дисперсий ДНАЗ ⁺ и C ₆₀ , добавление раствора ДФЦ
5	1.47	0.00039	0.015	Смешивание дисперсий, ДНАЗ ⁺ и раствора ДФЦ, добавление дисперсии C ₆₀

дисперсию далее использовали для приготовления бинарных и тройных комплексов.

Водную дисперсию фуллеренов получали путем замены растворителя [51] по методике [52–54]. Исходный порошок C₆₀ (NeoTecProduct, Россия, степень чистоты не ниже 99.5%) растворяли в толуоле при ультразвуковой обработке. Раствор смешивали с водой (пропорция 1 : 5), подвергая длительному действию ультразвука (23 дня по 12 ч) до полного испарения толуола. Затем раствор нагревали до кипения, охлаждали и пропускали через фильтр (поры 0.45, 20 мкм). В итоге получали водную дисперсию гидратированных фуллеренов концентрацией 0.01 мг/мл, в которой детектировали полосы оптического поглощения C₆₀ на длинах волн 220, 268, 349 нм. Устойчивость системы была обеспечена за счет присоединения гидроксильных групп к фуллеренам [52], у молекул C₆₀(ОН)_х числа гидроксильных групп *X* могли достигать десятка и более.

Первоначально на основе водных дисперсий фуллерена и алмазов ДНАЗ⁺ готовили бинарные системы. Алмазный образец (концентрация 1.55 мг/мл в легкой воде) разбавляли водной дисперсией фуллерена (концентрация 0.01 мг/мл) в объемной пропорции 1 : 25. После ультразвуковой обработки смеси при комнатной температуре получали систему с долями фуллерена (0.00039 мг/мл) и ДНАЗ⁺ (1.49 мг/мл), что отвечало пропорции молекула фуллерена: ~20 алмазных частиц.

Для приготовления тройных систем с парамагнитным компонентом, обладающим люминесцентными свойствами, брали ДФЦ европия, синтезированный методом [55]. Соль ацетата Eu смешивали с расплавленным *o*-фталонитрилом в кварцевом реакторе, продуваемом током аргона при нагревании до 220–250°C (пропорция соль: *o*-фталонитрил = 1 : 6). Расплав интенсивно перемешивали в течение 1–2 мин. Реакция образования ДФЦ длилась 25–30 мин, затем температуру поднимали до 350–400°C, удаляя избыток *o*-фталонитрила, сконденсированного в верхней части

реактора. Конечный продукт очищали от остатков *o*-фталонитрила и побочных продуктов реакции. Структура молекул ДФЦ европия Eu(C₃₂N₈H₁₆)₂ (рис. 1) была подтверждена методом ИК-спектроскопии.

Чтобы приготовить тройную систему, гидрофобный ДФЦ Eu растворяли в диметилформамиде (ДМФА) и добавляли воду, с которой ДМФА неограниченно смешивался. В растворе преимущественно на водной основе концентрация ДФЦ была низкой (1.1 мг/мл) во избежание коагуляции.

Из алмазной дисперсии (1.55 мг/мл) готовили тройные комплексы, последовательно добавляя в нее водную суспензию фуллерена и раствор ДФЦ Eu на водной основе. Смешанную дисперсию обрабатывали ультразвуком при комнатной температуре. В тройной системе доля ДНАЗ⁺ составляла 1.47 мг/мл при малых количествах фуллерена (0.00039 мг/мл) и ДФЦ (0.015 мг/мл). Применяли также обратный порядок приготовления, соединяя алмазы с ДФЦ Eu, добавляя гидратированный фуллерен.

Молекулы фуллерена, ДФЦ и алмазы ДНАЗ⁺ в водной среде формировали гибридные структуры на уровне субмикронных и микронных масштабов, которые анализировали методом динамического рассеяния света (20°C) в сравнении с данными для однокомпонентных дисперсий ДНАЗ⁺ и фуллерена. Те же системы изучали (20°C) с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (дифрактометр ЮМО, реактор ИБР-2, ОИЯИ, Дубна) [56, 57]. Структурные данные были получены в диапазоне масштабов $R \sim 10^0 - 10^4$ нм. Интенсивность рассеяния нейтронов $I(q)$, измеренную в зависимости от переданного импульса q , калибровали по стандарту ванадия (пакет SAS) [58]. Сечения рассеяния образцов $d\Sigma(q)/d\Omega$ находили в абсолютных единицах в расчете на единицу телесного угла и 1 см³ объема образца. Пакет ATASAS применяли для восстановления корреляционных функций [59, 60].

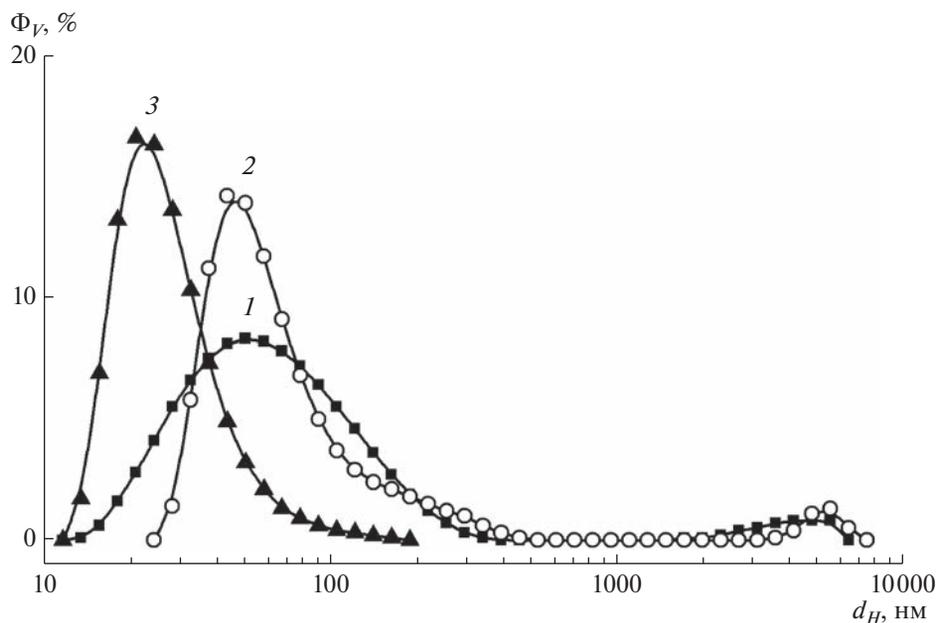


Рис. 2. Объемные доли агрегатов Φ_V в водных дисперсиях алмазов ДНАЗ⁺ (1), гидратированных фуллеренов (2) и смеси этих компонентов (3) в зависимости от гидродинамического диаметра агрегатов d_H .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бинарные комплексы

Данные динамического рассеяния света в водных дисперсиях ДНАЗ⁺, гидратированных фуллеренов C_{60} и бинарной системе приведены на рис. 2. В однокомпонентных коллоидах (ДНАЗ⁺, C_{60}) обнаружены агрегаты размерами $d_H \sim 10\text{--}300$ нм с наиболее вероятным гидродинамическим диаметром (максимум основного пика) $d_{H\max} \sim 50$ и ~ 40 нм для алмазов и фуллеренов соответственно. Наблюдалась также крупная структура (~ 5000 нм) с амплитудами пиков на порядок ниже, чем основного максимума (рис. 2).

Профили главных пиков распределений $\Phi_V(d_H)$ различны для алмазной и фуллереновой систем. В случае фуллеренов ширина пика на полувысоте $\delta d_H \sim 50$ нм (размеры частиц $30\text{--}80$ нм в пределах ширины). В случае алмазов ширина пика $\delta d_H \sim 125$ нм в 2.5 раза выше, размер частиц $25\text{--}150$ нм значительно варьируется в пределах этой ширины.

Если минимальный масштаб алмазных агрегатов порядка диаметра частиц ДНАЗ⁺ ($4\text{--}5$ нм), то фуллерены формируют структуры размерами $d_H \geq 30$ нм на порядок и более крупнее отдельной молекулы. Максимальный масштаб структур в том и другом коллоиде примерно одинаковый ~ 300 нм (рис. 2).

Особенности структурирования систем объясняются разной спецификой взаимодействий частиц в этих случаях. Гидрофильные алмазы с положительным потенциалом ($30\text{--}70$ мВ) взаимно

отталкиваются, что придает устойчивость водной дисперсии, хотя в ней вместе с отдельными частицами есть агрегаты. Они формируются, когда потенциал отталкивания частиц локально компенсируется при сближении их граней с зарядами разного знака. Баланс сил притяжения и отталкивания между частицами достигается при формировании цепей из алмазов, ассоциированных по граням, несущим заряды разных знаков [49, 50]. Образуется множество агрегатов разного размера, что дает профиль распределения $\Phi_V(d_H)$. В противоположность алмазам молекулы гидратированных фуллеренов в большей степени гидрофобные, но могут нести некоторый отрицательный заряд за счет диссоциации гидроксильных групп на их поверхности [51–54], что в сумме определяет размер агрегатов ($30\text{--}300$ нм) на два порядка больше диаметра молекулы (рис. 2).

В смеси алмазной и фуллереновой дисперсий конкуренция взаимодействий частиц одинаковой и разной природы в итоге ведет к доминированию притяжения между положительно заряженными алмазами и гидратированными, отрицательно заряженными фуллеренами. Поэтому наблюдается переход к компактным структурам при ведении фуллеренов в алмазную дисперсию и перемешивании компонентов в ультразвуковом поле (рис. 2, кривая 3). Исходные агрегаты фуллеренов разрушаются, и молекулы присоединяются к алмазам, которые экранируют фуллерены от водного окружения. Образуются компактные бинарные агрегаты с характерным диаметром $D_B \sim d_{H\max} \sim 20$ нм (позиция максимума пика распределения шири-

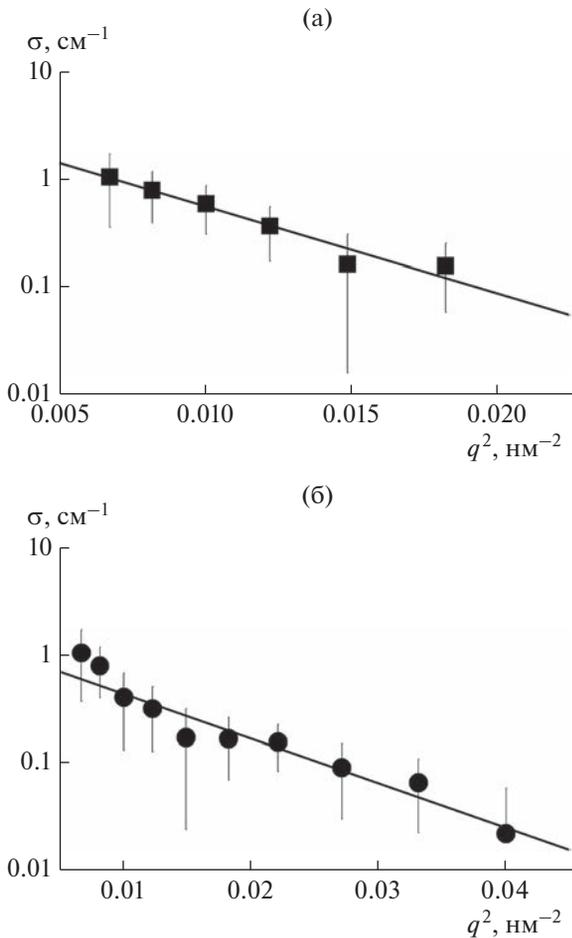


Рис. 3. Аппроксимация Гинье сечений рассеяния нейтронов в водных системах алмазов (а) и фуллеренов (б).

ной $\delta d_H \sim 20$ нм). В отличие от исходных структур алмазов и фуллеренов по отдельности бинарные агрегаты имеют размеры в узком интервале значений 15–35 нм. Полагая, что в бинарной системе сохраняется цепное связывание частиц алмазов, получаем оценку числа частиц алмазов в комплексе $\sim (D_B/d_p)^2 \sim 20$. При таком количестве частиц в среднем комплекс содержит один гидратированный фуллерен как стабилизирующий центр внутри цепного клубка из алмазных частиц. С учетом разброса размеров комплекса его ядро может включать до трех молекул C_{60} . Более детальное представление о структуре дисперсий алмазов, фуллеренов и комплексов было получено на основе данных рассеяния нейтронов.

Импульсные зависимости сечений рассеяния нейтронов в водных дисперсиях алмазов и фуллеренов (рис. 3) аппроксимировали функцией Гинье $\sigma(q) = \sigma_0 \exp[-(qR_G)^2/3]$, чтобы найти сечение рассеяния в пределе малых импульсов $\sigma_0 = \sigma(q \rightarrow 0)$ и радиус инерции наблюдаемых частиц R_G .

Как выяснилось, радиус инерции алмазных агрегатов превосходит размер формирований фуллеренов: $R_{ГДНА} = 23.6 \pm 1.4$ нм $> R_{GC60} = 16.9 \pm 1.2$ нм. В том и другом случаях оцененные диаметры частиц $2(5/3)^{1/2}R_G \sim 61$ и 44 нм в приближении сфер примерно согласуются с данными динамического рассеяния света. В пределах точности найденный радиус инерции кластера фуллерена соответствует ранее измеренной величине $R_{GC60} = 18.8 \pm 0.2$ нм в водной дисперсии с утроенной концентрацией фуллерена (0.03 мг/мл) [53], что свидетельствует о стабильности размера структур фуллерена в водной среде при вариации концентрации коллоида.

Хотя агрегаты алмазов и фуллеренов сопоставимы по размерам, по своему строению эти образования заметно различаются. В первом приближении алмазную структуру с радиусом инерции $R_{ГДНА} \sim 20$ нм можно рассматривать как гауссову цепь с числом частиц $n_{ДНА} \sim 6(R_{ГДНА}/d_p)^2 \sim 100$. Однако при такой высокой степени агрегации алмазных цепей в 1 см³ раствора сечение рассеяния $\sigma_{ДНА} = 3.66 \pm 0.89$ см⁻¹ всего на порядок выше расчетной величины для неассоциированных алмазов при данной концентрации. Следовательно, только $\sim 10\%$ алмазов агрегированы на масштабах десятков нанометров, остальные свободные из-за электростатического отталкивания.

В случае гидратированных фуллеренов в коллоиде концентрацией 0.01 мг/мл с объемной долей молекул $\sim 4.6 \times 10^{-6}$ на порядок ниже, чем в алмазной дисперсии, сечение рассеяния в пределе малых импульсов составляет $\sigma_{0F} = 1.15 \pm 0.29$ см⁻¹. Отсюда следует огромное число агрегации $\sim 7.5 \times 10^4$ у наблюдаемых структур, представляющих собой плотные глобулы.

Сечение σ_{0F} втрое ниже аналогичной величины [53] для дисперсии с долей фуллерена 0.03 мг/мл. В обоих случаях агрегаты практически равного размера имеют и одинаковые массы, т.е. не различаются характером упаковки молекул. Повышение доли фуллерена в растворе (0.01–0.03 мг/мл) ведет лишь к увеличению количества агрегатов без особых изменений их структуры.

Как показали данные динамического рассеяния света (рис. 2), гидратированные фуллерены даже при низкой доле 0.00039 мг/мл (на четыре порядка меньше концентрации алмазов 1.49 мг/мл) сильно структурируют ансамбли алмазных частиц при образовании комплексов.

Информация о строении и характеристиках комплексов была получена из нейтронных экспериментов. Эти данные относятся практически только к рассеянию на алмазах, эффектом крайне малого количества фуллеренов можно пренебречь. Кривая сечения рассеяния $\sigma(q)$ демонстрирует три характерные области поведения (рис. 4). При импульсах $q \geq 1$ нм⁻¹ данные описы-

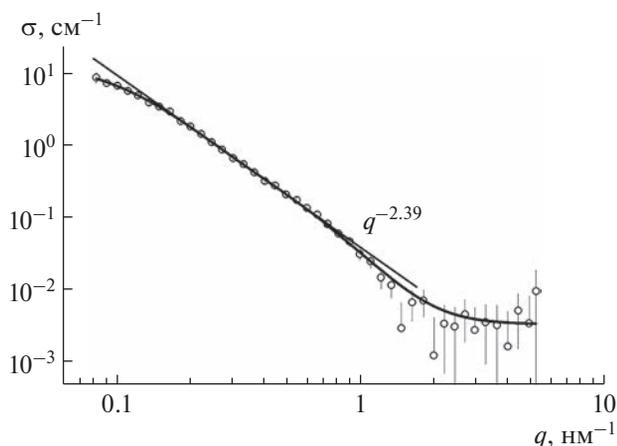


Рис. 4. Сечение рассеяния нейтронов в водном растворе комплекса алмаз–фуллерен в зависимости от импульса. Данные аппроксимированы функцией (1). Прямая линия показывает фрактальное поведение сечения.

вают преимущественно алмазные частицы. Участок $0.15 < q < 1 \text{ nm}^{-1}$ фрактального поведения сечения $\sigma(q) \sim 1/q^\beta$ с показателем $\beta = 2.39 \pm 0.02$ подтверждает, что комплексы включают цепные (разветвленные) фрагменты из алмазов, что наблюдали и ранее в алмазных дисперсиях [49, 50]. Тенденция выхода сечения на насыщение при $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ указывает на размер структур $\sim 1/q \geq 10 \text{ nm}$. В экспериментальном q -диапазоне сечение подчиняется функции

$$\sigma(q) = \sigma_{01}/[1 + (qr_C)^2]^2 + \sigma_{02}[1 + (qR_C)^2]^2 + B, \quad (1)$$

где первое слагаемое отражает рассеяние на алмазах размером $\sim r_C$, второе – корреляции между ними на масштабе $R_C > r_C$, третье – вклад некогерентного фона. Аппроксимация данных функцией (1) дает радиус атомных корреляций в основном в пределах отдельной частицы $r_C = 1.8 \pm 0.1 \text{ nm}$, что сравнимо с ее геометрическим радиусом. Сечение $\sigma_{01} = 0.45 \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$ согласуется с расчетным значением для независимо рассеивающих алмазов с концентрацией в растворе 1.5 mg/ml . Масштаб корреляций между частицами $R_C = 7.5 \pm 0.3 \text{ nm}$ вчетверо превосходит их размер $\sim r_C$. Соответствующее сечение $\sigma_{02} = 16.6 \pm 1.1 \text{ cm}^{-1}$ в ~ 40 раз больше значения σ_{01} отдельных частиц. Отсюда в среднем число частиц в комплексе составит $n_A = \sigma_{02}/\sigma_{01} = 37 \pm 5$. Примерно такое же число агрегации, в пределах точности измерений, получается из размеров комплекса в фрактальной модели: $n_A = (R_C/r_C)^{2.3} = 28 \pm 4$. Если числа агрегации по алмазу $n_A \sim 30\text{--}40$, то количество фуллеренов в комплексе должно быть ~ 2 в соответствии с оценками по данным динамического рассеяния света.

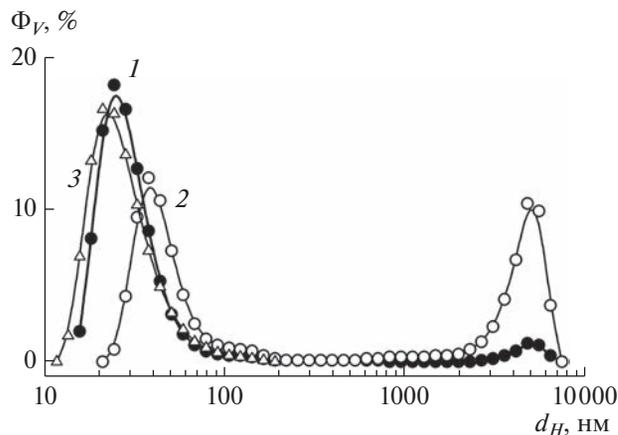


Рис. 5. Объемные доли агрегатов в зависимости от их размера в водных дисперсиях: 1 – комплекс, полученный добавлением гидратированного фуллерена, затем раствора ДФЦ в алмазную дисперсию; 2 – комплекс, приготовленный в обратном порядке; 3 – бинарный комплекс алмаз–фуллерен.

Тройные комплексы

На основе алмазной дисперсии (1.55 mg/ml) получали тройные комплексы, добавляя гидратированный фуллерен, затем раствор ДФЦ Eu на водной основе (парамагнитный модификатор алмазов). Применяли также обратный порядок приготовления, смешивая раствор ДФЦ с алмазной дисперсией с последующим добавлением гидратированного фуллерена.

Из данных динамического рассеяния света найдены объемные доли частиц в образцах $\Phi_V(d_H)$ с зависимости от их гидродинамического размера, которые сравнивали с результатами для комплекса алмаз–фуллерен. Согласно данным (рис. 5), компонент ДФЦ, введенный в систему алмаз–фуллерен, мало меняет известный для бинарного комплекса характер структурирования алмазов (кроме появления некоторой доли микронных образований). По сравнению с комплексом алмаз–фуллерен наиболее вероятный размер тройных структур увеличился до $D_T \sim 25 \text{ nm}$ при сужении пика распределения ($\Delta D_T/D_T = \pm 30\%$), что указывает на формирование более упорядоченных комплексов с числом агрегации по алмазам $\sim (D_T/d_p)^2 \sim 25$ при наличии в структуре одного–двух фуллеренов.

Как выяснилось, при формировании тройного комплекса важен порядок добавления компонентов в алмазную дисперсию. Попытки получить комплекс в обратном порядке, сначала добавив ДФЦ, затем фуллерен, не привели к успеху. Взаимодействие ДНАЗ⁺ с добавленным ДФЦ вызвало интенсивное образование микронных структур (рис. 5, кривая 2). В них гидрофильные алмазы стремились экранировать гидрофобные молеку-

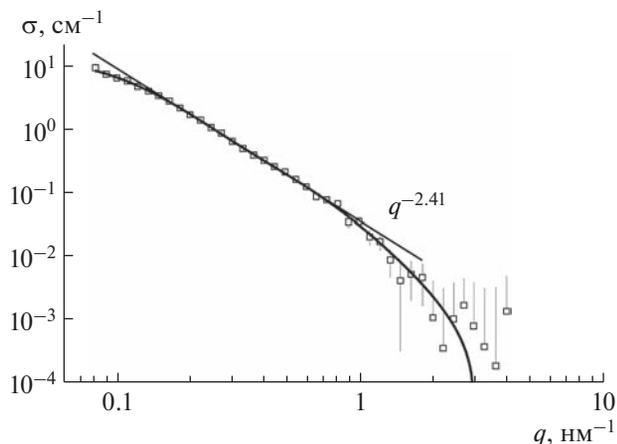


Рис. 6. Сечение рассеяния нейтронов в водном растворе тройного комплекса алмаз–фуллерен–ДФЦ в зависимости от переданного импульса. Данные аппроксимированы функцией (1), прямая линия показывает фрактальное поведение сечения.

лы ДФЦ от водного окружения, что можно представить, как физическое шивание первичных алмазных агрегатов через молекулы ДФЦ. Последующее введение фуллерена не могло разрушить крупные коагуляты из алмазов и ДФЦ. Не вошедший в коагуляты избыток алмазов формировал агрегаты примерно тех же размеров (~40 нм) с участием фуллеренов, которые наблюдались в чистых дисперсиях ДНАЗ⁺ и фуллеренов (рис. 2), но в тройной системе размер агрегатов вдвое превосходил диаметр бинарных агрегатов алмаз–фуллерен (рис. 5, кривая 3).

Таким образом, найденный способ получения тройных комплексов включает начальную стадию взаимодействия фуллеренов с алмазами с образованием компактных комплексов диаметром ~25 нм и конечную стадию, на которой вводят ДФЦ как стабилизирующую добавку. Детальные структурные данные на масштабах от единиц до десятков нанометров были получены в нейтронных экспериментах, подтвердивших результаты динамического рассеяния света.

Для тройных систем, как и для бинарных, наблюдались области поведения сечения, отвечающие рассеянию на отдельных алмазах, цепных фрагментах и комплексах в целом (рис. 6). Данные рассеяния аппроксимировали функцией (1). Для частиц алмаза найден корреляционный радиус $r_C = 1.6 \pm 0.1$ нм и сечение $\sigma_{01} = 0.36 \pm 0.04$ см⁻¹, что согласуется с данными для бинарного комплекса с учетом разбавления системы раствором ДФЦ. В тройной системе сечение σ_{01} соответствовало расчетной величине для набора независимо рассеивающих алмазов при заданной концентрации. Тройные комплексы имели примерно тот же размер $R_C = 7.5 \pm 0.2$ нм и сечение $\sigma_{02} = 15.9 \pm 0.9$ см⁻¹, что и бинарные комплексы.

Из полученных данных и проведенного анализа следует, что ДФЦ, который добавили последним, присоединялся к алмазной поверхности частиц бинарного комплекса, не вызывая в нем радикальных структурных изменений. Числа агрегации алмазов в тройных комплексах $n_A = \sigma_{02}/\sigma_{01} \approx 45$, $n_A = (R_C/r_C)^{2.4} \approx 39$, оцененные двумя способами, возросли на 20–40% по сравнению с аналогичными величинами в бинарных ком-

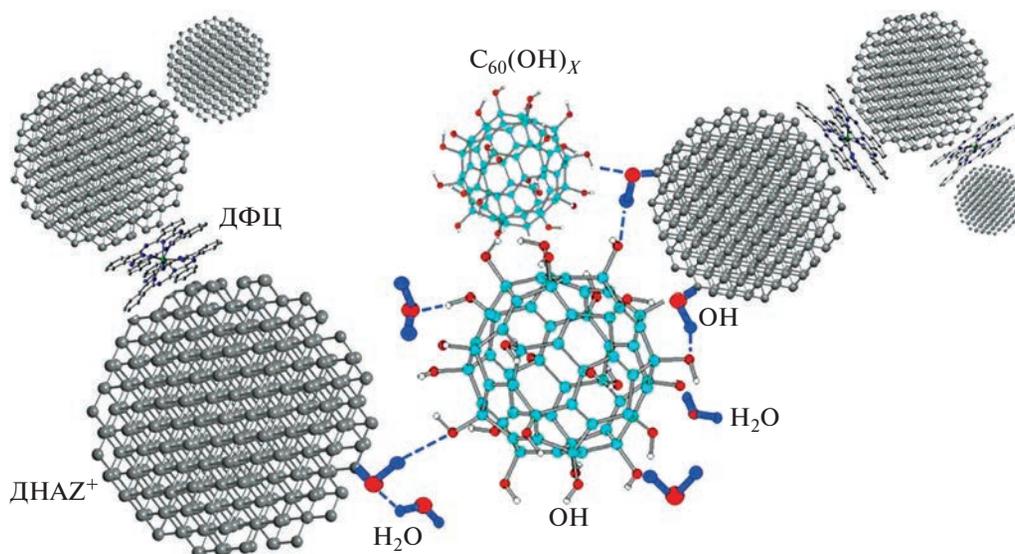


Рис. 7. Схема образования тройного комплекса фуллерен–(ДНАЗ⁺)–ДФЦ. Показаны водородные связи между гидроксильными группами на поверхности алмазов ДНАЗ⁺ и гидратированных фуллеренов C₆₀(ОН)_x, а также связи с участием молекул воды.

плексах. Следовательно, молекулы ДФЦ служили дополнительным фактором связывания частиц алмазов и стабилизации комплексов. Тройные комплексы, как и бинарные, демонстрировали цепные (разветвленные) фрагменты из алмазов. Фрактальная размерность этих образований $\beta = 2.41 \pm 0.02$ в пределах точности не изменилась (рис. 6).

В сумме данные рассеяния нейтронов и света показали, что устойчивые компактные тройные комплексы образуются при взаимодействии компонентов (алмазов, гидратированных фуллеренов) с полярными функциональными группами (гидроксильными на углеродной поверхности), когда могут возникать водородные связи между алмазами и фуллеренами с участием молекул воды в гидратных оболочках вокруг этих частиц. Указанные взаимодействия, приводящие к формированию тройных комплексов, схематически показаны на рис. 7.

При введении ДФЦ в бинарную систему происходят гидрофобные взаимодействия алмазов и молекул ДФЦ, вероятны также слабые донорно-акцепторные связи между поверхностями алмазных граней и молекулами ДФЦ. Лиганды молекул могут быть протонированы при контактах с насыщенной водородом алмазной поверхностью.

Найденные способы создания гибридных бинарных и тройных наноструктур с люминесцентными и парамагнитными свойствами могут быть использованы для целей биомедицины в связи с работами по фотокаталитическим комплексам наноалмазов с полимерами и фотосенсибилизаторами для терапии [61, 62].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты продемонстрировали возможность применения детонационных алмазов в качестве платформы для молекул, обладающих люминесцентными и парамагнитными свойствами. Показано, что такие молекулы в водных средах могут быть связаны с поверхностью алмазных наночастиц в бинарные и тройные комплексы. В этих условиях ассоциация компонентов происходит не за счет валентных связей, а под действием электростатических сил, частично водородных связей и гидрофобных взаимодействий, что важно для сохранения фотокаталитических и магнитных свойств присоединенных молекулярных компонентов. Следует подчеркнуть, что химически инертные и устойчивые к ионизирующим излучениям алмазные частицы, используемые в качестве платформы, сами по себе способны служить в качестве люминесцирующих частиц и могут быть дополнительно модифицированы магнитными ионами для усиления

функциональных свойств получаемых гибридных комплексов [63].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана РФФИ (грант № 18-29-19008). Авторы благодарят И.В. Михеева за техническую помощь и очень признательны О.И. Иванькову за успешную организацию, подготовку и проведение экспериментов на спектрометре ЮМО, сбор и первичную обработку данных рассеяния нейтронов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S., Gao R., Zhou F., Selke M. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 487.
2. Chen X-ng., Song J., Chen X-an., Yang H. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 3073. <https://doi.org/10.1039/c8cs00921j>
3. Soares D.C.F., Domingues S.C., Viana D.B., Tebaldi M.L. // Biomed Pharmacotherapy. 2020. V. 131. P. 110695. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110695>
4. Seaberg J., Montazerian H., Hossen N., Bhattacharya R., Khademhosseini A., Mukherjee P. // ACS Nano. 2021. V.15. № 2. P. 2099. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09382>
5. Gao G., Guo Q., Zhi J. // Small. 2019. V. 15. № 48. P. 1902238. <https://doi.org/10.1002/smll.201902238>
6. Sreenivasan V.K.A., Zvyagin A.V., Goldys E.M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 194101. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/19/194101>
7. Lin B.-R., Chen C.-H., Chang C.-H., Kunuku S., Chen T.-Y., Hsiao T.-Y., Yu H.-K., Chang Y.-J., Liao L.-C., Chen F.-H. // J. Phys. D. 2019. V. 52. № 50. P. 505402.
8. Anilkumar P., Lu F., Cao L., Luo P.G., Liu J.-H., Sahu S., Tackett K. N., Wang Y., Sun Y.-P. // Current Med. Chem. 2011. V. 18. № 14. P. 2045. <https://doi.org/10.2174/092986711795656225>
9. Rak J., Pouckova P., Benes J., Vetricka D. // Anticancer Res. 2019. V. 39. P. 3323. <https://doi.org/10.21873/anticancer.13475>
10. Bogdanović G., Djordjević A. // Srp. Arh. Celok. Lek. 2016. V. 144. № 3–4. P. 222. <https://doi.org/10.2298/SARH1604222B>
11. Anani T., Rahmati S., Sultana N., David A.E. // Theranostics. 2021. V. 11. № 2. P. 579. <https://doi.org/10.7150/thno.4881>
12. Филоненко Е. В., Серова Л.Г. // Biomed. Photonics. 2016. Т. 5. № 2. С. 26.
13. Гафтон Г.И., Семилетова Ю.В., Анисимов В.В., Гельфонд М.Л., Мяснянкин М.Ю., Новик А.В., Нехаева Т.Л., Балдуева И.А., Гафтон И.Г. // Сибирский онкологический журн. 2013. № 4(58). С. 23.
14. Гельфонд М.Л., Балдуева И.А., Барчук А.С., Гафтон Г.И., Анисимов В.В., Семилетова Ю.В., Новик А.В., Мяснянкин М.Ю., Нехаева Т.Л., Данило-

- ва А.Б., Воробейчиков Е.В., Вааль А.И., Гафтон И.Г. // *Biomed. Photonics*. 2016. Т. 5. № 3. С. 4.
15. Лукьянец Е.А. // *Biomed. Photonics*. 2013. Т. 2. № 3. С. 3.
 16. Abrahamse H., Hamblin M.R. // *Biochem. J.* 2016. V. 473. P. 347.
 17. Zhang J., Jiang C., Figueiró Longo J.P., Azevedo R.B., Zhang H., Muehlmann L.A. // *Acta Pharm. Sin. B*. 2018. V. 8. № 2. P. 137.
 18. Abrahamse H., Hamblin M.R. *Photomedicine and Stem Cells. The Janus Face of Photodynamic Therapy (PDT) to Kill Cancer Stem Cells, and Photobiomodulation (PBM) to Stimulate Normal Stem Cells*. Bristol: IOP Publishing, 2017. 103 p. <https://doi.org/10.1088/978-1-6817-4321-9>
 19. Kwiatkowski S., Knap B., Przystupski D., Saczko J., Kędzierska E., Knap-Czop K., Kotlińska J., Michel O., Kotowski K., Kulbacka J. // *Biomed. Pharmacotherapy*. 2018. V. 106. P. 1098.
 20. Van Straten D., Mashayekhi V., de Bruijn H., Oliveira S., Robinson D. // *Cancers*. 2017. V. 9. № 2. P. 19.
 21. Деев Р.В., Билялов А.И., Жампеусов Т.М. // *Гены и клетки*. 2018. Т. 13. № 1. С. 6.
 22. Bagrov I.V., Dadeko A.V., Kiselev V.M., Murav'eva T.D., Starodubtsev A.M. // *Opt. Spectr.* 2018 V. 125. № 6. P. 903.
 23. Isakau H.A., Parkhats M.V., Knyukshto V.N., Dzhagarov B.M., Petrov E.P., Petrov P.T. // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2008. V. 92. № 3. P. 165.
 24. Paul S., Heng P.W.S., Chan L.W. // *J. Fluorescence*. 2012. V. 23. № 2. P. 283.
 25. Brilkina A., Dubasova L., Sergeeva E., Pospelov A., Shilyagina N., Shakhova N., Balalaeva I. // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2018. V. 191. P. 128.
 26. Шиллягина Н.Ю., Плеханов В.И., Шкунов И.В., Шиллягин П.А., Дубасова Л.В., Брилкина А.А., Соколова Е.А., Турчин И.В., Балалаева И.В. // *Современные технологии в медицине*. 2014. Т. 6. № 2. С. 15.
 27. Шилов И.П., Иванов А.В., Румянцева В.Д., Миرون А.Ф. // *Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии* / Ред. Григорьев А.И., Владимиров Ю.А. М.: МАКС Пресс, 2015. Т. 2. С. 1104.
 28. Ostroverkhov P.V., Semkina A.S., Naumenko V.A., Plotnikova E.A., Melnikov P.A., Tabakumova O., Yakubovskaya R.I., Mironov A.F., Vodopyanov S.S., Abakumov A.M., Majouga A.G., Grin M.A., Chekhonin V.P., Abakumov M.A. // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 537. P. 132.
 29. Senthilkumar N., Sharma P. K., Sood N., Bhalla N. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 445. P. 214082. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214082>
 30. McCluskey D.M., Smith T.N., Madasu P.K., Coumbe C.E., Mackey M.A., Fulmer P.A., Wynne J.H., Stevenson S., Phillips J.P. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2009. V. 1. № 4. P. 882. <https://doi.org/10.1021/am900008v>
 31. Tagmatarchis N., Okada K., Tomiyama T., Yoshida T., Kobayashi Y., Shinohara H. // *Chem. Commun.* 2001. Iss.15. P. 1366.
 32. Tagmatarchis N., Kato H., Shinohara H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 3200. <https://doi.org/10.1039/B103522N>
 33. Kawashima Y., Ohkubo K., Fukuzumi S. // *J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 116. № 36. P. 8942.
 34. Васильев Н.Е., Огиренко А.П. // *Лазерная медицина*. 2002. № 6(1). С. 32.
 35. Dyrda G., Zakrzyk M., Broda M.A., Pedzinski T., Mele G., Słota R. // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 3638. <https://doi.org/10.3390/molecules25163638>
 36. Dallas P., Velasco P.Q., Lebedeva M., Porfyrikis K. // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 730. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.055>
 37. Juha L., Hamplova V., Kodymova J., Spalek O. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. Iss. 21. P. 2437.
 38. Martínez-Agramunt V., Peris E. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 17. P. 11836. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02097>
 39. Yoko I., Toshiya O., Minfang Z., Masako Y., Sumio I. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2008. V. 81. Iss. 12. P. 1584. <https://doi.org/10.1246/bcsj.81.1584>
 40. Stasheuski A.S., Galievsky V.A., Stupak A.P., Dzhagarov B.M., Choi M.J., Chung B.H., Jeong J.Y. // *Photochem. Photobiol.* 2014. V. 90. P. 997. <https://doi.org/10.1111/php.12294>
 41. Zhao B., He Y.Y., Bilski P.J., Chignell C.F. // *Chem. Res. Toxicol.* 2008. V. 21. P. 1056. <https://doi.org/10.1021/tx800056w>
 42. Pan Y., Liu X., Zhang W., Liu Z., Zeng G., Shao B., Liang Q., He Q., Yuan X., Huang D., Chen M. // *Appl. Catal. B*. 2020. V. 265. P. 118579. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118579>
 43. Shilin V.A., Lebedev V.T., Kolesnick S.G., Kozlov V.S., Grushko Yu.S., Sedov V.P., Kukorenko V.V. // *Crystallogr. Rep.* 2011. V. 56. № 7. P. 1192.
 44. Lebedev V.T., Grushko Yu.S., Sedov V.P., Shikin V.A., Kozlov V.S., Orlov S.P., Sushkov P.A., Kolesnik S.G., Shogina A.A., Shabalin V.V. // *Phys. Solid State*. 2014. V. 56. № 1. P. 178.
 45. Дубовский И.М., Лебедев В.Т., Шилин В.А., Сжогина А.А., Суясова М.В., Седов В.П. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 144.
 46. Buchler J.W., Ng D.K.P. *Metal Tetrapyrrole Double- and triple-Deckers with Special Emphasis on Porphyrin Systems* // *The Porphyrin Handbook*. Vol. 3. / Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Toronto: Academic Press, 2000. P. 246.
 47. Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul A.Ya. // *Nanotechnol. Lett.* 2011. V. 3. P. 68.
 48. Alexenskii A.E. *Technology of Preparation of Detonation Nanodiamond* // *Detonation Nanodiamonds: Science and Applications* / Eds. Vul A.Ya., Shenderova O.A. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2014. Ch. 2. P. 37.
 49. Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Kuklin A.I., Vul A.Ya. // *Condens. Matter*. 2016. V. 1. № 10. P. 1. <https://doi.org/10.3390/condmat1010010>
 50. Vul A.Ya., Eidelman E.D., Aleksenskiy A.E., Shvidchenko A.V., Dideikin A.T., Yuferev V.S., Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Avdeev M.V. // *Carbon*. 2017. V. 114. P. 242.

51. *Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M., Shelkovsky V.S., Vashchenko L.A.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. Iss. 12. P. 1281.
https://doi.org/10.1039/C39950001281
52. *Prylutskiy Yu.I., Petrenko V.I., Ivankov O.I., Kyzyma O.A., Bulavin L.A., Litsis O.O., Evstigneev M.P., Cherepanov V.V., Naumovets A.G., Ritter U.* // Langmuir. 2014. V. 30. № 14. P. 3967.
https://doi.org/10.1021/la404976k
53. *Kyzyma E.A., Tomchuk A.A., Bulavin L.A., Petrenko V.I., Almasy L., Korobov M.V., Volkov D. S., Mikheev I.V., Koshlan I.V., Koshlan N.A., Bláha P., Avdeev M.V., Aksenov V.L.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. P. 1.
https://doi.org/10.1134/S1027451015010127
54. *Kyzyma E.A., Kuzmenko M.O., Bulavin L.A., Petrenko V.I., Mikheev I.V., Zabolotnyi M.A., Kubovcikova M., Kopcansky P., Korobov M. V., Avdeev M.V., Aksenov V.L.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2016. V. 10. P. 1125.
https://doi.org/10.1134/S1027451016050517
55. *Москалев П.Н.* // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 2. С. 147.
56. *Kuklin A.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Utrobin P.K., Kovalev Yu.S., Balasoiu M., Ivankov O.I., Sirotnin A.P., Murugova T.N., Petukhova T.B., Gorshkova Yu.E., Erhan R.V., Kutuzov S.A., Soloviev A.G., Gordeliy V.I.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012013.
https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012013
57. *Kuklin A.I., Islamov A.Kh., Gordeliy V.I.* // Neutron News. 2005. V. 16. № 3. P. 16.
https://doi.org/10.1080/10448630500454361
58. *Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Kuklin A.I.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012020.
https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020
59. *Svergun D.I.* // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 495.
https://doi.org/10.1107/S0021889892001663
60. *Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., Svergun D.I.* // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. P. 277.
61. *Kulvelis Y.V., Lebedev V.T., Yevlampieva N.P., Cherechukin D.S., Yudina E.B.* Enhancement of Singlet Oxygen Generation of Radachlorin® Conjugated with Polyvinylpyrrolidone and Nanodiamonds in Aqueous Media // Green Photocatalytic Semiconductors. Green Chemistry and Sustainable Technology / Eds. Garg S., Chandra A. London: Springer, 2022. Ch. 10. P. 281.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-77371-7_10
62. *Lebedev V.T., Török Gy., Kulvelis Yu.V., Soroka M.A., Ganzha V.A., Orlova V.A., Fomin E.V., Sharonova L.V., Shvidchenko A.V.* New Photocatalytic Materials Based on Complexes of Nanodiamonds with Diphthalocyanines of Rare Earth Elements // Green Photocatalytic Semiconductors. Green Chemistry and Sustainable Technology / Eds. Garg S., Chandra A. London: Springer, 2022. Ch. 7. P. 179.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-77371-7_7
63. *Kulvelis Yu., Lebedev V., Yudina E., Shvidchenko A., Aleksenskii A., Vul A., Kuklin A.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. Suppl. 1. P. S132.

Structures of Nanodiamonds with Photoactive Modifiers

V. T. Lebedev^{1, *}, Yu. V. Kulvelis¹, M. A. Soroka¹, O. A. Kyzyma², A. Ya. Vul³

¹Petersburg Nuclear Physics Institute B.P. Konstantinova, National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, Leningrad region, 188300 Russia

²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow region, 141980 Russia

³FTI named A.F. Ioffe, St. Petersburg, 194021 Russia

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

For the first time, binary and ternary complexes of fullerenes and diphthalocyanines of europium with detonation nanodiamonds have been obtained, which can serve as platforms for the delivery of these hydrophobic molecules into aqueous biological media for the tasks to improve magnetic resonance imaging, photodynamic therapy, and diagnostics using luminescent labels. Detonation nanodiamonds (size ~4–5 nm) had a positive potential (30–70 mV) in an aqueous medium due to groups (CH, COH) grafted onto the surface as a result of heat treatment in a hydrogen atmosphere. During the interaction of positively charged diamonds with electronegative hydrated fullerenes in an aqueous medium, the initial aggregates of each of the components were destroyed, and their electrostatic bonding led to the formation of stable compact complexes ~20 nm in size according to the data of dynamic light scattering and small-angle neutron scattering in colloids under normal conditions (20°C). Binary complexes included, on average, two fullerene molecules per 30–40 diamond particles. The introduction of diphthalocyanine molecules into a binary colloid resulted in the formation of stable ternary structures. The obtained complexes of diamonds, fullerenes, and diphthalocyanine molecules are promising for biomedical applications due to the luminescent and magnetic properties of the components.

Keywords: structure, nanoparticle, diamond, complex, neutron, scattering, aggregate, fullerene, diphthalocyanine, biomedicine.

УДК 537.533.35:53.072

ТОРМОЗНАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПУЧКА МОНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ АЛЬФА-ЧАСТИЦ

© 2023 г. Н. Н. Михеев^а, *, И. Ж. Безбах^а

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

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

Поступила в редакцию 25.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

Представлены результаты использования статистики многократного рассеяния для описания зависимости тормозной способности S вещества от энергии E_0 пучка альфа-частиц. Показано, что применение новой методики, основанной на учете зависимости зарядового состояния ионов пучка от отношения скорости ионов к минимальной скорости электронов вещества, позволяет проводить расчеты S адекватно экспериментальным результатам в широком диапазоне энергии частиц E_0 .

Ключевые слова: моноэнергетический пучок альфа-частиц, многократное неупругое рассеяние, тормозная способность вещества, зарядовое состояние иона.

DOI: 10.31857/S1028096023010168, **EDN:** BLKVQF

ВВЕДЕНИЕ

Тормозная способность вещества для направленных пучков моноэнергетических заряженных частиц представляет собой исключительно важную характеристику сложных процессов взаимодействия частиц с веществом. Она необходима во многих областях фундаментальной и прикладной физики [1–3]. Например, для количественных методов локальной диагностики современных наноматериалов и структур (сканирующей гелиевой ионной микроскопии [4, 5]) необходимы надежные знания о тормозной способности исследуемых образцов по отношению к альфа-частицам с энергией E_0 от 100 эВ до 30 кэВ. Для пучка моноэнергетических протонов задача аналитического описания зависимости тормозной способности вещества от энергии в широком диапазоне первичной энергии частиц была решена в [6]. Получены формулы, учитывающие влияние зависимости энергетических потерь частиц от их скорости в четырех различных энергетических диапазонах. Особенность транспорта протонов в твердотельном материале состоит в том, что заряд иона водорода Z_1 остается неизменным и равным единице электрического заряда вплоть до энергии частиц E_0 несколько кэВ. Ситуация существенно иная для ионов с большим электрическим зарядом начиная с альфа-частиц. Общепри-

нято [7], что при скорости V_0 пучка ионов меньше, чем $5Z_1^{2/3} \times 2.178 \times 10^8 \frac{\text{см}}{\text{с}}$, необходимо уже учитывать зависимость зарядового состояния Z_{lef} ионов от их скорости. Первоначальная оценка среднего заряда иона, движущегося со скоростью V_0 , была сделана Бором [8], который определил средний заряд иона Z_{lef} как:

$$Z_{\text{lef}} \approx Z_1^{1/3} (V_0/V_B),$$

где $V_B = 2.18 \times 10^8 \text{ см/с}$, а $V_B < V_0 < Z^{2/3} V_B$.

А в настоящее время наиболее часто используется выражение для Z_{lef} [9]:

$$Z_{\text{lef}} = Z_1 \left[1 - C \exp \left(-Z_1^\gamma \frac{V_0}{V_B} \right) \right],$$

где $C \approx 1$, $\gamma \approx 2/3$ для большинства материалов, изученных в [9]. Детальный обзор существующих аналитических выражений, используемых для описания зарядового состояния низкоэнергетических ионов, проведен в [7].

При таком подходе, естественно, обращает на себя внимание одна странность, а именно полное игнорирование влияния на величину Z_{lef} заряженных частиц непосредственно электронов образца и отсутствие каких-либо попыток установить взаимосвязь зарядового состояния Z_{lef} с ре-

альной электронной структурой атомов вещества мишени.

Цель настоящей работы заключалась в разработке новой методики расчета зарядового состояния Z_{lef} пучка альфа-частиц в тонких слоях вещества на основе изучения зависимости Z_{lef} от соотношения скоростей V_0 частиц пучка и средней скорости V_{li} самых медленных электронов вещества образца.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА Z_{lef} ДЛЯ АЛЬФА-ЧАСТИЦ

Базовая формула для Z_{lef}

Как показано в [6, 10], для пучка заряженных частиц массой M с энергией меньше $E_{01} = (M/m_e)J^2/8\varepsilon_{li}$ в тонких пленках наиболее вероятная потеря энергии ε_{li} соответствует энергии связи самых медленных электронов образца, средняя скорость которых V_{li} (J – усредненное значение потенциальной энергии электронов мишени). Поэтому в статистической модели многократного рассеяния этот параметр является ключевым при описании энергетических потерь частиц с энергией меньше E_{01} .

Ранее в [11] учет уменьшения вероятности неупругих потерь пучка заряженных частиц на электронах мишени, когда скорость пучка становится сопоставимой со средней скоростью $V_{Z/2}$ электронов области экранирования, был осуществлен путем введения функции F_M^N :

$$F_M^N = 2.143 \left[1 - \exp \left\{ -0.1714 \left(\frac{m_e V_0^2}{\varepsilon_{Z/2}} \right)^{1/2} \right\} \right],$$

где $\varepsilon_{Z/2}$ – энергия электронов атома, соответствующих граничной области экранирования заряда ядра в модели Томаса–Ферми [12]. Она успешно используется в прикладных задачах [13–16], связанных с описанием энергетических потерь пучков электронов и протонов средних и низких энергий в веществе. Функцию F_M^N можно представить в виде:

$$F_M^N = 2.314 \left[1 - \exp \left\{ -0.2424 \frac{V_0}{V_{Z/2}} \right\} \right].$$

По существу, эта формула отражает зависимость вероятности неупругого рассеяния пучка частиц на электронах, расположенных вне области экранирования, когда $V_0/V_{Z/2} < 4.7$. И поэтому вполне разумно, используя метод аналогий, предположить, что уменьшение заряда альфа-частиц с $Z_1 = 2$ до заряда Z_{lef} может быть обусловлено двумя воз-

можными факторами. Во-первых, уменьшением вероятности однократной ионизации атомов вещества, вызванным снижением отношения V_0/V_{li} – оно становится меньше некоторой величины 4.7–5.0. И, во-вторых, изменением заряда некоторой части альфа-частиц пучка после захвата ими слабо связанных атомных электронов мишени. Поэтому для Z_{lef} возможно записать базовую формулу в виде:

$$Z_{\text{lef}} = Z_1 \left[1 - \exp \left(-\beta \frac{V_0}{V_{li}} \right) \right], \quad (1)$$

где β – некоторая функция переменной V_0/V_{li} , опосредовано связанная с вероятностью присоединения электрона вещества к иону гелия в зависимости от соотношения скоростей иона V_0 и слабо связанного электрона V_{li} .

Определение функции β для альфа-частиц

Для изучения зависимости функции β от отношения V_0/V_{li} в широком диапазоне от 1.5 до 30 были проведены расчеты тормозной способности алюминия как модельного материала для альфа-частиц с $Z_1 = 2$ и энергией E_0 в диапазоне от 10 кэВ до 10 МэВ. Расчеты проводили в рамках концепции дискретного процесса торможения заряженных частиц [6], используя значения параметров этого материала $\varepsilon_{li} = 6$ эВ и $\varepsilon_{Z/2} = 80$ эВ, надежно определенные по результатам торможения пучка протонов в алюминии. Далее полученные результаты сравнивали с экспериментальными значениями тормозной способности S , представленными в [17, 18]. По результатам проведенного анализа была предложена формула, устанавливающая функциональную зависимость величины β от переменной V_0/V_{li} для моноэнергетических пучков альфа-частиц в алюминии:

$$\beta = 0.805 + 0.25 \exp \left[- \frac{\left(4.25 - \frac{V_0}{V_{li}} \right)^2}{1.2211} \right] \quad (2)$$

при $1.5 \leq V_0/V_{li} \leq 4.25$,

$$\beta = 1.055 \text{ при } V_0/V_{li} > 4.25. \quad (3)$$

Полученные формулы (1)–(3) определяют поведение зарядового состояния Z_{lef} пучка альфа-частиц с энергией E_0 , соответствующей интервалу скоростей частиц V_{li} 1.5–5.0. При $V_0 < 1.5V_{li}$ заряд Z_{lef} пучка альфа-частиц достигает своего равновесного значения $2\sqrt{2}/2 = \sqrt{2}$.

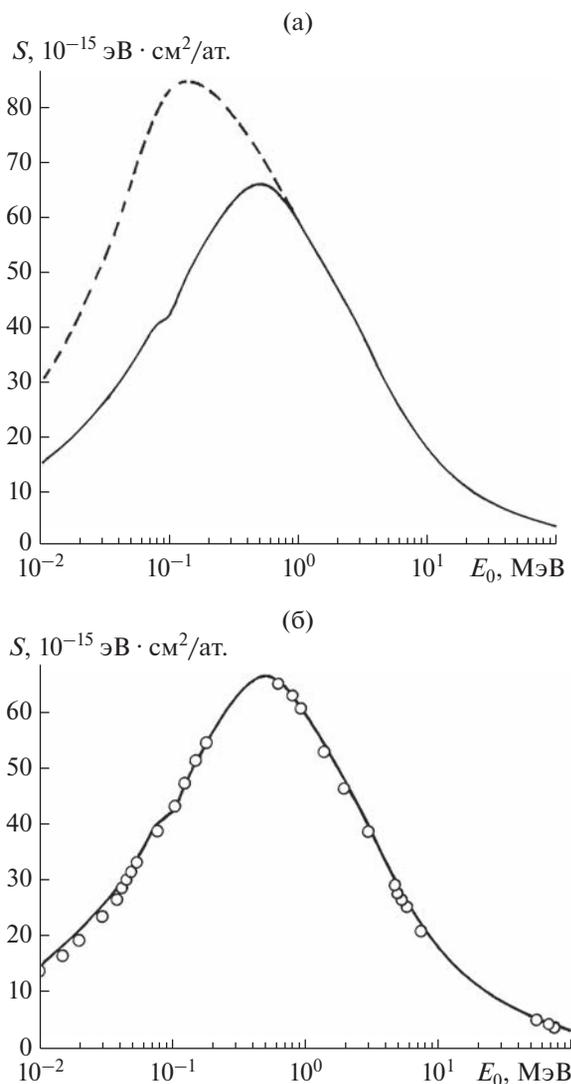


Рис. 1. Зависимость тормозной способности S алюминия для пучка альфа-частиц с энергией от 10 кэВ до 100 МэВ ($\text{He}^{++} \rightarrow {}_{13}\text{Al}$): а – расчет с $Z_{1ef} = 2$ по формулам [6] (пунктир) и Z_{1ef} по формулам (1)–(3) (сплошная кривая); б – расчет с Z_{1ef} по формулам (1)–(3) (сплошная кривая) и экспериментальные данные [17] (символы).

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ РАСЧЕТА Z_{1ef}

Результаты применения полученной функциональной зависимости для β при расчете тормозной способности S алюминия для альфа-частиц с использованием формулы (1) представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1а, учет Z_{1ef} позволяет сделать следующие выводы: для альфа-частиц с энергией E_0 более 1.0 МэВ заряд $e Z_{1ef} = 2$ в алюминии остается неизменным; в интервале значений энергии E_0 1.0–0.1 МэВ Z_{1ef} в алюминии пла-

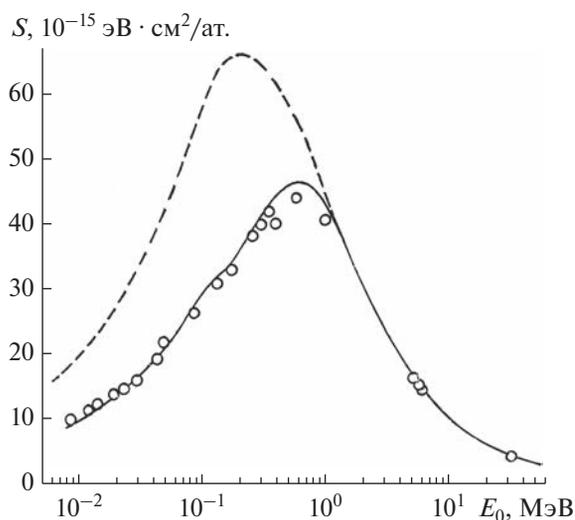


Рис. 2. Зависимость тормозной способности S углерода для пучка альфа-частиц с энергией от 6 кэВ до 50 МэВ ($\text{He}^{++} \rightarrow {}_6\text{C}$): пунктирная линия – расчет с $Z_1 = 2$ по формулам [6]; сплошная кривая – расчет с Z_{1ef} по формулам (1)–(3).

но уменьшается до равновесного значения $\sqrt{2}$; на графике зависимости тормозной способности S от энергии E_0 стабилизация Z_{1ef} (достижение равновесного значения) сопровождается появлением характерного перегиба.

Результаты сравнения рассчитанных по методике значений S с результатами экспериментальных измерений [17, 18] представлены на рис. 1б и свидетельствуют о хорошем соответствии расчетов и экспериментальных данных для алюминия во всем приведенном энергетическом диапазоне E_0 .

Результаты использования новой методики учета зарядового состояния ионов гелия при расчете тормозной способности S углерода, серебра и золота для пучка альфа-частиц с использованием формулы (1) представлены на рис. 2–4. Сказанное выше о результатах, представленных на рис. 1, в полной мере относится и к результатам, приведенным на рис. 2–4, которые подтверждают значимость и возможности новой методики учета зарядового состояния альфа-частиц для образцов, относящихся к широкому диапазону значений среднего атомного номера Z материала мишени.

Отметим, что присутствие характерного перегиба на рассчитанных кривых $S = S(E_0)$ не является случайным результатом проведенных вычислений, а только подтверждает и объясняет особенность экспериментальных измерений тормозной способности. Эта особенность, однако, слабо вы-

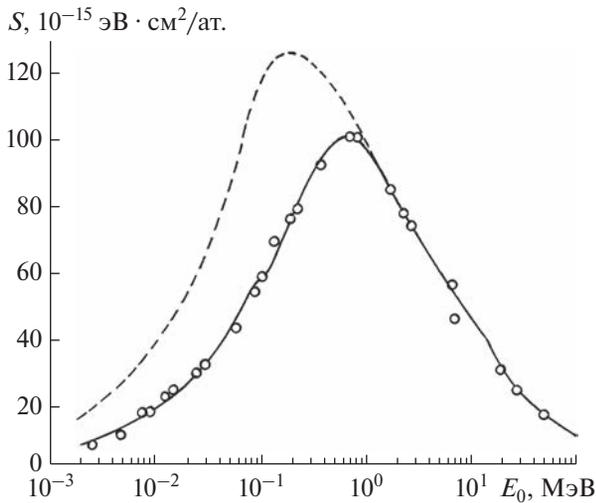


Рис. 3. Зависимость тормозной способности S серебра для пучка альфа-частиц с энергией от 2 кэВ до 100 МэВ ($\text{He}^{++} \rightarrow {}_{47}\text{Ag}$): пунктирная линия – расчет с $Z_1 = 2$ по формулам [6]; сплошная кривая – расчет с $Z_{1\text{ef}}$ по формулам (1)–(3).

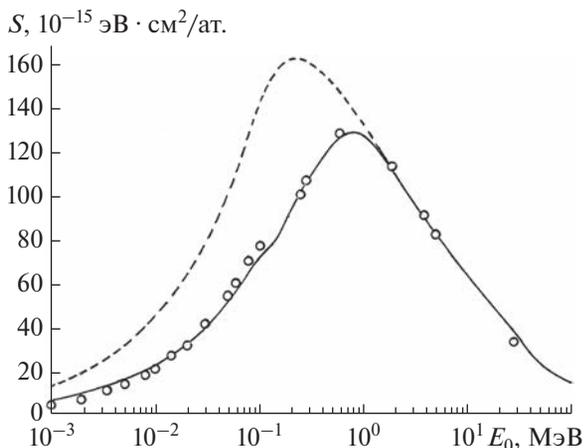


Рис. 4. Зависимость тормозной способности S золота для пучка альфа-частиц с энергией от 10 кэВ до 100 МэВ ($\text{He}^{++} \rightarrow {}_{79}\text{Au}$): пунктирная линия – расчет с $Z_1 = 2$ по формулам [6]; сплошная кривая – расчет с $Z_{1\text{ef}}$ по формулам (1)–(3).

является из-за значительного разброса экспериментально измеренных величин S в этом диапазоне значений энергии E_0 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана новая методика учета зарядового состояния $Z_{1\text{ef}}$ альфа-частиц. Предложены фор-

мулы для расчета, устанавливающие функциональную зависимость $Z_{1\text{ef}}$ от отношения V_0/V_{1i} .

Представлены результаты применения методики при расчете тормозной способности углерода, алюминия, серебра и золота.

Установлено хорошее соответствие выполненных расчетов тормозной способности S экспериментальным данным во всем исследованном энергетическом диапазоне E_0 . Показано, что до пятикратного превышения V_0 над V_{1i} величина $Z_{1\text{ef}} = Z_1 = 2$. При уменьшении отношения V_0/V_{1i} до 1.5 происходит плавное изменение заряда ионов гелия $Z_{1\text{ef}}$ до равновесного значения $\sqrt{2}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *ICRU Report 49. Stopping Powers and Ranges for Protons and Alpha Particles.* International Commission on Radiation Units and Measurements. 1993.
2. *Andersen H.H., Ziegler J.F. Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements.* N.Y.: Pergamon Press, 1977.
3. *ICRU Report 37. Stopping Powers for Electrons and Positrons.* International Commission on Radiation Units and Measurements. 1984.
4. *Ward E.W., Notte J., Economou N.P.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. V. 24. P. 2871.
5. *Van Gastel R., Hlawacek G., Zandvliet H.J.W., Poelsema B.* // Microelectron. Reliability. 2012. V. 52. № 9–10. P. 2104. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.06.130>
6. *Мухеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 3. С. 94. <https://doi.org/10.31857/S1028096022030141>
7. *Cruz S.A.* // Rad. Effects. 1986. V. 88. P. 159.
8. *Bohr N.* // K. Dan Vidensk. Mat. Fys. Medd. 1948. V. 18. P. 8.
9. *Betz H.D., Hortig G., Leischner E., Schmelzer Ch., Stadler B., Wehrauch J.* // Phys. Lett. A. 1966. V. 22. P. 643.
10. *Мухеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 6. С. 54. <https://doi.org/10.31857/S1028096022060141>
11. *Мухеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 4. С. 25.
12. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 607 с.
13. *Мухеев Н.Н., Колесник А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 12. С. 88. <https://doi.org/10.7868/S0207352817120083>
14. *Мухеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 12. С. 70. <https://doi.org/10.31857/S1028096020120120201>

15. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 77.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020030127>
16. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 56.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819080109>
17. *Paul H.* IAEA. NDS. <https://www-nds.iaca.org/stopping>
18. *Ziegler J.F.* Handbook Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matters. N.Y.: Pergamon Press, 1978. 368 p.

Stopping Power of Matter for a Beam of Monoenergetic Alpha Particles

N. N. Mikheev^{1, *}, I. Zh. Bezbakh¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 19333 Russia*

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

The results of using the statistics of multiple scattering to describe the dependence of the stopping power S of matter on the energy E_0 of an alpha particle beam are presented. It is shown that the application of a new technique based on taking into account the dependence of the charge state of the beam ions on the ratio of the ion velocity to the minimum velocity of the substance electrons makes it possible to calculate S adequately to the experimental results in a wide range of particle energies E_0 .

Keywords: monoenergetic beam of alpha particles, multiple inelastic scattering, stopping power of matter, charge state of an ion.

УДК 543.428.4:547.979.733

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ЭРБИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА: АНАЛИЗ ДАННЫХ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2023 г. Р. Н. Можчиль^{a, b, *}, А. М. Ионов^{a, **}, С. И. Божко^a,
В. Д. Румянцева^c, А. П. Менушенков^b, А. Л. Тригуб^d

^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^cМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119571 Россия

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

*e-mail: mr_mozhchil@mail.ru

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

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 25.04.2022 г.

Принята к публикации 25.04.2022 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения исследованы особенности электронной и локальной атомной структуры эрбиевых металлопорфиринов $\text{Er}(\text{acac})\text{TRPVg}_8$, $\text{Er}(\text{acac})\text{TRP}$ и прекурсорных тетрафенилпорфиринов TRP и TRPVg_8 . С помощью фотоэлектронной спектроскопии определены параметры структуры остовных уровней $\text{Er}4d$, $\text{N}1s$, $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Vg}3d$ и валентной зоны. Установлен характер изменения электронной структуры тетрафенилпорфиринов при внедрении центрального атома эрбия – равномерное перераспределение электронной плотности между атомами азота пиррольной и аза-группы. Из анализа спектров рентгеновского поглощения установлено влияние присоединения брома в мезо-позиции макроцикла на параметры локальной атомной структуры эрбиевого порфиринового комплекса и подтверждено целочисленное трехвалентное состояние металла (Er^{3+}) в редкоземельных металлопорфиринах.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения, редкоземельные металлопорфирины, тетрафенилпорфирин, эрбий.

DOI: 10.31857/S102809602301017X, **EDN:** BLMGEP

ВВЕДЕНИЕ

Металлопорфирины благодаря своим нелинейно-оптическим свойствам перспективны в качестве активных сред для оптических коммуникаций, обработки оптических и электрических сигналов, хранения информации [1]. Порфирины, представляющие интерес в качестве низко-размерных проводников [2], перспективны для нанотехнологий и создания элементов и устройств на основе отдельных макромолекул, чувствительных к воздействию электрических, магнитных и электромагнитных полей [1].

Молекулы порфиринов образуют с редкоземельными металлопорфиринами стабильные комплексы, которые обладают интенсивным поглощением в ближней ИК-области спектра [3].

Введение различных заместителей в мезо- и/или β -положения макроцикла позволяет изменять физико-химические свойства металлопорфиринов, что играет важную роль при использовании их в медицине и фотохимии [4].

Настоящая работа посвящена исследованию локальной атомной и электронной структуры эрбиевых тетраарилпорфиринов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез редкоземельных порфиринов

Исследуемые порфириновые комплексы и ацетилацетонатные соли иттербия были синтезированы в лаборатории Московского технологиче-

ского университета (МИРЭА). Соединения получены при кипении пяти–десятикратного избытка ацетилацетоната эрбия (3) ($\text{Er}(\text{acac})_3$) и свободно-основания порфирина в 1,2,4-трихлорбензоле в инертной атмосфере в течение 2–7 ч в зависимости от порфирина. Растворители упаривали в вакууме, хроматографировали на силикагеле 60, металлокомплексы перекристаллизовывали из смеси хлороформ–метанол, подробно синтез описан в [5].

Образцы для исследований методом РФЭС приготавливали методом химического осаждения растворов металлопорфиринов в CHCl_3 и CCl_4 на подложке Ag, а также методом механического впрессовывания в подложку металлического индия (In). Перед проведением исследований образцы отжигали (0.5–1 ч) при $T = 400 \text{ K}$ *in situ* в сверхвысоком вакууме (10^{-9} Торр) для удаления поверхностных загрязнений.

Фотоэлектронные спектры снимали на спектрометре KRATOS AXIS ULTRA DLD со сферическим секторным анализатором, ионной пушкой, ультрафиолетовым и рентгеновским источниками. Эксперименты по исследованию поверхности металлопорфиринов проводили в сверхвысоком вакууме (5×10^{-10})–(3×10^{-9}) Торр с использованием излучения AlK_α 1486.69 эВ (энергетическое разрешение 0.48 эВ, энергию связи калибровали по линии Ag $3d_{5/2}$). Образцы для исследования методом РФЭС приготавливали методом впрессовывания в индиевую фольгу *ex situ*.

Использованные в работе экспериментальные данные были получены методом рентгеновской спектроскопии поглощения на станции “Структурное материаловедение”, расположенной на канале Курчатовского центра синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”) [6]. Источником синхротронного излучения служит поворотный магнит с полем 1.7 Тл накопительного кольца “Сибирь-2”. Энергия электронного пучка составляет 2.5 ГэВ, средний ток 60–70 мА. Измерения проводили при комнатной температуре в геометрии пропускания (монохроматор Si(111) с вырезом канала), т.е. измеряли интенсивность рентгеновского пучка до и после образца с помощью ионизационных камер. Монохроматор был откалиброван по спектрам максимального поглощения ($E_0 = 8363$ и 13473 эВ) для *K*-краев Er и Br соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование методом РФЭС

Анализ обзорных РФЭС-спектров исследованных порфиринов продемонстрировал присутствие всех элементов, входящих в состав исследуемых соединений. В спектрах остовных уровней отчетливо наблюдаются линии всех элементов,

входящих в состав прекурсорных порфиринов и металлопорфиринов (Er4*d*, N1*s*, C1*s*, O1*s*, Br3*d*). Стоит отметить, что относительные концентрации элементов, по данным РФЭС, в первом приближении соответствуют химическому составу.

В РФЭС-спектрах остовных уровней N1*s*-состояний тетрафенилпорфирина и ТРРВг₈ (рис. 1) отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура при энергии связи 399.4 и 397.2 эВ для ТРР, 399.3 и 397.1 эВ для ТРРВг₈, отвечающая азоту в пирро-группе (конфигурация связи sp^3) и аза-группе (sp^2) соответственно, что хорошо согласуется с результатами для тиолпорфиринов и родственных им фталоцианиновых соединений. В спектрах металлопорфиринов наблюдается изменение состояния N1*s*, что указывает на равномерное распределение электронной плотности между пирро- и аза-N в порфиринах после присоединения эрбия, что находится в хорошем согласии с данными, полученными для металлопорфиринов ($Me = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) и фталоцианинов Cu [7]. Так называемое “металлирование” (введение металла в центр молекулы ТРР) приводит к замещению двух атомов водорода металлом, который, в свою очередь, равнозначно взаимодействует со всеми атомами азота в координационной полости и приводит к равномерному перераспределению электронной плотности между атомами азота и появлению одного уширенного пика N1*s*-уровня.

Поскольку эрбий – это редкоземельный элемент (состояние $\text{Er}^{3+}, \dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 \dots$), у которого 4*f*-оболочка частично заполнена, 4*d*-спектр представлен мультиплетом [8]. Отметим, что характер мультиплетного расщепления линии Er4*d* у оксида эрбия и металлического эрбия различается. Разложение спектров остовного уровня Er4*d* бромного и безбромного порфиринов демонстрирует идентичное состояние эрбия со схожими параметрами разложения. Это указывает на то, что присоединение брома в мезо-положения не приводит к изменению электронного состояния эрбия. Мультиплетное расщепление по параметрам близко к оксиду эрбия, т.е. электронная структура эрбия в макроциклах близка к электронной структуре эрбия(III).

В РФЭС-спектре остовного уровня Br3*d* в Er(acac)ТРРВг₈ (рис. 2), как и для ТРРВг₈, отчетливо наблюдается дублет линий Br3*d*_{5/2} и Br3*d*_{3/2}, со спин-орбитальными отношениями, близкими к 3 : 2, что указывает на единственное состояние брома в молекуле порфирина. Отсутствие заметного изменения линии Br3*d* при металлизации ТРРВг₈ эрбием указывает на сохранение электронного состояния брома.

В РФЭС-спектрах остовного C1*s*-уровня всех исследованных эрбиевых комплексов наблюдается широкий пик, обусловленный различными со-

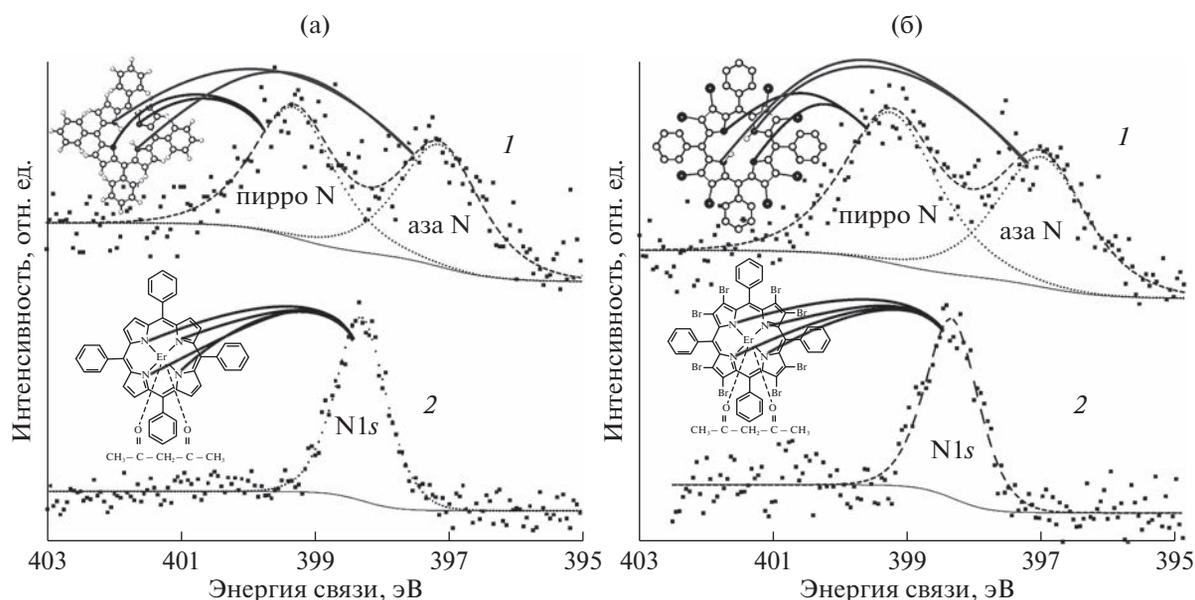


Рис. 1. Разложение спектральной линии N1s: а – в TPP (1) и в Er(acac)TPP (2); б – в TPPBr₈ (1) и Er(acac)TPPBr₈ (2).

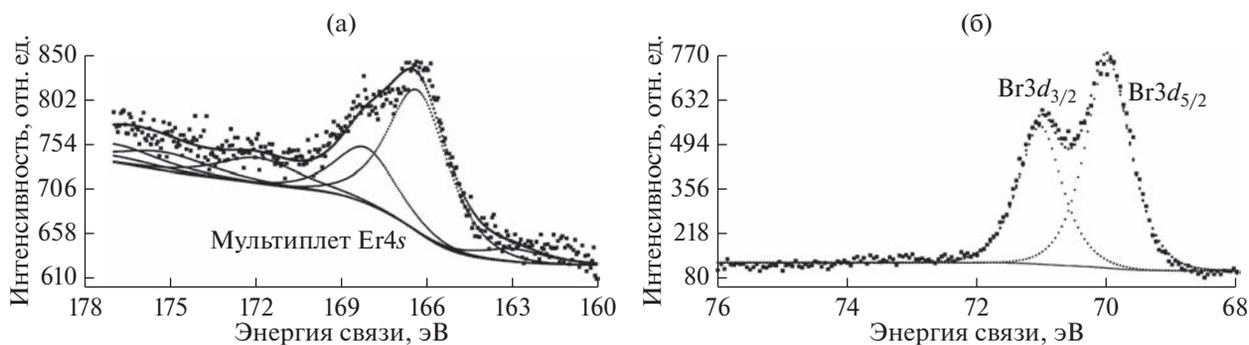


Рис. 2. Разложение РФЭ-спектров: а – Er4d в Er(acac)TPP; б – Br3d в Er(acac)TPPBr₈.

стояниями атомов углерода, находящимися в неэквивалентных положениях в молекуле, пики которых обладают незначительными химическими сдвигами [9] (рис. 3). Разложение линии O1s Er(acac)TPP и Er(acac)TPPBr₈ дает относительно узкие линии, отвечающие за кислород в соединении и наличие малого загрязнения, которые аналогично иттербиевым комплексам [9] получены в процессе хранения, подготовки и транспортировки образцов на воздухе.

Спектры валентных зон, исследованных порфиринов (без металлов и эрбиевых) ($h\nu = 1486.69$ эВ) представлены на рис. 4. Анализ экспериментальных и литературных данных [4, 9] позволяет высказать предположение, что валентная зона порфиринов, аналогично металлопорфиринам 3d-металлов и тетрафенилпорфиринам, образована π - (в интервале 1–6 эВ), $(\pi + \sigma)$ - (5–10 эВ) и σ -состояниями

(6–16 эВ) порфириновых макроциклов и полуостовными уровнями редкоземельных элементов (4f, 5p). В первом приближении она может быть представлена суперпозицией спектров структурных составляющих – бензола и пиррола, что согласуется с литературными данными.

Исследование методом спектроскопии рентгеновского поглощения

Область спектра вблизи края (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) рентгеновского поглощения Er в макроцикле показан на рис. 5а. Отчетливо наблюдается нерасщепленная “белая линия” при энергии 8362.8 эВ для Er(acac)TPP и 8363.5 для Er(acac)TPPBr₈, что указывает на целочисленное трехвалентное состояние эрбия в обоих соединениях [10]. Положение “белой линии”

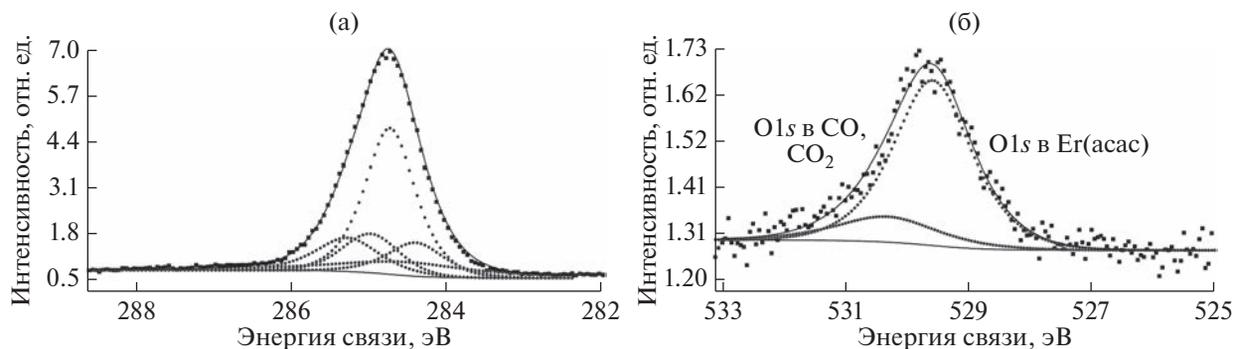


Рис. 3. Разложение РФЭ-спектров: а – Cl1s в Er(acac)TPP Br₈; б – O1s в Er(acac)TPP Br₈.

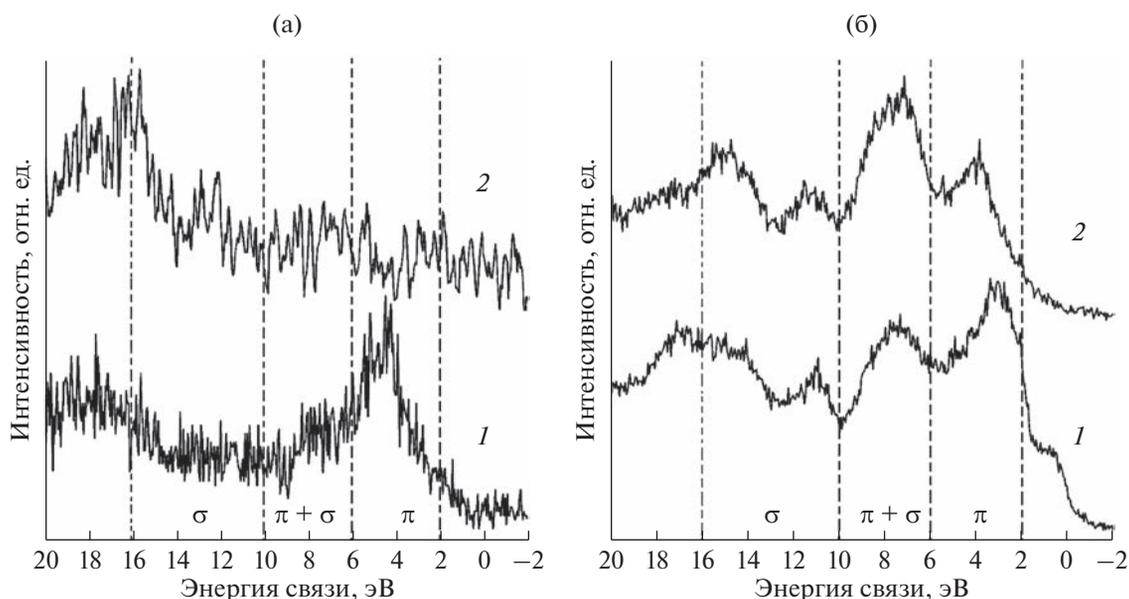


Рис. 4. Спектры валентной зоны порфиринов: а – TPP Br₈ (1) и TPP (2); б – Er(acac)TPP Br₈ (1) и Er(acac)TPP (2).

для Er(acac)TPP и Er(acac)TPP Br₈ смещается на 0.7 эВ в сторону больших значений энергии в случае комплекса, содержащего бром, что, возможно, указывает на различие процессов перестройки электронной структуры эрбиевых комплексов. Данное смещение белой линии может быть связано, согласно анализу EXAFS-спектров (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure), со смещением атома эрбия к атомам азота, т.е. на усиление связи эрбий–азот.

На основе параметров геометрической оптимизации далее проводили моделирование и сравнение модельных и экспериментальных EXAFS-спектров (рис. 5б, 5в). Подгонку спектров осуществляли в *R*-пространстве с помощью программы Artemis [11], результаты которой приведены в табл. 1.

Основное различие между бромированным и не бромированным порфирином заключается в искажении макроцикла из-за атома брома, присоединенного к углероду в мезо-положении (C_b). Изменение приводит к искажению порфиринового остова – переходу от планарного в случае Er(acac)TPP к седловидному (гиперболического параболоида) в случае Er(acac)TPP Br₈. Другими словами можно сказать, что происходит разделение позиций восьми центральных атомов углерода, связанных с азотом (C_a), и восьми крайних атомов углерода в порфириновом остова (C_b) на два неэквивалентных положения – по четыре атома для каждого типа атомов углерода. Стоит отметить, что при бромировании длина связи между атомами металла и азота уменьшается, а длина связи Er–O увеличивается, что, в свою

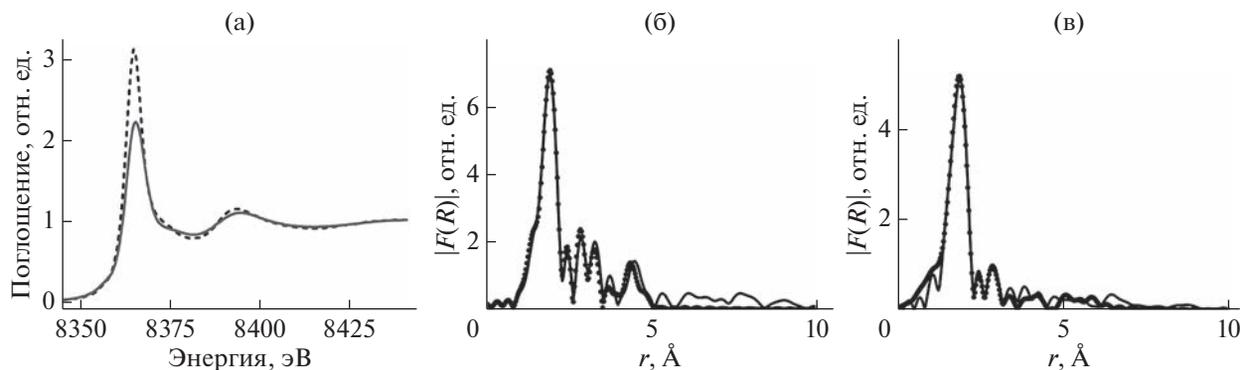


Рис. 5. XANES-спектры L_3 -края поглощения эрбия для Er(acac)TPP (пунктирная линия) и Er(acac)TPPBBr₈ (сплошная линия) (а), модули фурье-преобразования EXAFS-функций, измеренных выше Er L_3 -края поглощения, для Er(acac)TPP (б) и Er(acac)TPPBBr₈ (в). Экспериментальные данные показаны сплошной кривой, а расчетные – точками.

Таблица 1. Основные параметры локальной структуры (длины связи R , координационные числа N и факторы Дебая–Уоллера σ^2), полученные по экспериментальным данным

Химические связи	Er(acac)TPP	Er(acac)TPPBBr ₈
	R, N, σ^2	R, N, σ^2
$M-N$	2.40, 4, 0.003	2.37, 4, 0.004
$M-O$	2.32, 4, 0.004	2.34, 4, 0.003
$M-C_a$	3.35, 8, 0.003	3.26, 4, 0.012
$M-C_a$		3.33, 4, 0.012
$M-C_m$	3.70, 4, 0.003	3.57, 4, 0.030
$M-C_b$	4.45, 8, 0.003	3.98, 4, 0.010
$M-C_b$		4.7, 4, 0.005

Примечание. M – металл.

очередь, должно увеличить стабильность порфиринового соединения.

ВЫВОДЫ

Показано изменение электронного состояния в порфиринах после введения редкоземельного металла в центральную полость молекулы. В РФЭ-спектрах исследованных металлопорфиринов наблюдается один уширенный пик $N1s$ -состояний после металлизации, отражающий малую разность значений энергии связи пиррольного- и аза- N , а в спектре $N1s$ -состояния тетрафенилпорфирина наблюдается характерная двухпиковая структура, отвечающая азоту в пиррольной группе (sp^3) и аза-группе (sp^2) соответственно. Таким образом, введение атома редкоземельного элемента в центральную полость порфирина приводит к более равномерному перераспределению электронной плотности между атомами азота пиррольной и аза-групп и появле-

нию одного уширенного пика $N1s$ -состояния с энергией связи в диапазоне 398.1–398.3 эВ в РФЭ-спектрах.

Установлено целочисленное трехвалентное состояние эрбия в металлопорфинах, на что указывает мультиплетное расщепление $4d$ -линии эрбия в РФЭ-спектрах. В XANES-спектрах Er в макроцикле отчетливо наблюдается нерасщепленная белая линия при энергии 8362.8 и 8363.5 эВ для Er(acac)TPP и Er(acac)TPPBBr₈. Анализ спектров валентной зоны металлопорфирина позволяет высказать предположение, что она образована π -, ($\pi + \sigma$)- и σ -состояниями порфириновых макроциклов аналогично металлопорфинам $3d$ -металлов, что согласуется с квантово-механическими расчетами.

Продemonстрировано изменение локальной атомной структуры макроцикла при присоединении атома брома в мезо-положения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования методом РФЭС выполнены на оборудовании центра коллективного пользования ИФТТ РАН, г. Черноголовка. Экспериментальные данные спектроскопии рентгеновского поглощения получены на станции “Структурное материаловедение” НИЦ “Курчатовский институт”. Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rosa A. G., Ricciardi E. J. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 19. P. 6609.
2. Ray P. C., Leszczynski J. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 419. № 4. P. 578.
3. Li C., Ly J., Lei B., Fan W., Zhang D., Han J., Meyyappan M., Thompson M., Zhou C. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 28. P. 9646.
4. Ghosh A., Moulder J., Bröring M., Voge E. // Chem. Int. Ed. 2001. 40. № 2. P. 431.

5. Gorshkova A.S., Gorbachev S.V., Kopylova E.V., Rumyantseva V.D., Mozhchil R.N., Ionov A.M. // Chemical and Biochemical Technology Materials, Processing, and Reliability. Ch. 10. Apple Academic Press, 2014. P. 375.
6. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
7. Park K.T., Miller A., Klier K., Opila R.L., Rowe J.E. // Surf. Sci. 2003. V. 529. P. L285.
8. Blyth R.I.R., Thompson J., Arima V., Zou Y., Fink R., Umbach E., Gigli G., Cingolani R. // Metals. 2004. V. 142. P. 293.
9. Mozhchil R.N., Ionov A.M., Bozhko S.I., Rumyantseva V.D., Menushenkov A.P. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 3. P. 517.
10. Mozhchil R.N., Menushenkov A.P., Ionov A.M., Bozhko S.I., Rumyantseva V.D., Triguba A.L. // Phys. Procedia. 2015. V. 71. P. 318.
11. Ravel B., Newville M. // J. Synchr. Rad. 2005. V. 12. № 4. P. 537.

Features of the Electronic and Local Atomic Structures of Erbium Complexes of Tetraphenylporphyrin: Analysis of the Data Photoelectron Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy

R. N. Mozhchil^{1, 2, *}, A. M. Ionov^{1, **}, S. I. Bozhko¹, V. D. Rumyantseva³,
A. P. Menushenkov², A. L. Trigub⁴

¹*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

²*National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

³*Moscow Technological University (MIREA), Moscow, 11957 Russia*

⁴*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

*e-mail: mr_mozhczil@mail.ru

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

The features of the electronic and local atomic structure of erbium metalloporphyrins Er(acac)TPPBr₈, Er(acac)TPP and precursor tetraphenylporphyrins (TPP and TPPBr₈) have been studied by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. Using photoelectron spectroscopy, the structure parameters of the Er4*d*, N1*s*, C1*s*, O1*s*, Br3*d* core levels and the valence band have been determined. The nature of the change in the electronic structure of tetraphenylporphyrins upon the introduction of the central erbium atom has been established – a uniform redistribution of the electron density between the nitrogen atoms of the pyrrole and aza groups. From the analysis of the X-ray absorption spectra, the effect of bromine addition in the meso-position of the macrocycle on the parameters of the local atomic structure of the erbium porphyrin complex has been established, and the integer trivalent state of the metal (Er³⁺) in rare-earth metalloporphyrins has been confirmed.

Keyword: X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, rare earth metalloporphyrins, tetraphenylporphyrin, erbium.

УДК 538.95

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОТОКОВ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ НА ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

© 2023 г. И. Д. Парфимович^а*, Ф. Ф. Комаров^а, Л. А. Власукова^б,
И. Н. Пархоменко^б, Л. С. Новиков^с, В. Н. Черник^с, Д. В. Жигулин^д

^аНИУ “Институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета”, Минск, 220045 Беларусь

^бБелорусский государственный университет, Минск, 220045 Беларусь

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

^дОАО “Интеграл”, Минск, 220108 Беларусь

*e-mail: parfimovich@bsu.by

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

Для оценки стойкости полимерных нанокмпозитов к воздействию атомарного кислорода на низких околоземных орбитах изучено воздействие кислородной плазмы на структурные и оптические свойства эпоксидной смолы с добавлением графена и углеродных нанотрубок серии “Таунит-М”. Показано, что добавление углеродных наполнителей в эпоксидную смолу приводит к увеличению потери массы и глубины эрозии при воздействии кислородной плазмы. Массовый коэффициент эрозии при флуенсе атомарного кислорода $30 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$ составляет $0.82 \times 10^{-23} \text{ г/ат.}$ для чистой эпоксидной смолы и 0.86×10^{-23} и $1.06 \times 10^{-23} \text{ г/ат.}$ для образцов с графеном и “Таунитом-М” соответственно. В образце с наполнителем “Таунит-М” наблюдается бо́льшая потеря массы и глубина эрозии в результате облучения в кислородной плазме в сравнении с образцом с наполнителем “графен”. Обработка углеродных нанокмпозитов в кислородной плазме приводит к значительному снижению коэффициентов отражения в спектральной области 0.2–2.5 мкм. Наиболее низкие коэффициенты диффузного (менее 1%) и зеркального (менее 0.02%) отражения характерны для облученного полимера с наполнителем “Таунит-М”.

Ключевые слова: эпоксидная смола, графен, углеродные нанотрубки, кислородная плазма, потеря массы, диффузное и зеркальное отражение, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S102809602301020X, EDN: GOLOIX

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия возрос интерес к изучению полимеров, модифицированных различными углеродными наноматериалами. Первой матрицей, модифицированной углеродными нанотрубками (УНТ), стала эпоксидная смола, которая до сих пор широко используется благодаря хорошей адгезии к большинству наполнителей, низкой усадке, отсутствию летучих выделений в процессе отверждения, высокой химической стойкости. В ряде работ показано, что добавление углеродных наночастиц в эпоксидную смолу приводит к повышению ее коррозионной стойкости [1], к снижению коэффициента диффузии воды [2]. При определенной концентрации наполнителя улучшаются механические свойства эпоксидного покрытия (прочность, жесткость) [3],

уменьшаются коэффициент трения и скорость изнашивания [4], увеличивается термостойкость [5]. В [6, 7] показано, что углеродные наночастицы являются хорошими УФ-стабилизаторами, способными поглощать УФ-излучение и защищать покрытия на эпоксидной основе за счет наполнения ими микротрещин. Добавление углеродного наполнителя в эпоксидную смолу приводит к улучшению ее электропроводности, увеличению поглощательной способности от видимой области до диапазона ГГц–ТГц [1, 8–10]. Все это обуславливает широкую область применения модифицированных эпоксидных композитов в качестве покрытий электронных схем в авиационной области [11] и для изделий морского оборудования [12], в нагревательных устройствах [5], в качестве проводящих покрытий для контроля рассеи-

вания статического электричества в пластиковых деталях [13, 14], а также покрытий, защищающих от электромагнитного излучения [15]. Настоящие исследования направлены на создание эффективного покрытия на основе эпоксидной смолы с углеродным наполнителем для космических приложений.

Большинство космических аппаратов перемещаются по низким околоземным орбитам, на которых к факторам космической среды относятся высокий вакуум, микрогравитация, постоянное термодублирование, воздействие солнечного излучения, микрометеориты, космический мусор и другие факторы [16–19]. Одним из важнейших факторов, вызывающих серьезные повреждения многих полимерных материалов на космических аппаратах, является атомарный кислород – доминирующая нейтральная частица на низкой околоземной орбите, он образуется в результате фотодиссоциации молекулярного кислорода в верхних слоях атмосферы в концентрации 10^6 – 10^9 см⁻³ [19, 20]. Из-за своей высокой химической активности и большой энергии удара (~5 эВ) о поверхность материала, что связано с высокой орбитальной скоростью космических аппаратов (7–8 км/с), атомарный кислород разрушает многие полимерные материалы, непосредственно подвергаясь воздействию космической среды. Соответственно, важно оценить степень эрозии и потерю массы применяемого материала при воздействии атомарного кислорода. Наиболее дешевым методом изучения свойств материалов в таком случае являются наземные имитационные испытания [21, 22]. В настоящей работе воздействию атомарного кислорода подвергался наноккомпозит на основе эпоксидной смолы с коммерчески доступными углеродными наполнителями производства “НаноТехЦентр” (г. Тамбов, Россия): графен и углеродные трубки серии “Таунит-М”. Для оценки стойкости к эрозии под действием атомарного кислорода исследовали изменение морфологии поверхности, потерю массы и оптические свойства образцов после обработки в потоке кислородной плазмы, имитирующем набегающий поток атомарного кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были композитные материалы на основе эпоксидной полимерной матрицы ЭД-20 с добавлением графена и многослойных УНТ серии “Таунит-М” производства компании ООО “НаноТехЦентр” (г. Тамбов, Россия). Концентрация наполнителя составляла 1 мас. %. Диаметр и протяженность используемых УНТ с небольшими колебаниями значений составляют, соответственно, 10–20 нм и 2 мкм и более.

Процесс изготовления композитных материалов состоял из двух этапов – предварительной обработки углеродных наноматериалов и их ввода в полимерную матрицу. На первом этапе наноматериалы обрабатывали в растворе неионогенных поверхностно-активных веществ в ацетоне концентрацией 100 мМ при ультразвуковом воздействии на частоте 24 кГц в течение 15–30 мин с плавным повышением мощности до 80 Вт.

После завершения первого этапа процесса диспергирования углеродных наноматериалов в растворах поверхностно-активных веществ смесь ставили в сушильный шкаф при температуре 40°C на 24 ч для выпаривания ацетона до придания смеси пастообразного состояния. На втором этапе пастообразную смесь добавляли к смоле эпоксидного полимера и в течение 1–2 мин проводили обработку ультразвуком на частоте 24 кГц при мощности импульсов 80 Вт с постепенным и плавным изменением амплитуды от 20 до 80%. Последующая процедура перемешивания компонентов композита происходила в течение 3–5 мин в устройстве механического перемешивания при скорости вращения пропеллера до 100–200 об./мин. После завершения диспергирования и перемешивания жидкий композит переливали в требуемую форму для последующей процедуры полимеризации.

Плазменные потоки кислорода с низкой энергией формировали с помощью магнитоплазменного ускорителя с внешним магнитным полем, модифицированным для функционирования в окислительной плазмообразующей среде [23, 24]. Конструкция ускорителя позволяет снизить содержание в пучке примесей продуктов эрозии электродов [23, 25]. Параметры потока на расстоянии 0.2 м от среза анода ускорителя в плоскости размещения образца материала: средняя энергия ионов 20–40 эВ; состав потока: нейтралы O и O₂, ионы O и O₂, плазменные электроны, эффективная плотность потока атомарного кислорода по полиимидному эквиваленту $(5–8) \times 10^{16}$ см⁻² · с⁻¹. Для получения одинаковой экспозиции образцы размещали на диске, нормальном к потоку плазмы и вращающемся относительно его оси. Температура образцов при облучении не превышала 100°C. Температуру оценивали в модельном эксперименте при облучении специального образца с помощью термистора, вклеенного между двумя листами полиимидной пленки.

Для определения интенсивности воздействия использовали метод эквивалентного (эффективного) флуенса атомарного кислорода, стандартный в мировой практике имитационных испытаний материалов космических аппаратов [26]. Этим методом реальный флуенс падающих на образец частиц приводится к некоторому флуенсу атомов O с энергией 5 эВ, вызывающему эквива-

лентные потери массы образца. Эквивалентный флуенс атомарного кислорода определяется по потерям массы образца-свидетеля из эталонного материала – полиимида (каптона) – с известным коэффициентом эрозии $4.3 \times 10^{-24} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ при 5 эВ (метод каптонового эквивалента).

Методика ускорения испытаний основана на предположении для некоторых классов полимеров об инвариантности закона увеличения эрозии с энергией в диапазоне от 5 до 20–30 эВ под воздействием атомарного кислорода и изменении зарядового состояния атомов кислорода [27, 28]. Это дает возможность по свойствам хорошо изученного при 5 эВ полиимида и результатам ускоренных сравнительных испытаний при более высокой энергии прогнозировать изменение свойств конструктивных узлов на основе известных материалов и новых материалов при высоких флуенсах, соответствующих многолетнему полету. В настоящем эксперименте эквивалентный флуенс атомарного кислорода в кислородной плазме изменялся в диапазоне $(1.7–30) \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$.

Массу образцов измеряли вне вакуумной камеры до и после облучения потоком плазмы на аналитических микровесах HR-202 I с ценой деления 10 мкг. По изменениям массы образцов с учетом экспонированной площади вычисляли удельные потери массы. Морфологию поверхности и глубину эрозии эпоксидных нанокомпозитов под действием кислородной плазмы исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Hitachi S-4800. Глубину эрозии поверхности оценивали на поперечных сечениях образцов. Спектры отражения регистрировали на установке LAMBDA-1050 UV–VIS на приставке зеркального отражения в диапазоне 190–2500 нм. Спектры диффузного отражения регистрировали в том же спектральном диапазоне с помощью приставки “Интегрирующая сфера”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен внешний вид полимерных образцов до и после облучения в кислородной плазме. Облученная поверхность как эпоксидной смолы без углеродного наполнителя, так и образцов с наполнителями становится более темной и матовой. Поверхность образца с наполнителем “Таунит-М” характеризуется равномерным “ворсообразным” рельефом.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поверхности эпоксидной смолы без наполнителя до и после воздействия кислородной плазмы с эквивалентным флуенсом атомарного кислорода $30 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Как на исходной поверхности, так и на поверхности после плазменной обработки наблюдаются крупные поры округлой формы.

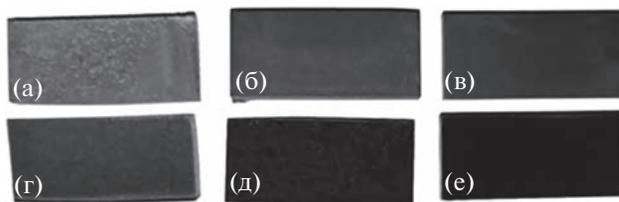


Рис. 1. Внешний вид образцов эпоксидной смолы с углеродными наполнителями до (а, б, в) и после (г, д, е) облучения в кислородной плазме ($F = 30 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$): а, г – чистая эпоксидная смола; б, д – графен; в, е – “Таунит-М”.

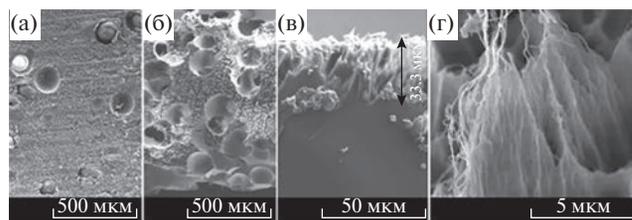


Рис. 2. РЭМ-изображения образца эпоксидной смолы без наполнителя: а – исходная поверхность; б – поверхность после обработки в кислородной плазме; в – поперечное сечение образца; г – увеличенное изображение фрагмента поверхности после обработки в кислородной плазме.

Плазменная обработка приводит к растравливанию верхнего слоя полимера и формированию развитого эрозионного микрорельефа, ориентированного навстречу потоку кислородной плазмы. Глубина эрозии составляет около 30 мкм (рис. 2в).

На рис. 3 показана морфология образцов с углеродными наполнителями. Как видно, исходная поверхность полимеров с добавлением углеродных наполнителей более однородная – крупные поры, как в полимере без наполнителя, не наблюдаются. Обработка в кислородной плазме, как и в случае образца “чистой” эпоксидной смолы, приводит к эрозии поверхности с формированием развитого пространственно-ориентированного микрорельефа.

Следует отметить, что добавление углеродных наполнителей увеличивает глубину эрозии поверхности: максимальная глубина эрозии составляет около 52.2 и 58.3 мкм в образцах, модифицированных графеном и “Таунитом-М” соответственно. По данным [21] разрушение УНТ под воздействием кислородной плазмы начинается при эквивалентном флуенсе атомарного кислорода от $\sim 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$. В рассматриваемом случае флуенс почти на два порядка величины выше ($30 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$), поэтому эффект деструкции УНТ ярко выражен. На РЭМ-изображениях компози-

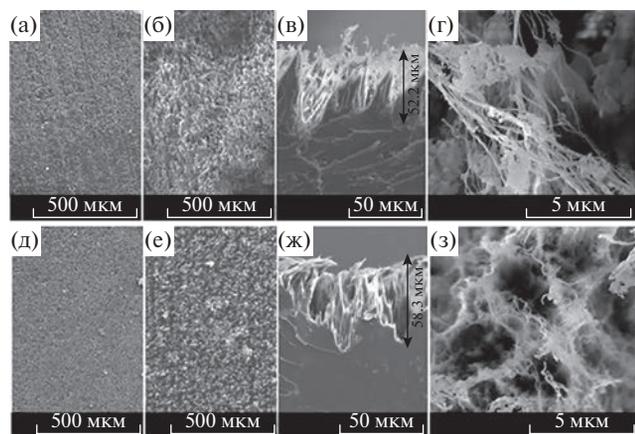


Рис. 3. РЭМ-изображения образца эпоксидной смолы с наполнителем графен (а, б, в, г) и “Таунит-М” (д, е, ж, з): а, д – исходная поверхность; б, е – поверхность после обработки в кислородной плазме; в, ж – поперечное сечение образца; г, з – увеличенное изображение фрагмента поверхности после обработки в кислородной плазме.

тов с нанотрубками видна “бахрома” из частично разрушенных трубок (рис. 3з). Появление “бахромы” связывают с явлением “расстегивания” (unzipping) УНТ, происходящего при взаимодействии налетающих атомов кислорода с О-содержащими группами (в первую очередь эфирными), возникающими на поверхности УНТ за счет адсорбции атомов кислорода [21, 29].

На рис. 4 представлены зависимости изменения удельной потери массы образцов от флуенса атомарного кислорода для исходного образца эпоксидной смолы и композитов на ее основе с углеродными наполнителями. Как видно, добавление углеродных наполнителей приводит к увеличению потери массы эпоксидного композита по сравнению с исходной эпоксидной смолой: в среднем на 25 и 65% для графена и “Таунита-М” соответственно. Удельные потери массы композитов в зависимости от эквивалентного флуенса изменяются монотонно для всех образцов. Массовый коэффициент эрозии R_m при флуенсе $30 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$ составляет $0.82 \times 10^{-23} \text{ г/ат.}$ для чистой эпоксидной смолы и 0.86×10^{-23} и $1.06 \times 10^{-23} \text{ г/ат.}$ для образцов с наполнителями “графен” и “Таунит-М” соответственно.

Более низкие показатели глубины эрозии и потери массы для образцов с графеном по сравнению с образцами, модифицированными наполнителем “Таунит-М”, предположительно, связаны с их большой удельной площадью поверхности, повышенной адгезией наполнителя к матрице, а также с двумерной (плоской) поверхностью графеновых пластин [30].

На рис. 5 представлены спектры диффузного и зеркального отражения эпоксидной смолы с уг-

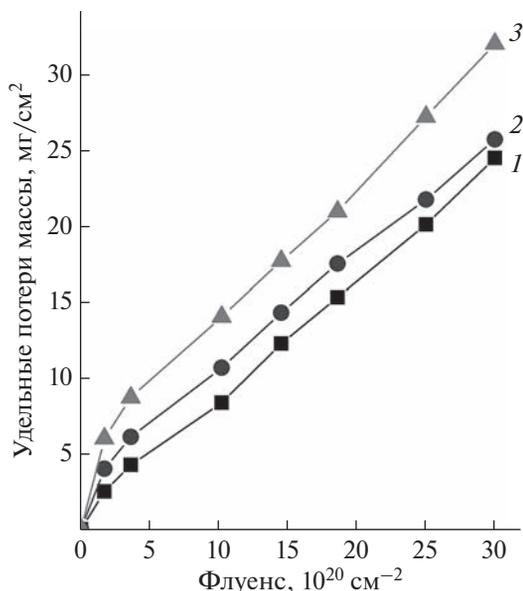


Рис. 4. Зависимость потери массы образцов эпоксидной смолы с углеродными наполнителями от эффективного флуенса атомарного кислорода: 1 – чистая эпоксидная смола; 2 – графен; 3 – “Таунит-М”.

леродными наполнителями до и после облучения в кислородной плазме с эквивалентным флуенсом $30 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$. В исходных необлученных образцах диффузное отражение превышает зеркальное в среднем на 25% в случае чистой эпоксидной смолы и на ~5% в случае образцов с наполнителями, что обусловлено их меньшей пористостью. Анализ полученных данных показывает, что введение углеродных наполнителей в композит на основе эпоксидной смолы приводит к снижению коэффициента диффузного отражения в 4.3–4.8 раза, а зеркального отражения – в 2.1–2.5 раза.

Облучение в кислородной плазме с эквивалентным флуенсом $30 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$ приводит к уменьшению диффузного и зеркального отражения чистой эпоксидной смолы в 1.2 раза и в 1.4 раза соответственно. В образцах с наполнителями снижение отражения в результате воздействия кислородной плазмы более существенно. Диффузное отражение уменьшается в 5.3 и 16.7 раз в образцах с наполнителями “графен” и с “Таунит-М” соответственно, зеркальное – в 9.9 и 15.8 раз. Другими словами, при введении в эпоксидную смолу углеродных наполнителей с последующим облучением в кислородной плазме с флуенсом $30 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$ происходит уменьшение коэффициентов отражения более чем на порядок. Наибольший эффект наблюдается для образца с наполнителем “Таунит-М”: коэффициент зеркального отражения уменьшается в 40 раз, а коэффициент диффузного отражения – в 77 раз по сравнению с

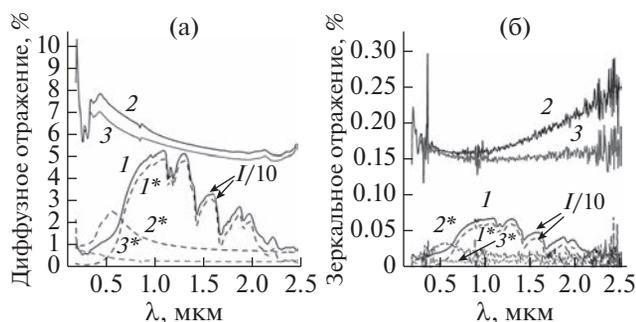


Рис. 5. Спектры диффузного (а) и зеркального (б) отражения образцов эпоксидной смолы с углеродными наполнителями до (1, 2, 3) и после (1*, 2*, 3*) облучения в кислородной плазме ($30 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$): 1, 1* – чистая эпоксидная смола; 2, 2* – графен; 3, 3* – “Таунит-М”. Интенсивность отражения для чистой эпоксидной смолы уменьшена в 10 раз.

необлученной эпоксидной смолой без наполнителя. Таким образом, путем добавления в эпоксидную смолу графена и УНТ серии “Таунит-М” с массовой долей 1% и последующей обработки в кислородной плазме удалось получить полимерные нанокомпозиты с коэффициентами абсолютного (диффузного) отражения менее 2 и 1%, соответственно, в видимой и ближней ИК-области. Соответствующие значения коэффициентов зеркального отражения не превышают 0.04 и 0.02%.

Результаты РЭМ согласуются с данными измерений потери массы и спектрами отражения образцов после обработки в кислородной плазме. Максимальная потеря массы наблюдалась в образце эпоксидной смолы с 1 мас. % УНТ серии “Таунит-М”, который также характеризуется максимальной глубиной эрозии поверхности. Для этого же образца отмечены минимальные коэффициенты зеркального и диффузного отражения после обработки в кислородной плазме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что добавление углеродных наполнителей приводит к уменьшению стойкости эпоксидной смолы к воздействию потока атомарного кислорода. В образце с наполнителем “Таунит-М” потеря массы и глубина эрозии в результате облучения в кислородной плазме больше по сравнению с образцом с наполнителем “графен”. Обработка в кислородной плазме также приводит к заметному снижению отражательной способности композитов с углеродными наполнителями. Диффузное отражение облученных композитов с наполнителями “графен” и “Таунит-М” в области 0.2–2.5 мкм не превышает 2 и 1% соответственно. Коэффициенты зеркального отражения меньше 0.04 и 0.02%. Последние показатели гово-

рят о перспективности применения данных нанокомпозитов в качестве антибликовых поглощающих покрытий в оптических и оптоэлектронных системах как космических аппаратов, так и наземных применений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственных программ научных исследований “Конвергенция-2025” (проект № 3.07.1.2) и “Цифровые и космические технологии, безопасность общества и государства” (проект № 1.4.3).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amorim A.A.P.O., Oliveira M.G., Mancini M.C., Siqueira A.S. // SN. Appl. Sci. 2021. V. 3. P. 236. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04247-7>
2. Ghasemi-Kahrizsangi A., Shariatpanahi H., Neshati J., Akbarinezhad E. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 331. P. 115. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.038>
3. Gajny F., Wichmann M., Fiedler B., Schulte K. // Compos. Sci. Technol. 2005. V. 65. P. 2300. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.021>
4. Pan G., Guo Q., Ding J., Zhang W., Wang X. // Tribol. Int. 2010. V. 43. P. 1318. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2009.12.068>
5. El-Tantawy F., Kamada K., Ohnabe H. // Mater. Lett. 2002. V. 56. P. 112. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00401-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00401-9)
6. Ghasemi-Kahrizsangi A., Neshati J., Shariatpanahi H., Akbarinezhad E. // Prog. Org. Coat. 2015. V. 85. P. 199. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.011>
7. Ghasemi-Kahrizsangi A., Shariatpanahi H., Neshati J., Akbarinezhad E. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 353. P. 530. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.029>
8. Rohini R., Verma K., Bose S. // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 3974. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00218>
9. Chakradhary V.K., Juneja S., Jaleel Akhtar M. // Mater. Today Commun. 2020. V. 25. P. 101386. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101386>
10. Mohan L., Kumar T.N., Karakkad S., Krishnan S.T. // IEEE Trans. Nanotechnol. 2021. V. 20. P. 627. <https://doi.org/10.1109/TNANO.2021.3103955>
11. Bellucci S., Coderoni L., Micciulla F., Rinaldi G., Sacco I. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 11. P. 9110. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4281>
12. Pidubnyi V.K., Zin' I.M., Lavryshyn B.M., Bilyi L.M., Kolodii Y.I., Ratushna M.B. // Mater. Sci. 2005. V. 41. P. 265. <https://doi.org/10.1007/s11003-005-0160-4>
13. Soltani S., Razinobakht S.A., Asmatulu R. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. P. 49106. <https://doi.org/10.1002/app.49106>
14. Krieg A.S., King J.A., Jaszczak D.C., Miskoglu I., Mills O.P., Odegard G.M. // J. Compos. Mater. 2018. V. 52.

- Р. 3909.
<https://doi.org/10.1177/0021998318771460>
15. *Baskey H.B., Jaleel Akhtar M.* // 2013 IEEE Appl. Electromagn. Conf. 2013. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/AEMC.2013.7045065>
 16. *Панасюк М.И., Новиков Л.С.* Модель космоса: научно-информационное издание. Т. 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. М.: КДУ, 2007. 1144 с.
 17. *Banks V.A., de Groh K.K., Miller S.K.* // MRS Proc. 2004. V. 851. P. 426.
<https://doi.org/10.1557/PROC-851-NN8.1>
 18. *Акишин А.И., Новиков Л.С., Черник В.Н.* // Новые наукоемкие технологии в технике. Энциклопедия. Ред. Новиков Л.С., Панасюк М.И. М.: Энцитех, 2000. С. 100.
 19. *Jiang H., Li T., Chai L., Liu X., Zhai R., Zhao X.* // Protection Mater. Struct. Space Environ. 2017. P. 303.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-19309-0_31
 20. *Voronina E.N., Novikov L.S.* // Protection Mater. Struct. Space Environ. 2017. V. 47. P. 283.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-19309-0_29
 21. *Новиков Л.С., Воронина Е.Н., Черник В.Н., Чеченин Н.Г., Макунин А.В., Воробьева Е.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. Т. 6. С. 49.
<https://doi.org/10.7868/S0207352816060147>
 22. *Серенко О.А., Андропова У.С., Сапожников Д.А., Бузин М.И., Тебенева Н.А., Черник В.Н., Новиков Л.С., Воронина Е.Н., Кононенко А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. Т. 3. С. 71.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020030164>
 23. А.с. 1797448 (СССР). Газоразрядный источник плазмы дугоплазматронного типа / МГУ. Черник В.Н. // Бюл. 1995. № 19. 3 с.
 24. *Chernik V.N.* // Proc. 7th Int. Symp. Mater. Sp. Environ. 1997. P. 237.
 25. *Новиков Л.С., Черник В.Н.* Применение плазменных ускорителей в космическом материаловедении. М.: Университетская книга, 2008. 89 с.
 26. Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Materials for Space Applications (2020) World Trade Organization Technical Barriers to Trade. <https://www.astm.org/e2089-15r20.html> Cited 19 May 2022.
 27. *Chernik V., Novikov L., Akishin A.* // Proc. 10th ISMSE, 8th ICPMSE, Collioure, France: Noordwijk, The Netherlands: ESA. 2006. P. 4.
 28. *Черник В.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. Т. 3. С. 44.
<https://doi.org/10.7868/S0207352814030093>
 29. *Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda J.R., Dimiev A., Price B.K., Tour J.M.* // Nature. 2009. V. 458. P. 872.
<https://doi.org/10.1038/nature07872>
 30. *Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z.-Z., Koratkar N.* // ACS Nano. 2009. V. 3. P. 3884.
<https://doi.org/10.1021/nn9010472>

Effect of Oxygen Plasma on Polymer Nanocomposites with Carbon Fillers

I. D. Parfimovich^{1, *}, F. F. Komarov¹, L. A. Vlasukova², I. N. Parkhomenko², L. S. Novikov³, V. N. Chernik³, D. V. Zhigulin⁴

¹*A.N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, Minsk, 220045 Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, 220045 Belarus*

³*Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia*

⁴*Joint Stock Company "Integral", Minsk, 220108 Belarus*

**e-mail: parfimovich@bsu.by*

The effect of oxygen plasma on the structural and optical properties of an epoxy resin with graphene and carbon nanotubes of the Taunit-M series was studied to estimate the resistance of polymer nanocomposites to atomic oxygen attack in low Earth orbits. It was shown that the addition of carbon fillers to epoxy resin resulted in an increase in mass loss and erosion depth when exposed oxygen plasma. The mass erosion coefficient at an atomic oxygen fluence of $30 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ is $0.82 \times 10^{-23} \text{ g/at.}$ for pure epoxy resin and 0.86×10^{-23} and $1.06 \times 10^{-23} \text{ g/at.}$ for samples with graphene and Taunit-M fillers, respectively. A larger weight loss and erosion depth under oxygen plasma was typical for the sample with the Taunit-M filler compared to the sample with the graphene one. Oxygen plasma exposure resulted in a significant decrease in the reflectance coefficients of carbon nanocomposites in the spectral range 0.2–2.5 μm . The lowest diffuse (less than 1%) and specular (less than 0.02%) reflectance coefficients were achieved for the exposed polymer with Taunit-M filler.

Keywords: epoxy resin, graphene, carbon nanotubes, oxygen plasma, mass loss, diffuse and specular reflectance, scanning electron microscopy.

УДК 531.19:539.2:539.16

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ИЕРАРХИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ

© 2023 г. Б. Л. Оксенгендлер^{a, b, c, *}, А. Х. Аширметов^d, Ф. А. Искандарова^d,
А. Ф. Зацепин^c, Н. Н. Никифорова^a, С. Х. Сулейманов^b, Н. Н. Тураева^e

^aИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий
им. У.А. Арифова Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100125 Узбекистан

^bИнститут материаловедения Академии наук Республики Узбекистан,
Научно-производственного объединения “Физика-Солнце”, Ташкент, 100084 Узбекистан

^cФизико-технологический институт Уральского федерального университета,
Екатеринбург, 620078 Россия

^dЦентр развития нанотехнологии при НУУ им. М. Улугбека,
Ташкент, 100174 Узбекистан

^eDepartment of Biological Sciences, Webster University, Saint Louis, MO 63119 USA

*e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

Радиационная физика XXI в., комбинирующая особые физические свойства материалов и объектов (нанообъектов, фракталов и других) с сильной неравновесностью, демонстрирует множество необычных нелинейных эффектов и их трактовку. Это особенно проявляется в случае высокоинтенсивного облучения различной природы и широкого энергетического спектра. Учет пяти различных каналов передачи энергии от радиации к веществу (упругое рассеяние, ионизация, тепловыделение, упругие и ударные волны) делает труднообозримым число новых необычных комбинаций радиационного отклика, изучение которого на современном этапе, по-видимому, оказывается возможным с помощью концепции “сложность”. Среди различных характеристик облучаемых объектов особую роль играет иерархичность их структуры, которая принципиально важна для объектов как неживой, так и живой природы. Особенность включения в анализ радиационных эффектов объектов иерархической структуры приводит к новой ситуации – вовлечению идей кибернетики в радиационную физику. Здесь возникают вопросы нового типа, касающиеся взаимосвязи радиации и информации, в частности, влияния всего многообразия параметров радиации (энергии, интенсивности, дозы) на передачу информации с нижней платформы иерархических структур на более высокие и сжатие ее при этом. Решение этих проблем требует использования как новых теоретических подходов, так и модификации традиционных схем по отношению к элементарным актам атомных перестроек, типа кинетики и подходов к выявлению механизмов радиационных эффектов. Этот спектр вопросов сформулирован, и получено определенное решение применительно к объектам неживой и живой природы.

Ключевые слова: “сложность”, радиационные эффекты, иерархические структуры, нанообъекты, фракталы, трофические цепи дефектов, мутации, радиационная тряска.

DOI: 10.31857/S1028096023010193, **EDN:** BLWCHR

ВВЕДЕНИЕ

С начала XXI века, наследуя общие тенденции развития естественных наук, радиационная физика твердого тела превратилась в радиационную физику конденсированного состояния [1–3]. Это превращение, проявившееся по-разному в различных областях радиационной физики, тем не менее имело общие свойства. Объектами исследования становились все более сложные системы и материалы, для которых свойства структуры

оказались более важными, нежели их физико-химия. Наиболее часто такие прорывные результаты, как “вторжение” в новые области, были связаны с появлением облучающих установок нового типа. Решающими оказались необычные эффекты, которые проявлялись в ситуациях сильного отклонения от равновесия и радиации повышенной интенсивности. На этой основе сначала сложилась идеология радиационной синергетики, которая впоследствии расширилась за счет смыка-



Рис. 1. Схема концепции “Сложность”.

ния с идеями “сложности” [4–7] из других областей естественных и математических наук.

Следующий важный шаг был сделан П. Бакком [8], который, анализируя явления из самых разных областей, высказал гипотезу, что абсолютно все “сложные” результаты могут быть систематизированы по трем парадигмам: самоорганизация, динамический хаос, самоорганизованная критичность. Суммируя результаты этого типа, но применительно к радиации [9–21], по-видимому, можно предложить обобщающую схему для “радиационной сложности” (рис. 1).

Как известно, главный метод радиационной физики конденсированного состояния – “заброс” вещества в термически недостижимые состояния, гарантирующие новые свойства материалов. Как показывает анализ на основе “сложности” [7–9], особенно много новых ситуаций проявляется в следующих условиях: при большой плотности энерговыделения даже в одном элементарном акте атомных перестроек всех типов локально и одновременно реализуется комбинация различных каналов передачи энергии веществу (упругое рассеяние, ионизация, тепло, упругие волны и ударная волна); нелинейность их взаимодействия особенно рельефно достигается в объектах, в которых локально проявляется сразу несколько сложных свойств среды; когда сочетаются и сложность среды, и многофакторность радиационного воздействия.

В этом контексте, обращаясь к левой колонке перечня объектов с особенностями структуры на рис. 1, необходимо сказать, что первые четыре (“нано”, “фракталы”, “комбинированная малая размерность”, “хиральность”) уже были в определенной степени изучены с позиции “радиационной сложности” [10–21]. В гораздо меньшей степени с позиции “радиационной сложности” изучена роль иерархии в материалах и приборах на их основе, что в принципе удивительно, поскольку еще с 20-х годов прошлого века рассматривали радиационные процессы в сложных иерархических структурах, но биологической природы [22, 23].

Однако анализ радиационно-биологических работ столетней давности был чисто феноменологическим и базировался на концепции “попадания и мишени” (Блау, Альтенбургер, Краутер, Ли, Циммер, Тимофеев-Ресовский). Таким образом, микроскопические представления в этой области до сих пор весьма актуальны. Вместе с тем для быстрейшего успеха развития представлений о радиационных эффектах в иерархических структурах необходим оптимальный подбор типов радиации и его характеристик. Качественные соображения наводят на мысль, что здесь опять должны быть синергетические условия (сильная нелинейность + неравновесность), реализуемые при таком облучении, когда множественность платформ иерархических систем (их индивидуальность) проявится особенно рельефно. Полагаем, что подобная радиация уже есть, и она характеризуется высокой интенсивностью и широким энергетическим спектром.

В этой связи целью настоящей работы был анализ базовых механизмов воздействия радиации различных типов на объекты с иерархическим строением, модификация общепринятых в радиационной физике твердого тела подходов к анализу, а также демонстрация действия предлагаемой теоретической схемы на ряде процессов радиационной физики, имеющих значение как в фундаментальной, так и в прикладной областях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

Обращаясь к рис. 1, опишем кратко свойства объектов с характеристиками, перечисленными выше (“нано”, “фрактальность”, “малая размерность”, “хиральность” и “иерархичность”), уделив внимание основным особенностям их реакции на актуальные радиационные воздействия.

Нано. Базовым свойством наночастиц является сравнимое число состояний на их поверхности и в объеме. Для наночастиц с фрактальной поверхностью критический размер частицы, с которого начинается “нано”, возрастает: $R^* = 3\Delta\gamma(D_f)$, где Δ – ширина приповерхностной области (его “кожура”), D_f – фрактальная размерность поверхности. При выраженной фрактальности $\gamma(D_f) \gg 1$, тогда как для обычной гладкой поверхности $\gamma(D_f) \rightarrow 1$ [15].

Второе свойство, характерное для наночастиц, – это койнфайнмент их элементарных возбуждений. В случае фрактальности оно приводит к особой важности граничных условий, а также к модификации плотности числа состояний как на поверхности, так и в объеме [15].

Фрактальность. Это понятие представляет собой свойства скрытого порядка в кажущемся полном беспорядке объекта. Это свойство проявляют

Таблица 1. Доминирующие каналы передачи энергии излучения материалам

Факторы воздействия	Радиация						
	свет	рентген	γ-излучение	пучок электронов	энергичные ионы	осколки деления	нейтрон
Упругое смещение			х	х	х		х
Ионизация	х	х	х	х	х	х	
Высвобождение тепла	х			х	х	х	х
Упругие волны			х		х	х	х
Ударные волны					х	х	х

слоистые материалы, материалы с порами, вплоть до лавинных процессов особых типов, природа которых связана с самоорганизованной критичностью [8]. Кроме того, фрактальность является главной причиной возникновения новых свойств на границах раздела, в частности, кривизна границ приводит к смещению локальных электронных состояний. Особую роль фрактальность играет в объектах живой природы, эволюция которых насчитывает миллионы лет, и имеется ряд удачных попыток использования этих аналогий в современных технологиях [15].

Объекты малой размерности. Особую значимость в современном материаловедении имеют квазиодномерные цепи и волокна, а также совершенно новые объекты, составленные из частей с различной топологической размерностью [8, 16]. Их удивительные свойства проявляются при близких соотношениях чисел состояний в различных частях этого комбинированного объекта, в котором сочетаются целостность с локальными флуктуациями [8, 9].

Хиральность. Это особый тип зеркальной симметрии, характерный для объектов неживой природы, но с отдельными элементами живой природы, в частности, на границах доменов [24–27].

Иерархичность. Это особый тип некристаллических систем, у которых проявляется каскад масштабирования элементов. Особо следует отметить уже реализуемые в настоящее время случаи, когда перечисленные выше пять структурных характеристик комбинируются, открывая такие новые свойства, как нанофракталы, нанохиральность, иерархические структуры с фрактальными платформами и другие [26].

В случае же протекания в этих объектах сильно неравновесных процессов проявляется ряд совершенно особых состояний, объединенных понятием “синергетика”, и для таких объектов свойства их структуры означают больше, чем их физико-химия [19–21, 25–27].

Общая методология радиационной физики

Хорошо развитая к настоящему времени теоретическая часть изучения радиационных эффектов состоит из следующих разделов [1–3]: кроссвордная сеть – виды радиации/канал передачи энергии; базовые элементарные процессы атомных перестроек в конденсированных средах при радиационном воздействии; кинетический анализ трехстадийного радиационного отклика вещества; выявление механизма радиационного эффекта и корректности теории (схема дуги Эйнштейна–Соловина). Все эти четыре позиции в изучаемой проблематике должны претерпеть определенные изменения для ее адекватного анализа.

Кроссвордная сеть: виды радиации/каналы передачи энергии. Из табл. 1 видно, что многие типы радиации способны передавать среде энергию несколькими путями (с соответствующими парциальными вероятностями). Это относится как к электромагнитному облучению (свет), так и электронному.

Базовые элементарные процессы атомных перестроек в конденсированных средах при радиационном воздействии. Если говорить об основном предмете нашего интереса – воздействии концентрированного излучения широкого спектра, необходимо выделить ионизацию и высвобождение тепла как основных каналов передачи энергии (табл. 2). Другое важное заключение: и ионизация, и тепловыделение при облучении концентрированным светом и интенсивной электронным потоком могут оказаться эффективными для фактически всех типов атомных перестроек, что расширяет диапазон возможных радиационных эффектов.

Кинетический анализ трехстадийного радиационного отклика среды. Обычная методология радиационной физики конденсированного состояния следующая.

Схема Стародубцева–Платцмана [28]: физическая стадия – генерация и релаксация первичных возбуждений; химическая стадия – диффузия первичных возбуждений с последующими

Таблица 2. Основные элементарные процессы атомных реконструкций в конденсированных средах

Базовые атомные процессы	Каналы передачи энергии				
	упругие смещения	ионизация	тепловыделение	упругие волны	ударные волны
ОРД	х	х	х	х	х
РСД	х	х	х	х	х
КХРСИ		х	х	х	х
ДГРСИ		х	х		х
РСР	х		х		х

ОРД – образование радиационных дефектов; РСД – радиационно-симулированная диффузия; КХРСИ – квазихимические реакции, стимулированные излучением; ДГРСИ – движение границ раздела, стимулированное излучением; РСР – радиационно-стимулированное разупорядочение.

квазихимическими реакциями; стоки → макро-эффекты.

Кинетический анализ (типа Динса–Дамаска) [29]:

$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_i + K_{ij}N_iN_j - 4\pi R_i D_i N_s. \quad (1)$$

В этом выражении N_i – концентрация дефектов i -го типа, N_j – концентрация дефектов j -го типа, λ_i – скорость генерации радиацией дефектов i -го типа, K_{ij} – константа квазихимической реакции между дефектами i -го и j -го типов, N_s – концентрация стоков, R_i – радиус захвата стоком i -го дефекта, D_i – коэффициент диффузии i -го компонента, движущегося к стоку [3].

Этот вид кинетического уравнения фактически максимально прост, но тем не менее чрезвычайно полезен. Если же есть необходимость учесть флуктуации концентрации дефектов, то такой выход из “приближения в среднем” возможен с помощью мастер-уравнения [4], причем здесь особую роль могут играть межплатформенные взаимодействия (путем диффузии упругих и ударных волн).

Выявление механизма радиационного эффекта

Выявление механизма радиационного эффекта – это важнейший аспект всего анализа. В задачах радиационной физики конденсированного состояния решение этой проблемы оказывается многовариантным, и зачастую экспериментаторы этим пренебрегают, совершая неоправданный “логический прыжок” от эксперимента к механизму, минуя построение модели. Между тем крупнейшие мировые авторитеты требуют целостного подхода. В частности, наиболее оправдавшим себя подходом является так называемая “дуга Эйнштейна–Соловина” [30], согласно которому механизм явления может быть лишь продуктом теории, удовлетворяющей принципам “внутреннего совершенства” и “внешнего оправдания”. Вся эта схема оказалась чрезвычайно по-

лезной именно в современной радиационной физике, богатой выбором гипотетических механизмов, и этот вывод усиливается в изучаемых усложненных ситуациях [30].

Особые усложнения для применения методологической схемы радиационной физики конденсированного состояния к новым типам объектов

В сжатой форме в настоящий момент времени можно обозначить выход методологии “сложности” за привычные, стандартные границы: наносистемы – комбинаторная кинетика (учитывает химические флуктуации); синергетика – “автокаталистика”, “нелинейная реакция + диффузия”, открытые “проточные” системы; иерархические структуры; фрактальность – все параметры λ , K_{ij} , R_i , D_i – “хаотический” набор, содержащий определенный порядок; хиральные системы – из состава K_{ij} есть зануляющиеся величины; иерархичность системы – усложнение традиционной кинетики, стохастические дифференциальные уравнения. Отметим, что иерархичность системы пока наименее исследована.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ИНТЕНСИВНОЙ РАДИАЦИИ ШИРОКОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА

В этом разделе будут рассмотрены некоторые особенности радиационного воздействия, характерные для интенсивной радиации широкого энергетического спектра, генерируемой такими аппаратами, как синхротрон, большая солнечная печь и сверхточный электронный импульсный ускоритель.

Синхротрон

Синхротронное излучение (СИ) представляет собой тормозное электромагнитное излучение, генерируемое релятивистскими электронами, ко-

гда постоянное магнитное поле заставляет их двигаться по кругу. Оно характеризуется рядом важнейших показателей [31]. СИ ультрарелятивистских электронов сосредоточено в плоскости своей орбиты вращения и характеризуется “планкоподобным” энергетическим спектром излучаемых фотонов в широком диапазоне – от ИК до жесткого рентгена. Фактически все характеристики СИ зависят от фактора Лоренца ($\gamma = E/m_0c^2$), и максимальная частота электромагнитного спектра выражается через радиус вращения электрона в магнитном поле $\omega_c = (C/2\pi R)\gamma^3$, что соответствует критической длине волны излучения $\lambda_c = 0.4\pi R/3\gamma^3$. Другие характерные величины: освещенность – поток излучения, приходящийся на единицу площади; мощность пучка (интеграл по всему спектру и вертикальному углу), излучаемая в горизонтальный угол ($W = 14E^4i/R$, где E – энергия излучающего электрона, i – электронный ток); полный поток фотонов всего диапазона энергии, излучаемый в горизонтальный угол ($N = 1.3 \times 10^{17} Ei$ [фотон/с · мрад]); угловая расходимость (для критической волны) $\Psi(\lambda_c) = 0.82/E$; поляризационные характеристики СИ, выражающиеся через вертикальные и горизонтальные интенсивности ($R_{\text{лин}}$); временные показатели СИ, обусловленные типом устройства (обычно 50 Гц); ондуляторное излучение, повышающее все энергетические показатели на несколько порядков. Все характеристики СИ чрезвычайно удобны для спектральных исследований конденсированных сред любой природы. При изучении радиационных эффектов СИ отводится совершенно особая роль. Во-первых, генерация электронных возбуждений определенного типа, энергия которых, “впрыскиваясь” в атомную подсистему, реализует различные типы атомных перестроек. Обычно для этой цели специально отфильтровывают моноэнергетический пучок, что позволяет с большой точностью анализировать фактически все стадии радиационного процесса. Естественно, что для достижения этой цели нет специальной необходимости в очень высокой интенсивности радиации, поскольку здесь более важным является длительность импульса СИ. Наличие же волн широкого спектра открывает совершенно новые возможности. Действительно, в условиях интенсивного СИ можно поставить задачу о реализации такой флуктуации концентрации фотонов, когда два из них поглощаются в очень малой локальной области. При этом можно изучить двухчастичные процессы ионизации – как одинаковых фотонов (из одной и той же области спектра), так и из различных областей спектра. Последнее состояние крайне интересно и систематически не обсуждалось (имен-

но оно чрезвычайно важно для иерархических структур).

Большая солнечная печь

Большая солнечная печь генерирует солнечную радиацию, которая представляет собой электромагнитное излучение в широкой области длин волн – от инфракрасного диапазона до далекого ультрафиолета (солнечный спектр). Совершенно особую роль играют большая интенсивность этой радиации и ее некогерентность. Общая тепловая мощность солнечной печи в фокальном пятне достигает до 1000 кВт при потоке солнечной радиации 950 Вт/см², отражение зеркал большой солнечной печи должно быть не менее 70%. При этих условиях предельная плотность потока солнечного излучения в центре фокального пятна будет порядка 1000 Вт/см², а рабочая плотность энергии составляет от 300 до 700 Вт/см² в зависимости от метеоданных и состояния зеркал. Все эти обстоятельства дают возможность ввести большую плотность энергии в объекты облучения, что реализуется в итоге в ионизации химических связей (видимый свет и УФ), возбуждении колебательных мод ИК-диапазона в решетке, и что по прошествии характерного времени перераспределения фотонов превращается в тепло. Избыточный поток тепла может и не быть однородным, а создавать градиент температуры [32]. В этом случае очень интересен вопрос о перекрестных и одно-временных воздействиях в локальной области – фотонов из разных диапазонов энергии. Для оценки этой возможности, а точнее ее вероятности, можно использовать вполне регулярный аппарат теоретической физики – метод корреляторов [33], но можно поступить проще и использовать представление о вероятности ближайшего соседа, модифицируя ее должным образом. Рассчитаем это для двух факторов электромагнитного воздействия – из ИК-диапазона (возбуждение колебаний атомов) и видимого диапазона (возбуждение электронной подсистемы – ионизация). Обозначим стационарную концентрацию первых и вторых через M_1 и M_2 . Пусть $M_1 \gg M_2$, что обусловлено различием в вероятностях их генерации. Пусть в начале координат генерируется возбуждение типа M_2 (т.е. здесь поглощается фотон большой энергии). Вероятность того, что на расстоянии a обязательно будет генерироваться возбуждение типа M_1 , оценивается как:

$$\theta \approx 1 - \exp\left[-\left(\frac{4\pi}{3}\right)a^3 M_1\right]. \quad (2)$$

Эта ситуация аналогична тому, что происходит в большой солнечной печи.

Предположим, что находящееся в начале координат возбуждение живет дольше, чем возбужде-

ние другого типа. Запишем это как $M_1 = M_1^0 \sigma_1 I_1 \tau_1$, где σ_1 – сечение образования возбуждений типа M_1 , τ_1 – время жизни возбуждения, M_1^0 – концентрация всех исходных элементов типа M_1 , I_1 – доля интенсивности падающей радиации, которая рождает возбуждения типа M_1 . Из формулы (2) видно, что с увеличением произведения $a^3 I_1$ вероятность θ перекрестного возбуждения быстро приближается к единице.

Другим важным обстоятельством является коаксиальная симметрия потока тепла относительно центра его выделения. Это приводит к круговым поясам, где кристаллизация, а также все термические, химические процессы реализуются кругами и по-разному, что является проявлением самоорганизации. Имеются вполне конкретные эксперименты, которые демонстрируют оба рассмотренных выше эффекта [32, 34]. Некоторые аналогии в отношении этих эффектов наблюдаются и при обычном интенсивном лазерном воздействии [35].

Сильноточные электронные импульсные ускорители

Аппараты типа сильноточного электронного импульсного ускорителя [9], работающие на основе эффектов взрывной эмиссии электронов в диоде, позволяют получать потоки электронов с мощностью до 10^{13} Вт, и у этого способа создания корпускулярной радиации имеется ряд особенностей, интересных для радиационной физики. Энергия электронов в пучке может быть отнесена к области подпороговой радиации (300–500 кэВ). Длительность импульса при взрывной эмиссии 10^{-7} с, что достаточно для переброса энергии возбужденной электронно-дырочной плазмы в атомную подсистему. Высокие мощности в пучке приводят к атомным макроэффектам, вплоть до хрупкого разрушения. Более того, комплекс свойств, вызывающих необычные радиационные эффекты, был детально исследован учеными из Томска [9]. В частности, можно выделить такие явления, как фундаментальная плазменная люминесценция, высокоэнергетическая проводимость облученного кристалла, хрупкое разрушение ионных кристаллов. Следует отметить попытки интерпретировать обнаруженные эффекты на основе унифицированного подхода к возбужденной электронно-дырочной плазме различной плотности, включая ряд идей о диссипативных структурах [9], для облучателей типа сильноточного электронного импульсного ускорителя и всех базовых факторов воздействия.

Из всех базовых факторов воздействия наиболее общим является ионизация (или, как говорят, генерация экситонов). Анализ типов радиацион-

ного воздействия в этих случаях удобно вести как в контексте феноменологии, так и в контексте микроскопии. Феноменология дает возможность общего прогноза “судьбы” материала при рождении в нем электронно-дырочной плазмы некоторой плотности – в зависимости от концентрации экситонов. Можно получить универсальную шкалу плотности возбуждения для данного материала, если концентрацию экситонов измерять в единицах куба его обратного радиуса [9]. Тогда в диапазоне от 10^{-6} до величин больше единицы плазма изменяется от идеальной до сильно сжатой, так что для разных участков шкалы следует ожидать совершенно различных эффектов переброса энергии электронно-дырочной плазмы в решетку.

Рассматривая с единой точки зрения радиационные эффекты, создаваемые СИ, большой солнечной печью и сильноточным электронным импульсным ускорителем, можно прийти к выводу, что при воздействии такой радиации на различные твердые тела проявляются эффекты, которые можно было бы отнести к явлениям релаксации электронных возбуждений, приводящих к макроскопическим атомным перестройкам, т.е. явлениям, которые интересно было бы обсуждать с позиции иерархических структур.

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ИЕРАРХИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Переходя к основной теме, особенно интересно обсудить радиационные эффекты в средах, получивших название “иерархических”. И, как будет показано, именно радиация, создаваемая СИ, большой солнечной печью и сильноточным электронным импульсным ускорителем, должна проявлять отличительные свойства в подобных иерархических объектах. Структура иерархических объектов (платформ) представлена на рис. 2.

В отношении каждой иерархической структуры составляют алгоритм, основные принципы которого следующие [5]: схема моделирует систему как целое; каждый иерархический уровень характеризуется структурой и сложностью, под которой понимается степень кооперативности функциональных элементов; каждый иерархический уровень взаимодействует с соседними уровнями (верхним и нижним), а также с окружающей средой. На каждом уровне имеет место динамическое и стохастическое взаимодействие; основной принцип – последовательная передача информации снизу-вверх, сопровождающаяся ее уплотнением. Последнее осуществляется образованием нового элемента на верхнем уровне путем передачи с нижнего после достижения там кооперативного свойства; эволюция всей иерархической системы определяется характером накопления

информации на зиккурате, моделирующем структуру.

Таким образом, иерархические системы, построенные по законам синергетики и кибернетики, моделируют широкий класс реальных ситуаций как в живой, так и неживой природе. А как же рождается и эволюционирует (подавляется или усиливается) поток уплотняющейся информации (при движении снизу вверх) при воздействии радиации?

Рождение нового уровня в иерархической структуре при воздействии радиации

На этот вопрос (наиболее важный для иерархических структур) можно получить ответ несколькими путями – подходом Ито–Стратановича [36] или более простым методом Николиса [5]. Общее выражение для динамики каждой переменной нижнего уровня запишется в виде:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_j, t) + \omega_i(t) + \sum_{j=1}^K \int_0^t x_j(t') \omega_{ij}(t'+t) dt'. \quad (3)$$

Здесь $\omega_i(t)$ – флуктуации, индуцированные окружающей средой, а третий член в правой части описывает влияние оператора кросс-корреляции стохастического взаимодействия всех элементов между собой на иерархическом уровне X , K – число элементов на рассматриваемом иерархическом уровне. Первый член в правой части формулы (3) описывает обычную динамику между всеми K -компонентами рассматриваемого иерархического уровня.

Применительно к рождению нового уровня с более кратким обозначением на нем сжатой информации проводится комбинирование K штук элементов до тех пор, пока их фазы не сложатся когерентно, что и будет означать рождение нового состояния на более высоком уровне. Радиационная же физика здесь выступает как чрезвычайно действенный фактор (через флуктуации среды и изменения в кросс-корреляции и числа K , что означает либо генерацию, либо отжиг элементов X). По-видимому, именно так это реализуется на синхротроне, в большой солнечной печи и сильноточном электронном импульсном ускорителе, выдающих квазинезависимые факторы воздействия (табл. 1, 2), когда каждая часть электромагнитного и электронного спектра предназначена для выполнения своей задачи на определенном иерархическом уровне. Суммированные радиационные отклики на каждом иерархическом уровне (платформе) формируют общий радиационный эффект для всего объекта.

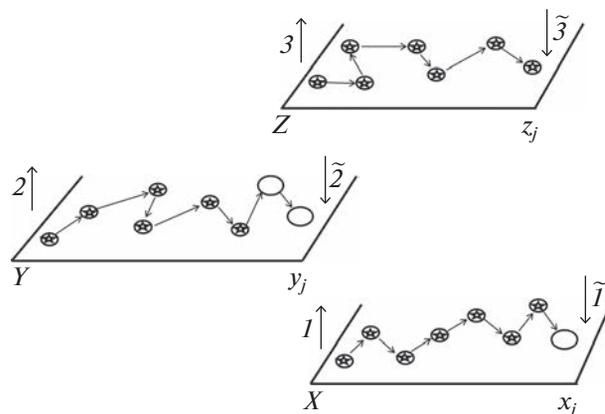


Рис. 2. Последовательные уровни X, Y, Z самоорганизующейся иерархической системы со степенями свободы $\{x_j\}, \{y_j\}, \{z_j\}$ соответственно; $1, 2, 3$ – передача информации; $1, \tilde{2}, \tilde{3}$ – обратная связь (управление) [5].

ПРИМЕРЫ РАДИАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ИЕРАРХИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ НЕЖИВОЙ И ЖИВОЙ ПРИРОДЫ

Проблема рождения радиацией из хаоса новых когерентных состояний (т.е. иерархического уровня), конечно, не проста и требует разработки специального метода анализа. Однако существует немало других, менее фундаментальных проблем, которые важны для анализа конкретных эффектов. Возникает вопрос: можно ли модифицировать устоявшиеся апробированные методы, достаточные для адекватного использования в соответствующих разделах радиационной физики иерархических структур? Такой возможный подход изложен ниже на примерах проявления механизма “радиационной тряски”.

Трофические цепи дефектов в условиях радиационной тряски

В различные годы было выполнено несколько экспериментов [37–39], в которых были обнаружены осцилляции различных измеряемых величин – не в пространстве, не во времени, и не в пространстве–времени (стандартные для синергетики [4]), а другого типа – при монотонном изменении некоего параметра, отражающего введение энергии (как радиационным, так и температурным путем [38, 39]). При поиске решения причин этих удивительных осцилляций было обращено внимание на трофические цепи живых организмов, влияние на которые различных концентраций химикатов приводило к осцилляциям урожая (когда химикаты были удобрением). Подобные процессы, характерные для трофических живых цепей, были аналогичны поведению кристаллов с большим количеством дефектов [38] и накоплению числа зародышей адатомов при воз-

действию ионного облучения на некоторые виды щелочно-галлоидных кристаллов [39]. Первая математическая модель, названная “трофической цепью дефектов”, была построена в [38]. Дальнейшее развитие этой идеи перекочевало в радиационную физику поверхности гораздо позднее [40]. В качестве наиболее глубокого экспериментального исследования в этой области следует назвать [39], где были обнаружены осцилляции числа островков, образуемых атомами золота на поверхности кристалла NaCl при увеличении плотности потока ионов Ag^+ с энергией 500–1750 эВ, облучающих поверхность твердого тела. Предполагали, что при воздействии радиации рождаются (по “упругому” и электронному механизмам) F -центры и реализуется стряхивающее действие, оказываемое на атомы упругой волной, которая генерируется вдоль поверхности твердого тела при вхождении туда иона Ag^+ . Суть эффектов состоит именно в появлении не одного, а нескольких отчетливых пиков. Поэтому идея трофической цепи дефектов оказалась естественной базой для теоретического анализа этого эффекта. Будем исходить из следующей картины. Пусть энергичные ионы, влетая в твердое тело, генерируют в его объеме электроны и дырки. Дырки при автолокализации образуют F -центры. В свою очередь, F -центры, захватывая дырки, образуют M -центры. Они, также захватывая дырки, создают R -центры. Каждый из дефектов этих типов (F -, M -, R -центры) может захватывать атомы, начиная тем самым процесс зародышеобразования островков золота. Однако в самый начальный момент атомы, локализованные на F -, M -, R -центрах, могут быть сброшены радиационной тряской с поверхности упругой волны [40–42], генерированной теми же “горячими” ионами [37, 41].

Поскольку степень связанности первичных атомов с F -, M - и R -центрами различна, наряду с временной иерархией образования этих центров (сначала образуются F -центры, из них M -центры, а из них уже R -центры) имеется и иерархия порогов стряхивания атомов с этих центров (легче всего атомы стряхиваются с F -центров, большим энергетическим порогом стряхивания обладают атомы на M -центрах, еще большим энергетическим порогом стряхивания атомов характеризуются R -центры). Эта двойная иерархия процессов рождения и гибели центров и является основой трофической цепи дефектов, что отражено в кинетических уравнениях, описывающих изложенную последовательность процессов:

$$\frac{dN_1}{dt} = (K_{01}h + \lambda) N_0 - K_{12}hN_1 - K_1N_1, \quad (4)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = K_{12}hN_1 - K_{23}hN_2 - K_2N_2, \quad (5)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = K_{23}hN_2 - K_{34}hN_3 - K_3N_3. \quad (6)$$

Здесь λ – эффективность введения F -центров за счет упругих смещений при рассеянии ионов; N_1 , N_2 , N_3 – концентрации F -, M - и R -центров соответственно; K_1 , K_2 , K_3 – константы реакции, согласно которым F -, M - и R -центры “уходят из игры” за счет создания на них зародышей золота, h – концентрация дырок, N_0 – концентрация атомов галлоида на поверхности, K_{ij} – константы трофических реакций взаимодействия дырок с дефектами.

Обращает на себя внимание структура этих уравнений, где в правой части фигурируют изменяющиеся концентрации лишь соседних компонентов в обсуждаемой цепи дефектов (F -, M - и R -центров). Вместе с тем интересен и пример взаимодействия F - и R -центров, минуя M -центры. Такой случай отразился бы добавлением в первое и третье уравнение членов типа $K_{13}N_1N_3$. Это более сложная трофическая цепь дефектов, и ее легко можно было бы проанализировать, если поначалу считать взаимодействие N_1 и N_3 пренебрежимо малым. Однако, как выяснится ниже, появление искомым осцилляций зародышей золота можно получить и в более простой модели, пренебрегая в уравнениях (4) и (6) членами $K_{13}N_1N_3$. Итак, в стационарных условиях ($\dot{N}_1 = \dot{N}_2 = \dot{N}_3 = 0$) и при существенной неравновесности для концентрации зародышей получим:

$$N_{\text{зар}} = \sum_{i=1}^3 K_i W_i N_i. \quad (7)$$

Здесь W_i – вероятность того, что, несмотря на существование радиационной тряски, первичные адатомы не будут сброшены с i -го центра.

Процесс радиационной тряски можно исследовать двояко – на основе представлений, что облучение возбуждает целое поле фононов (причем для каждого золотого зародыша имеется свой порог возбуждения, с которого начинается стряхивание), и микроскопически – путем модельных представлений о стряхивании атома золота с центра при использовании представления о прохождении ударной (упругой) волны через вещество.

В первом варианте считаем процесс попадания ионов в площадку σ пуассоновским и получим:

$$W_i = 1 - \sum_{j=a_i}^{\infty} \exp(-\gamma) \gamma^j / a_j! \quad (8)$$

Проанализируем теперь полученную зависимость

$$N_{\text{зар}}(I) = \sum_{i=1}^3 K_i W_i(I) N_i(I), \quad (9)$$

имея в виду, что $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$ (иерархия порогов). Ограничиваясь в сумме по j при вычислении W лишь первым членом (что возможно, так как $\gamma < 1$), получим:

$$W_i = 1 - \exp(-\sigma\tau I)(\sigma\tau I)^{\alpha_j}/a_j! \quad (10)$$

Учтем, что концентрация генерируемых радиацией дырок пропорциональна интенсивности облучения: $h = \beta I$ (β симбатно энергии ионов, например, при $\beta \sim \sqrt{E}$ [6]). Теперь легко увидеть, какова структура зависимостей $N_i(I)$, $W_i(I)$ ($i = 1, 2, 3$) и $\sum_{i=1}^3 W_i(I) N_i(I)$ (рис. 3).

Как видно из рис. 3в, г, полученные осцилляции величин $N_{\text{зар}}(I)$ неплохо согласуются с экспериментом. Важно отметить, что в условиях преваляирования подпороговой генерации F -центров ($K_{01}h > \lambda$) и эффективно протекающих реакций “трофической связи” ($K_i h > K_i$) значения максимумов в функции $N_{\text{зар}}(I)$ слабо зависят от энергии облучающих ионов (формулы (2), (4), (3)), что также согласуется с экспериментом [39]. В исследованиях [38] была осуществлена попытка на основе модельных представлений понять “микроскопику” срыва адатома при радиационной тряске. Не останавливаясь на деталях [41–43], делаем вывод, что таким образом удастся даже получить соотношение между максимумом и минимумом кривой интенсивности в нужном порядке, соответствующем эксперименту (рис. 3г) [39].

Радиационная тряска как возможный механизм подавления предмутации

Среди различных современных нанотехнологий совершенно особая роль отводится подходам радиационной физики. Это обусловлено нетривиальными обстоятельствами: именно с помощью свойств радиации возможен селективный выбор локального воздействия на изучаемый объект, причем только радиация позволяет дозированно выделять энергию на различных уровнях иерархической системы. В полной мере это относится к нанобиомедицине, в том числе и к очень широкому перечню задач, связанных с мутациями [44–46].

Одним из таких важных вопросов является проблема радиационно-индуцированных мутаций [46]. Основываясь на достижениях молекулярной биологии, обычно за исходные позиции берут механизмы Левдина или Крика–Уотсона [23], причем в обоих случаях первичной стадией мутационных перестроек является создание так называемых предмутационных таутомерных форм, что в конечном итоге сводится к переброске атомов водорода из регулярных позиций между нуклеотидными основаниями в другие позиции, которые по энергии выше, чем исходные (регуляр-

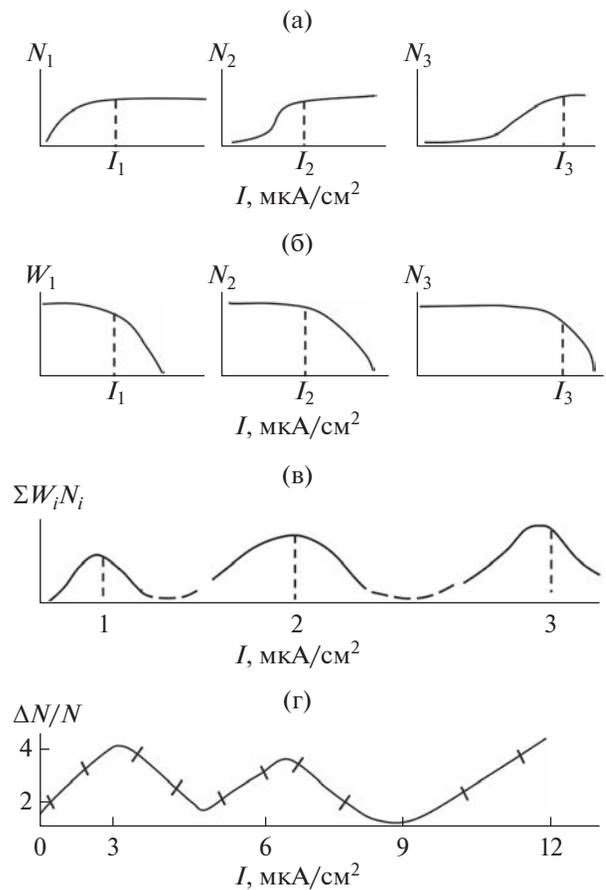


Рис. 3. Зависимость от интенсивности ионного облучения I : концентрации различных дефектов N_i ($i = 1, 2, 3$) (а); вероятностей W_i адатома остаться на дефектах i -го типа ($i = 1, 2, 3$) в условиях радиационной тряски (б) и полной концентрации островков-зародышей $\sum W_i N_i$ (в) [41]; избыточной концентрации островков зародышей атомов золота на поверхности кристалла NaCl в эксперименте [39] (г).

ные). Суммируя, можно сказать, что нормальные формы соответствуют стабильным состояниям, а таутомерные – метастабильным. Таким образом, генерирование мутаций радиационным воздействием на первой исходной стадии означает перевод (возбуждение) атома водорода из стабильных состояний в метастабильные [23]. На этом фоне чуть ли не ересью звучит вопрос: может ли радиация не возбуждать, а подавлять мутации? Опишем такую возможность.

Стабильные и метастабильные состояния в биологических макромолекулах. Поставленную в задаче будем решать на основе механизма оже-деструкции молекул наследственности (ДНК и РНК), используя уже развитые представления о кулоновском взрыве молекулярной структуры ДНК (РНК) [10]. Такой кулоновский взрыв может быть весьма удачно осуществлен путем именно оже-каскада при облучении рентгеновскими

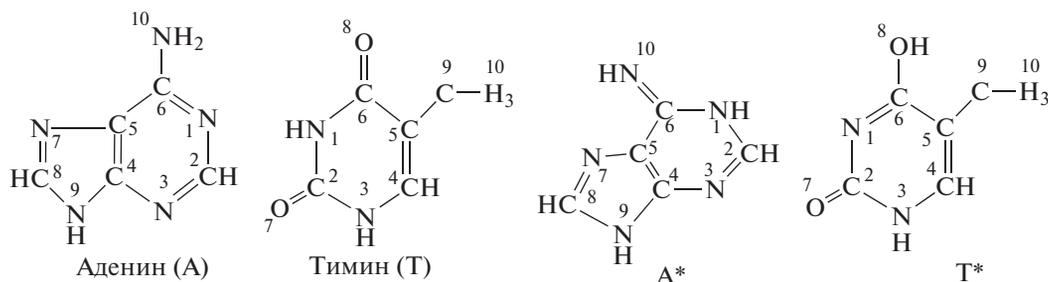


Рис. 4. Структурные формулы некоторых нуклеотидных оснований в нормальных (А,Т) и таутомерных (А*,Т*) формах [23].

лучами. Образовавшаяся структура с K -дыркой (в K -оболочке иона фосфора) неустойчива, и путем одношаговых эффектов Оже достигает валентной оболочки, где и образуется многократный положительный локальный заряд Z . Кулоновское расталкивание “взрывает” локальную область, и совершается деструкция в области молекулы наследственности. Вероятность этого процесса определяется выражением [10]:

$$\sigma_d = \int_Z \left\{ \sum_i \sigma_i \tilde{\alpha}_i(Z) \exp(-\tau_+/\tau_e(Z)) \right\} dZ \approx \sigma_k \alpha_A \exp(-\tau_+/\tau_e). \quad (11)$$

В этом выражении σ_k – сечение K -ионизации, α_A – вероятность образования многократного оже-заряда, $\gamma = \exp(-\tau_+/\tau_e)$ – вероятность распада (разлета) положительных ионов в конкуренции с электронной нейтрализацией, τ_+ – минимальное время разлета положительных ионов, τ_e – время электронного заливания.

При трансформации последовательных оже-переходов в оже-каскад в результате каждого элементарного шага вылетает свой оже-электрон, энергия которого может быть определена как [46, 47]

$$E_A = E_{j+1} - E_j, \quad (12)$$

где E_{j+1} и E_j – энергия уровней $j+1$ и j соответственно. Если оценивать кинетическую энергию этих оже-электронов, то получим величины, имеющие довольно большой разброс [47], например, для атома фосфора экспериментально получены следующие значения энергии связи:

$$K(1s) = 2145.9 \text{ эВ}, \quad L(2s) = 189.0 \text{ эВ}, \\ L_1(2p_{1/2}) = 136.0 \text{ эВ}, \quad L_{II}(2p_{3/2}) = 1350 \text{ эВ}.$$

Электроны с такой энергией, во-первых, тормозятся в небольшой сферической области вокруг “каскадирующего” атома с характерным диаметром

$$R_d \approx E_A / [dE_A/dR], \quad (13)$$

и, во-вторых, в этой области оже-электроны эффективно возбуждают электронные переходы в отдельных химических связях ДНК (РНК), что способствует образованию таутомерных форм атомов водорода (рис. 4) [23].

Все эти таутомерные формы и являются предтечей будущих мутаций [23]. Таким образом, наряду с деструкцией кулоновским взрывом локальных областей ДНК (РНК) с ненулевой вероятностью могут генерироваться предшественники новых мутаций. Важно, что энергия связи атома водорода в этих новых таутомерных формах существенно меньше энергии связи атомов водорода в нормальном состоянии: $E_\tau \ll E_n$ [23]. Последнее обстоятельство позволяет использовать радиационный отжиг путем так называемой “радиационной тряски” [3, 41, 42], которая впервые много лет назад была введена для трактовки обнаруженных эффектов улучшения свойств облучаемых неупорядоченных материалов при малых дозах радиации [3].

Микромеханизм ликвидации предмутации ударной волной. Рассмотрим реализацию процесса радиационной тряски для рассматриваемых систем детальнее. На рис. 5а изображены две позиции атома водорода – нижняя стабильная и верхняя метастабильная. Представим теперь, что на некотором расстоянии от метастабильного состояния происходит быстрое энерговыделение, причем локальное расширение вещества (кулоновский взрыв) происходит со скоростью, превышающей скорость звука в данном веществе, – это и есть причина генерации ударных волн. Поэтому фронт ударной волны всюду надвигается быстрее, чем смещаются находящиеся перед ним атомы. Таким образом, добегая до связи атомов водорода в таутомерной форме, этот фронт чрезвычайно быстро сжимает связь с атомом водорода, который не успевает релаксировать и оказывается на энергетическом терме сильного отталкивания. В результате атом водорода отрывается – разрушается метастабильное состояние, и после релаксации избыточной энергии он связывается уже в нижнем стабильном состоянии (рис. 5).

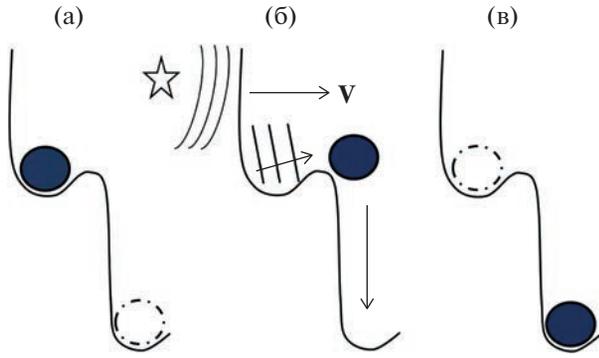


Рис. 5. Конфигурации атома водорода: а – метастабильная (таутомерная форма); б – промежуточная (“выдавливания” атома водорода из метастабильного состояния в стабильное под действием ударной волны, генерированной кулоновским взрывом); в – основное состояние (стабильная конфигурация).

Естественно, это будет происходить только в том объеме шара, где выполняются условия:

$$P_f(R) S_{\text{met}} d_0 \approx E_{\text{met}}. \quad (14)$$

Поскольку давление на фронте сферической ударной волны уменьшается с R по закону $P_f(R) \approx E_{\text{cul}}/R^3$ [43], радиационная встряска ликвидирует метастабильность в области шара размером

$$R \leq R^* \approx [(E_{\text{cul}}/E_{\text{met}}) S_{\text{met}} d_0]^{1/3}, \quad (15)$$

$R^* \approx d_0 [E_{\text{cul}}/E_{\text{met}}]^{1/3}$. Таким образом, каждый кулоновский взрыв вследствие оже-каскада ликвидирует (встряхивает) предмутации в шаре радиусом $R^* \approx 15 \text{ \AA}$, который соизмерим с радиусом создания предмутационных состояний за счет возбуждения оже-электронами на каждом шаге оже-каскада.

В принципе, есть процесс, который может облегчить очистку, если обсуждать рождение оже-каскада вследствие не K -ионизации, а L -ионизации [47]. Однако при этом уменьшается энергия, выделяемая при кулоновском взрыве, так что уменьшается радиус очистки. Вместе с тем полученные выше формулы позволяют обсудить оптимальные режимы, например, с какой ионизации начинать (K или L), чтобы очистка произошла при безопасных дозах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Среди различных задач радиационной физики и радиационного материаловедения в XXI веке появились такие, которые можно отнести к понятию сложных. Этот новый тип задач обусловлен комбинированием нелинейности и сильной неравновесности, которая особенно рельефно про-

является при воздействии интенсивной радиации на объекты, когда свойства структуры (“нано”, “фрактальность”, “малая размерность”, “хиральность” и “иерархичность”) преобладают по важности над привычной физико-химией. К оборудованию, на котором можно получить сильное комбинированное радиационное воздействие, можно отнести сильнооточный электронный импульсный ускоритель, синхротрон и большую солнечную печь. В работе внимание было сфокусировано на иерархическом строении объектов и показано, что для протекания в них радиационных процессов типа “сложности” излучение должно обладать тремя свойствами: тип радиации должен обеспечивать максимальное число каналов передачи энергии веществу (табл. 1, 2); радиация должна быть высокоинтенсивной, что обеспечивает заметную вероятность одновременных локальных флуктуаций – актов взаимодействия радиации с веществом (формула (2)); широкий энергетический спектр радиации может обеспечивать реализацию одновременных флуктуаций рождения возбуждений из различных частей спектра, причем на различных иерархических платформах.

Успешный анализ сложных радиационных эффектов в иерархических структурах может быть проведен методами стохастических дифференциальных уравнений, адекватно описывающих процессы рождения и передачи уплотненной информации при облучении, а также в рамках модифицированного подхода классической радиационной физики, которая в состоянии описать макроэффекты без участия диффузионных стадий.

На основе указанных выше фундаментальных результатов были изучены конкретные радиационные эффекты как в неживых объектах (процесс самоорганизации нового типа при росте зародышей золота на поверхности щелочно-галогидных кристаллов, облучаемой ионами с энергией порядка кэВ), так и в живых объектах (анализ возможности процесса подавления предмутаций молекул ДНК и РНК ударными волнами, генерированными в результате оже-деструкции биополимеров при рентгеновском облучении).

Можно полагать, что именно радиационные эффекты в иерархических структурах (комбинирующих и другие свойства структуры (рис. 1)) делают весьма интригующим дальнейшее продвижение познания единства живой и неживой природы, и именно на базе радиационного воздействия, “которое было всегда”.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность доктору физико-математических наук С.Е. Максимова за многолетнее сотрудничество в области радиационной синергетики,

ставшей частью области “Сложность”, а также профессору, доктору технических наук Х.Б. Ашурову и доктору технических наук О. Парпиеву за интерес и поддержку данной тематики.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stoneham A.M., Itoh N. // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 168. № 1–4. P. 186.
2. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. 368 с.
3. Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н. Радиационная физика конденсированных сред. Концепции. Т. 1. Ташкент: Фан, 2006. 136 с.
4. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. Введение. М.: URSS, 2017. 360 с.
5. Николис Дж. Динамика иерархических систем: Эволюционное представление. М.: Мир, 1989. 488 с.
6. Oksengendler B.L., Turaeva N.N., Ashirmetov A.Kh., Ivanov N.V., Karpova O.V., Maksimov S.E., Pelevovich V.O., Ashurov Kh.B. // Horizons in World Physics. N.Y.: Nova Science Publishers. V. 298. 2019. P. 1.
7. Anderson P.W. // Pros. US Nation. Acad. Sci. 1994. V. 92. P. 6653.
8. Bak P. How Nature Works: The Theory of Self-Organized Criticality. N.Y.: Springer, 2013. 117 p.
9. Вайсбург Д.И., Семин Б.Н., Таванова Э.Г., Матлис С.Б., Бальчечев И.Н., Геринг Г.И. Высокоэнергетическая электроника твердого тела. Новосибирск: Наука, 1982. 225 с.
10. Оксенгендлер Б.Л., Зацепин А.Ф., Аширметов А.Х., Тураева Н.Н., Сулейманов С.Х., Никифорова Н.Н., Ашуров Х.Б. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2022. № 6. С. 53. <https://doi.org/10.31857/S1028096022060139>
11. Oksengendler B.L., Maksimov S.E., Turaeva N.N., Djurabekova F.G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 326. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.040>
12. Maksimov S.E., Oksengendler B.L., Turaev N.Yu. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. P. 333. <https://doi.org/10.1134/S1027451013020419>
13. Djurabekova F., Ashurov K.B., Maksimov S.E., Oksengendler B.L. // Phys. Stat. Sol. C. 2013. V. 10. № 4. P. 685. <https://doi.org/10.1002/pssc.201200751>
14. Oksengendler B.L., Turaeva N.N., Maksimov S.E. // J. Experim. Theor. Phys. 2010. V. 111. № 3. P. 415. <https://doi.org/10.1134/S1063776110090104>
15. Никифорова Н.Н., Ашуров Х.Б., Ашуров Р.Х., Аскаров Б., Максимов С.Е., Марасулов М.Б., Нургалиев И.Н., Никифоров В.Н. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 63. <https://doi.org/10.1134/S1027451018010305>
16. Kurbanov M.Sh., Oksengendler B.L. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2036. № 1. P. 012018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2036/1/012018>
17. Oksengendler B.L., Turaeva N.N., Akhmedov M., Karpova O. // Perovskite Solar Cells: Properties, Application and Efficiency. Chapter 2. N.Y.: Nova Science Publishers, 2019. P. 77.
18. Оксенгендлер Б.Л., Тураев Н.Ю., Тураева Н.Н., Сулейманов С.Х. // ДАН АН РУз. 2020. № 3. С. 43.
19. Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Никифорова Н.Н., Минина М.В., Чечулина М.В., Искандарова Ф. // Russ. J. Biol. Phys. Chem. 2020. V. 5. № 4. P. 51.
20. Оксенгендлер Б.Л., Аширметов А.Х., Тураева Н.Н., Сулейманов С.Х., Зацепин А.Ф. // Тр. XXX Междунар. конфер. “Радиационная физика твердого тела”. Севастополь, 2020. С. 457.
21. Oksengendler B.L., Ashirmetov A. Kh., Turaeva N.N., Nikiforova N.N., Suleymanov S.X. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2022. V. 512. № 4. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.12.009>
22. Rodel Fr., Arenas M., Ott O.J., Fournier C., Georgakilas A.G., Tapio S., Trott R., Gaigl U.S. // Strahlentherapie und Onkologie. 2020. V. 196. P. 679. <https://doi.org/10.1007/s00066-020-01635-7>
23. Ладик Я. Квантовая биохимия для химиков и биологов. М.: Мир, 1975. 256 с.
24. Oksengendler B.L., Mukimov K., Letfullin R., Turaeva N., Abdurakhmanov G., Yuldashev Sh. // Bull. National University of Uzbekistan: Mathematics and Natural Sciences. 2019. V. 2. № 2. P. 94.
25. Твердислов В.А., Мальшико Е.В. // УФН. 2019. Т. 189. № 4. С. 375. <https://doi.org/10.3367/UFN.2018.08.038401>
26. Иваницкий Г.П. // УФН. 2010. Т. 180. № 4. С. 337. <https://doi.org/10.3367/UFN.2010.04.0337>
27. Гольданский В.И., Кузьмин В.В. // УФН. 1989. Т. 157. № 1. С. 45. <https://doi.org/10.3367/UFN.0157.198901a.0003>
28. Эйдус Л.Х. Физико-химические основы радиобиологических процессов и защиты от излучений. М.: Атомиздат, 1979. 240 с.
29. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966. 292 с.
30. Холтон Дж. Тематический анализ науки. М.: Прогресс, 1981. 384 с.
31. Михайлин В.В. Синхротронное излучение в спектроскопии. М.: НИИЯФ МГУ, 2007. 161 с.
32. Suleymanov S.Kh., Babashov V.G., Oksengendler B.L., Daskovsky M.I., Skripachev S.Yu., Djanklich M.U., Kulagina N.A., Amirov Sh. Ye. // Appl. Sol. En. 2021. V. 57. № 6. P. 486. <https://doi.org/10.3103/S0003701X21060165>
33. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. М.: Высшая школа, 1990. 376 с.
34. Payzullakhanov M.S., Payziyev Sh.D., Suleymanov S.Kh. // Appl. Sol. En. 2019. V. 55. № 6. P. 404. <https://doi.org/10.3103/S0003701X19060082>
35. Кравченко В.А., Орлов А.Н., Петров Ю.Н., Прохоров А.М. // Тр. ИОФАН. Резонансные гетерогенные процессы в лазерном поле. Т. 11. М.: Наука, 1988. С. 4.

36. *Стратонович Р.Л.* Неравновесная нелинейная термодинамика. М.: Наука, 1985. 480 с.
37. *Zatsepin A.F., Kiryakov A.N., Zatsepin D.A., Gavrilov N., Oksengendler B.L.* // *Vacuum*. 2020. V. 175. P. 109243. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109243>
38. *Авилов А.Б., Оксенгендлер Б.Л., Хамраева Р., Юнусов М.С.* // *Узбекский физический журн.* 1992. № 5. С. 47.
39. *Гусева М.Б.* Ионная стимуляция процессов на поверхности твердого тела. Автореферат дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1988. 32 с.
40. *Арапов Б., Авиллов А.Б., Оксенгендлер Б.Л.* Радиационное дефектообразование и квазихимические реакции в неметаллических кристаллах. Бишкек: Илим, 2003. 120 с.
41. *Авиллов А.Б., Арапов Б., Оксенгендлер Б.Л., Гусева М.Б.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. иссл.* 2006. № 5. С. 103.
42. *Khabibullaev P.K., Oksengendler B.L., Pakharukov Yu.V.* // *Pizma v JTF*. 1986. V. 22. P. 1321.
43. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики. Гидродинамика. М.: Наука, 1988. 734 с.
44. *Волькенштейн М.В.* Биофизика. М.: Наука, 1988. 592 с.
45. *Фогель Ф., Мотульски А.* Генетика человека. Т. 2. М.: Мир, 1990. 384 с.
46. *Кудряшов Ю.Б.* Радиационная биофизика (ионизирующие излучения). М.: Физматлит, 2004. 448 с.
47. *Parilis E.S., Kishinevsky L.M., Turaev N. Yu., Baklitzky B.E., Umarov F.F., Verleger V.Kh., Nizhnaya S.L., Bitensky I.S.* *Atomic Collisions on Solid Surfaces*. Amsterdam: Elsevier Sci. Pub, 1993. 664 p. <https://www.worldcat.org/title/atomic-collisions-on-solid-surfaces/oclc/25315981>

Interaction of Radiation with Hierarchical Structures

B. L. Oksengendler^{1,2,3,*}, A. Kh. Ashirmetov⁴, F. A. Iskandarova⁴, A. F. Zatsepin³, N. N. Nikiforova¹, S. Kh. Suleimanov², N. N. Turaeva⁵

¹*Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies. W.A. Arifova of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

²*Institute of Materials Science of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Scientific and Production Association "Physics-Sun", Tashkent, 100084 Uzbekistan*

³*Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Yekaterinburg, 620078 Russia*

⁴*Nanotechnology Development Center at NUU named after M. Ulugbek, Tashkent, 100174 Uzbekistan*

⁵*Department of Biological Sciences, Webster University, Saint Louis, MO 63119 USA*

*e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Radiation physics of the 21st century, which combines the special physical properties of materials and objects (nanoobjects, fractals, and others) with strong non-equilibrium, demonstrates many unusual nonlinear effects and their interpretation. This is especially evident in the case of high-intensity irradiation of various natures with a wide energy spectrum. Taking into account five different channels for the transfer of radiation energy to matter (elastic scattering, ionization, heat release, elastic and shock waves) makes it difficult to see the number of new unusual combinations of the radiation responses, the study of which at the present stage, apparently, is possible using the concept of "complexity". Among the various characteristics of irradiated objects, a special role is played by the hierarchy of their structure, which is fundamentally important for objects of both inanimate and living nature. The peculiarity of including objects of a hierarchical structure in the analysis of radiation effects leads to a new situation — the involvement of the ideas of cybernetics in radiation physics. Questions of a new type arise concerning the relationship between radiation and information, in particular, the influence of the entire variety of radiation parameters (energy, intensity, and dose) on the transfer of information from the lower platform of hierarchical structures to higher ones and its compression at the same time. The solution of these problems requires the use of both new theoretical approaches and the modification of traditional schemes in relation to the elementary acts of atomic rearrangements, such as kinetics and approaches to revealing the mechanisms of radiation effects. This range of questions has been formulated, and a certain solution has been obtained in relation to objects of inanimate and living nature.

Keywords: "complexity", radiation effects, hierarchical structures, nanoobjects, fractals, trophic chains of defects, mutations, radiation shaking.

УДК 530.136

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ПО ГЛУБИНЕ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ КРЕМНИЯ

© 2023 г. Н. В. Новиков^а, *, Н. Г. Чеченин^а, А. А. Широкова^а

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

*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

Плотность распределения дефектов достигает максимума на глубине, которая зависит от энергии и массы иона. Эта глубина уменьшается с увеличением угла падения из-за многократного рассеяния первичных ионов в поверхностных слоях мишени. С увеличением массы иона максимальная плотность дефектов увеличивается по степенному закону. Асимметрия максимума в распределении дефектов по глубине связана с увеличением упругих потерь энергии при замедлении иона и уменьшением коэффициента прохождения ионов при увеличении глубины слоя.

Ключевые слова: облученный материал, ионно-индуцированный дефект, смещение на атом, упругие потери энергии ионов.

DOI: 10.31857/S1028096023010181, **EDN:** BLSFQY

ВВЕДЕНИЕ

Радиационные эффекты под действием ионного облучения используются для создания композиционных материалов с определенными свойствами [1]. Под воздействием радиационной среды происходит не только распыление материала мишени и изменение рельефа поверхности, но и повреждение облученного материала — появление в нем точечных дефектов [2, 3], связанных с нарушением периодической структуры кристалла. Со временем накопление таких дефектов в материале в виде вакансий, межузельных атомов и замещений может привести к образованию пустот, аморфизации отдельных областей и радиационно-индуцированной сегрегации в сплавах [4]. Как правило, локальные неоднородности в материалах ухудшают их характеристики, вызывая пластические деформации, набухание, появление пор и трещин. Однако контролируемое создание дефектов, их эволюция, перестройка и аннигиляция с учетом поглощенной дозы, температуры, межфазовых границ и морфологии образца является инструментом для изменения свойств материала [4]. Выбирая подходящие сорта ионов, их энергию, заряд и флуенс, можно контролировать в образце распределение поглощенной дозы и концентраций дефектов, объем дислокаций, размер зерна и расположение фазовых границ [5, 6]. Распределение поглощенной энергии и дефектов в поверхностных слоях облученной мишени

зависит не только от их количества и толщин, но и их последовательности [7]. Актуальность таких исследований связана с развитием методики легирования полупроводниковых материалов, обеспечением стабильной работы электронной компонентной базы космических аппаратов и авиационных радиоэлектронных комплексов [8].

Степень первичных радиационных повреждений в единице объема оценивается в количестве смещений на атом (сна), которое вызывает один первичный ион с энергией E_0 и массой A , а также в распределении плотности этих смещений по глубине мишени x . Теоретические оценки рассеяния и прохождения ионизирующего излучения через мишень определенного состава и толщины проводят для эффекта от одной первичной частицы с известной энергией и углом падения α на поверхность. Легкие ионы характеризуются большой глубиной проникновения, что увеличивает вероятность создания дислокаций в глубоких слоях мишени. В общем случае эволюция первичных дефектов в облученном материале связана с процессами их дрейфа, диффузии, рекомбинации и зависит от времени и температуры. При комнатной температуре процессы диффузии межузельных атомов и вакансий, их рекомбинация и кластеризация в виде обедненных и обогащенных областей медленные. Такие структурные изменения в облученном материале могут сохраняться годами и накапливаться при увеличении

флуенса первичных ионов в виде протяженных макроскопических скоплений (дислокационных петель).

Образование вторичных частиц, изменение структуры мишени и ее нагрев вблизи трека иона приводит к модификации механических, тепловых и электрофизических свойств материала. Ион в упругом столкновении передает часть своего импульса атому мишени, и если величина этого импульса превышает пороговое значение ϵ_d , то атом мишени может покинуть свое положение в узле кристаллической решетки. Порог для образования точечного дефекта для большинства материалов составляет $\epsilon_d = 15\text{--}50$ эВ [4], а энергия выбитых атомов может достигать сотен эВ [9], что делает их источником каскада упругих столкновений и наряду с первичным ионом еще одной причиной рождения новых дислокаций. Когда энергия первичного иона и выбитых атомов в атомном каскаде уменьшается до значения, близкого к ϵ_d , то при взаимодействии с атомом мишени они могут потерять всю энергию. Если размер замедлившегося атома не превышает размера атома в узле кристаллической решетки, то такой атом в каскаде столкновений может занять одну из имеющихся вакансий в кристаллической решетке, передав остаток своей энергии фононам, что приводит к нагреву мишени. Такие замещения тоже считают точечными дефектами в облученном материале [9], плотность распределения которых выражается отношением количества сна к толщине dx этого слоя. Формирование в облученном материале областей с неравномерным распределением межузельных атомов и вакансий модифицирует не только теплофизические, но и механические свойства материала, изменяя его упругость и прочность.

Для описания количества дефектов во всем материале $N(E_0, A)$ и плотности их распределения $n(x)$ по глубине слоя x используют методы молекулярной динамики (МД) [10] и Монте-Карло [9, 11]. Метод МД рассматривает взаимодействие налетающего иона со всем ансамблем атомов в выбранном фрагменте мишени с учетом их взаимодействия друг с другом. Неупругие потери энергии ионов $S_e(E, A)$ в этом методе рассматривают как поправку к упругим потерям энергии $S_n(E, A)$, и следовательно, применимость метода МД ограничена диапазоном энергии ионов:

$$S_n(E_0, A) > S_e(E_0, A) \text{ при } E_0 < E^*. \quad (1)$$

Считают, что неупругие $S_n(E, A)$ и упругие $S_e(E, A)$ потери энергии ионов не коррелируют. В этом случае при замедлении быстрых тяжелых ионов с энергией E ($E > E^*$) их основные потери энергии связаны с созданием электронно-дырочных пар, и только когда энергия иона уменьшается до значения $E \sim E^*$, начинается процесс образования

вакансий и межузельных атомов. Метод Монте-Карло учитывает как упругие, так и неупругие потери энергии ионов [12] и основан на бинарном приближении рассеяния первичной частицы одним из атомов, взаимодействие которого с соседними атомами мишени в момент столкновения не учитывается. Область применимости этого метода в ионно-атомных столкновениях ($E_0 \geq 1$ кэВ) ограничена влиянием теплового движения атомов.

Программа SRIM [9] в режиме детального учета полных каскадов (full cascades) позволяет провести моделирование столкновений и создание дефектов в облученном материале, регистрируя все события, которые происходят с каждым из вторичных атомов. Преимущество такого подхода по отношению к методам МД состоит в детальном учете всей предыстории замедления быстрого иона до энергии E^* . Для расчета количества точечных дефектов в программе SRIM есть также упрощенный метод расчета на основе модели Кинчина–Пиза [13]. Он оценивает приближенную зависимость количества вакансий от величины переданной атому мишени энергии в столкновении с первичным ионом. В этом случае расчеты каскада упругих столкновений по сравнению с режимом детального учета полных каскадов становятся на порядок быстрее, но не учитывают распределение выбитых атомов и процесс замещения атома мишени в узлах кристаллической решетки.

Целью работы было исследование закономерностей распределения дефектов по глубине слоя кремния в зависимости от угла падения, энергии и массы иона.

КОЛИЧЕСТВО ДЕФЕКТОВ В ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ

Расчеты распределения количества дефектов $N(E_0, A)$ в кремнии ($\epsilon_d = 25$ эВ) были выполнены с помощью программы SRIM. Количество дефектов $N(E_0, A)$, под которыми кроме вакансий понимают также замещения атомов первичными ионами и вторичными атомами, а также образование межузельных атомов, вычисляли в режиме детального учета атомных каскадов. Результаты расчетов показали, что вклад количества замещений и создание межузельных атомов не превышает 12% от общего количества дефектов $N(E_0, A)$ во всем диапазоне энергии рассматриваемых ионов. Если все падающие на мишень ионы поглощаются, то количество дефектов в облученном материале не зависит от толщины мишени d и угла падения α .

С увеличением энергии иона E_0 количество дефектов во всем облученном материале $N(E_0, A)$ возрастает (рис. 1), что связано с увеличением длины трека иона. Зависимость $N(E_0, A)$ от массы

иона A определяется прежде всего упругими потерями энергии медленных ионов ($E < E^*$) и приближенно может быть описана отношением

$$N(E, A_1)/N(E, A_2) \approx S_n(E, A_1)/S_n(E, A_2). \quad (2)$$

Влияние неупругих потерь энергии ионов $S_e(E, A)$ на создание дефектов при $E < E^*$ в этом приближении не учитывается. Результаты на рис. 1 показывают, что количество дефектов, создаваемых протонами и ионами ^{40}Ar в диапазоне $E_0 < 100$ кэВ, отличается на два порядка, но в случае быстрых ионов эта разница уменьшается до одного порядка.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДЕФЕКТОВ ПО ГЛУБИНЕ СЛОЯ

Рассмотрим прохождение быстрых ионов через тонкую бесструктурную мишень толщиной d из кремния при угле падения α относительно нормали. Если толщина мишени d меньше пробега иона $R(E_0)$, то количество точечных дефектов в облученном материале зависит от угла падения и толщины мишени:

$$N(E_0, A, d, \alpha) = \int_0^d dx n(x) \text{ при } d < R(E_0), \quad (3)$$

где плотность дефектов в слое толщиной Δx на глубине x определяется отношением:

$$n(x) = [N(E_0, A, x, \alpha) - N(E_0, A, x - \Delta x, \alpha)]/\Delta x. \quad (4)$$

Количество точечных дефектов $N(E_0, A, x, \alpha)$ на глубине x зависит от распределения энергии ионов на этой глубине $E_{tr}(x, \alpha)$ и потока первичных ионов, который пропорционален коэффициенту прохождения ионов $\Phi_{tr}(x, \alpha)$. Следовательно, распределение $N(E_0, A, x, \alpha)$ учитывает всю "предысторию" замедления первичного иона и его неупругие потери энергии $S_e(E, A)$ при $E > E^*$.

Распределение плотности дефектов $n(x)$ достигает максимального значения n_{\max} в слое на глубине $x_{\max}(E_0, \alpha)$. При падении по нормали к поверхности ($\alpha = 0$) величина $x_{\max}(E_0, \alpha)$ близка к значению пробега иона (рис. 2):

$$n(x) \rightarrow n_{\max} \text{ при } x_{\max}(E_0, \alpha = 0^\circ) \rightarrow R(E_0). \quad (5)$$

Из определения пробега ионов следует, что поток первичных ионов в этой области мишени еще значительный ($\Phi_{tr}(R, \alpha = 0^\circ) \approx 1/2$). Однако первичный ион на этой глубине x уже потерял большую часть своей энергии, и $E_{tr}(x) < E^*$. Используя далее приближение, в котором плотность дефектов в облученном материале $n(x)$ пропорциональна потоку ионов на этой глубине x и упругим потерям энергии, получим:

$$n(x) \sim S_n(E_{tr}(x), A) \Phi_{tr}(x, \alpha). \quad (6)$$

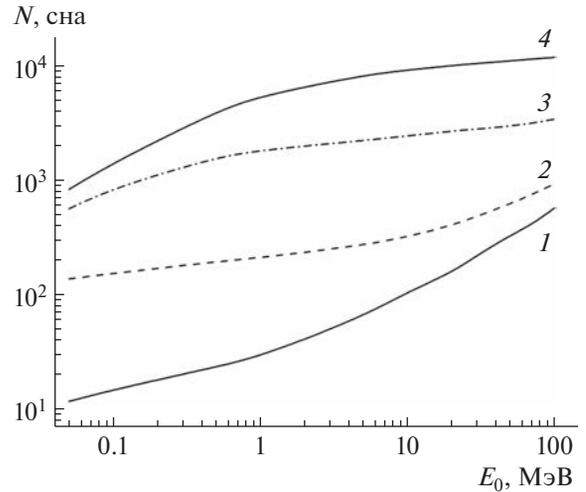


Рис. 1. Зависимость количества дефектов в мишени из кремния от энергии ионов ^1H (1), ^4He (2), ^{16}O (3), ^{40}Ar (4), падающих по нормали к поверхности ($\alpha = 0^\circ$).

Отметим, что для вычисления $S_n(E_{tr}(x), A)$ и $\Phi_{tr}(x, \alpha)$ учет каскада упругих столкновений не является обязательным, что может значительно ускорить расчеты нормированного распределения:

$$\begin{aligned} n(x)/n_{\max}(E_0, A, \alpha) &\approx \\ &\approx 2\Phi_{tr}(x, \alpha)S_n(E_{tr}(x), A)/S_n(E_{tr}(R), A) \quad (7) \\ &\text{при } x \approx x_{\max}(E_0, \alpha). \end{aligned}$$

Соотношения (6) и (7) объясняют причины асимметрии максимума на рис. 2. Упругие потери энергии $S_n(E_{tr}(x), A)$ возрастают при увеличении глубины слоя из-за замедления иона, а коэффициент прохождения $\Phi_{tr}(x, \alpha)$, наоборот, быстро уменьшается при $x > x_{\max}(E_0, \alpha)$ в соответствии с распределением Гаусса. Сравнение двух вариантов расчета на рис. 2 демонстрирует еще одну особенность. Детальный учет атомных каскадов приводит к увеличению количества точечных дефектов при $x > x_{\max}(E_0, \alpha)$ и смещению вероятности образования дефектов к более глубоким слоям мишени.

Максимальная плотность дефектов при прохождении протонов через мишень из кремния быстро уменьшается с увеличением энергии E_0 (рис. 3). Объясняется этот эффект увеличением разброса средних потерь энергии $E_{tr}(x) \pm \delta E_{tr}(x)$ при увеличении толщины мишени, что приводит к разбросу величины $S_n(E_{tr}(x), A)$ и уширению пика в распределении $n(x)$. Важно также отметить, что при $\alpha < 75^\circ$ максимальная плотность точечных дефектов слабо зависит от угла падения $n_{\max}(E_0, A, \alpha) \approx \text{const}$. При больших углах падения ($\alpha > 75^\circ$) увеличивается поток первичных ионов

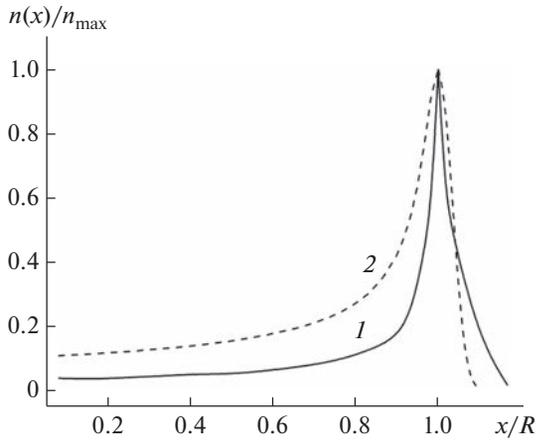


Рис. 2. Распределение плотности дефектов по глубине слоя при падении протонов с энергией 0.5 МэВ по нормали к поверхности мишени из кремния: 1 – расчет с детальным учетом атомных каскадов; 2 – упрощенный вариант расчета по модели [13].

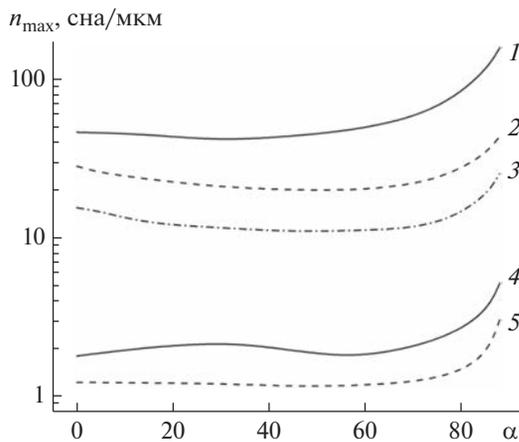


Рис. 3. Зависимость максимальной плотности дефектов при прохождении протонов через кремний от угла падения при энергии E_0 : 0.1 (1); 0.5 (2); 1 (3); 5 (4); 10 МэВ (5).

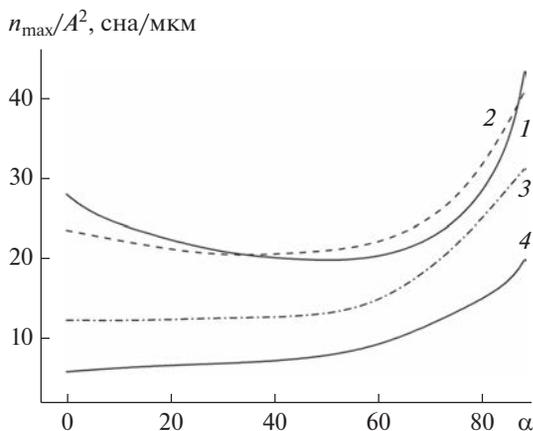


Рис. 4. Зависимость максимальной плотности распределения дефектов от угла падения ионов ^1H (1), ^4He (2), ^{16}O (3), ^{40}Ar (4) с энергией $E_0 = 0.5$ МэВ.

$\Phi_{\text{тр}}(x, \alpha)$ в поверхностных слоях мишени, что приводит к возрастанию $n_{\text{max}}(E_0, A, \alpha)$.

В случае тяжелых ионов зависимость от угла падения качественно совпадает с результатами для протонов (рис. 4), только расширяется диапазон углов падения, для которых $n_{\text{max}}(E_0, A, \alpha) > n_{\text{max}}(E_0, A, \alpha = 0^\circ)$, из-за сдвига минимума этого распределения в область малых углов α . Сильная зависимость максимальной плотности точечных дефектов от массы иона A определяется спецификой функции $S_n(E, A)$. Если аппроксимировать эту зависимость степенной функцией $n_{\text{max}}(E_0, A, \alpha) \propto A^p$, то параметр p в общем случае зависит от энергии иона. Для ионов с зарядом ядра $Z = 1-18$ в широкой области энергии из результатов на рис. 4 получаем значение $p \approx 1.8 \pm 0.1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен процесс формирования первичных точечных дефектов без учета их диффузии и рекомбинации в облученном материале. В используемой модели считается, что при неупругом рассеянии ион летит от атома мишени при больших прицельных параметрах. Переданная атому мишени энергия ϵ в таком столкновении, как правило, достаточна для создания электронно-дырочных пар, но не дефекта в кристаллической решетке ($\epsilon < \epsilon_d$). Только когда энергия замедляющегося тяжелого иона уменьшается, начинают доминировать упругие столкновения, а переданная атому энергия ϵ превышает порог ($\epsilon > \epsilon_d$), и в облученном материале начинается процесс формирования дефектов. Источниками этих дефектов являются как первичный ион, так и выбитые атомы мишени, упругие столкновения которых с другими атомами при ($\epsilon \gg \epsilon_d$) могут привести к образованию каскада атомных столкновений.

Исследованы закономерности распределения дефектов по глубине слоя облученной быстрым ионами мишени из кремния в зависимости от массы A и энергии E_0 ионов, а также от угла падения α . При увеличении энергии иона возрастают длина его трека и общее количество дефектов в облученном материале. Плотность распределения дефектов при $\alpha = 0^\circ$ имеет максимум на глубине, близкой к пробегу ионов с энергией E_0 . Эта глубина слоя уменьшается с увеличением угла падения из-за многократного рассеяния первичных ионов в поверхностных слоях мишени. Однако с изменением глубины слоя максимальная плотность дефектов слабо зависит от угла падения при $\alpha < 75^\circ$, а ее увеличение при $\alpha > 75^\circ$ объясняется возрастанием коэффициента отражения ионов и потока ионов в поверхностных слоях мишени. Асимметрия максимума в распределении дефектов по глубине связана с увеличением упругих по-

ть энергии при замедлении иона и уменьшении коэффициента прохождения при увеличении толщины слоя. С увеличением массы иона максимальная плотность дефектов увеличивается приблизительно по степенному закону A^p , где $p \approx 1.8$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по проекту “Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения радиоактивных отходов” (грант № 075-15-2021-1353).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., Weber W. J. // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. P. 041307. <https://doi.org/10.1063/5.0027462>
2. Lindhard J., Nielsen V., Scharff M. et al. // Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 1963. V. 33. № 10. P. 1.
3. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. М.: Атомиздат, 1979. 295 с.
4. Nordlund K. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 520. P. 273. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.028>
5. Chen E. Y., Deo C., Dingreyille R. // J. Mater. Res. 2019. V. 34. P. 2239. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.42>
6. Chen S., Tamagno P., Bernard D. et al. // Results Phys. 2020. V. 7. P. 03023. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103023>
7. Novikov N.V., Chechenin N.G., Shirokova A.A. // Rad. Eff. Defects Solids. 2021. V. 176. P. 1107. <https://doi.org/10.1080/10420150.2021.2007915>
8. Танеро К.И., Улимов В.Н., Членов А.М. Радиационные эффекты в кремниевых интегральных схемах космического применения. М.: Изд-во БИНОМ Лаборатория знаний, 2014. 302 с.
9. Ziegler J., Biersack J.P. SRIM: the Stopping and Range of Ions in Matter. www.srim.org.
10. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
11. Allison J., Amako K., Apostolakis J. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 835. P. 186. geant4.web.cern.ch.
12. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Matter, N.Y.: Pergamon, 1985.
13. Kinchin G.H., Pease R.S. // Rep. Prog. Phys. 1955. V. 18. P. 1.

Depth Distribution of Radiation Defects under Ion Irradiation of Silicon

N. V. Novikov^{1,*}, N. G. Chechenin¹, A. A. Shirokova¹

¹Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

The defect distribution density reaches its maximum at a depth that depends on the energy and mass of the ion. This depth decreases with increasing angle of incidence due to multiple scattering of primary ions in the surface layers of the target. As the ion mass increases, the maximum defect density increases according to a power law. The asymmetry of the maximum in the depth distribution of defects is associated with an increase in the elastic energy loss during ion stopping and a decrease in the ion transmission coefficient with increasing layer depth.

Keywords: irradiated material, ion-induced defect, displacement per atom, elastic energy loss of ions.

УДК 621.382

ИЗМЕНЕНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ МОП-СТРУКТУР С РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫМ ЗАРЯДОМ ПРИ СИЛЬНОПОЛЕВОЙ ИНЖЕКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2023 г. Д. В. Андреев^а, Г. Г. Бондаренко^б, В. В. Андреев^а, *

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

^бНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, 101000 Россия

*e-mail: vladimir_andreev@bmstu.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Изучено влияние режимов сильнополевой инжекции электронов на зарядовое состояние и дефектность МОП-структуры (металл–оксид–полупроводник) после радиационного облучения. Показано, что для стирания радиационно-индуцированного положительного заряда, накапливаемого в пленке SiO₂ МОП-структур, необходимо использовать сильнополевую туннельную инжекцию электронов по Фаулеру–Нордгейму при электрических полях, не вызывающих генерацию дырок. Установлено, что стирание радиационно-индуцированного положительного заряда в пленке SiO₂ МОП-структур и генерация новых поверхностных состояний в основном определяются величиной заряда, инжектированного в диэлектрик. Установлено, что при аннигиляции захваченных в SiO₂ дырок в результате взаимодействия с инжектированными электронами наблюдается существенное увеличение количества поверхностных состояний, значительно превышающих количество поверхностных состояний, возникающих при отжиге радиационно-индуцированного заряда при комнатной температуре. Предложена модель, описывающая процесс аннигиляции радиационно-индуцированного положительного заряда при взаимодействии с инжектированными электронами.

Ключевые слова: МОП-структура, радиационно-индуцированный заряд, подзатворный диэлектрик, сильнополевая инжекция, МОП-сенсоры, протонное облучение.

DOI: 10.31857/S1028096023010053, **EDN:** BKNMNM

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных последствий радиационного облучения МОП-приборов (МОП – металл–оксид–полупроводник), влияющих на их работоспособность и определяющих их надежность, является изменение зарядового состояния диэлектрика и границы раздела, сопровождающееся структурными изменениями материалов [1–7]. На изменении зарядового состояния подзатворного диэлектрика при радиационных воздействиях основана работа сенсоров RadFET (Radiation sensing Field Effect Transistor), пороговое напряжение которых обычно пропорционально поглощенной дозе [8–14]. Явления, протекающие после облучения в этих МОП-приборах, привлекают к себе большое внимание в течение последних нескольких десятилетий, поскольку изменение зарядового состояния оксида затвора и эволюция дефектов как в диэлектрической пленке, так и на границе раздела Si–SiO₂ после облучения очень важны для эксплуатации МОП-приборов и сенсоров [8–10]. Совместное воздействие радиационного излучения и сильных электрических полей, а также послерадиационная сильнополевая инжекция носителей заряда в

подзатворный диэлектрик может оказывать существенное влияние на протекающие в МОП-структурах зарядовые процессы. Использование режимов сильнополевой инжекции носителей заряда в подзатворный диэлектрик может существенно расширить возможности МОП-сенсоров радиационных излучений, повысив их дозовую чувствительность и позволяя контролировать интенсивность излучения по измерению ионизационного тока в подзатворном диэлектрике [15–18]. В [11, 19, 20] было показано, что использование сильнополевой туннельной инжекции электронов по Фаулеру–Нордгейму после радиационного облучения позволяет стирать большую часть радиационно-индуцированного положительного заряда, и в результате появляется возможность повторного использования сенсоров RADFET. Однако радиационное облучение и сильнополевая инжекция носителей заряда в подзатворный диэлектрик, особенно при совместном воздействии, могут существенно ускорять возникновение дефектов и деградацию МОП-приборов и сенсоров. Следовательно, крайне важно определить ограничения на радиационные и сильнополевые воздействия, позволяющие корректно эксплуатировать МОП-приборы, в том числе при

совместном или поочередном радиационном и сильнополевом воздействии.

В настоящей работе изучено влияние режимов сильнополевой инжекции электронов по Фаулеру–Нордгейму на стирание радиационно-индуцированного положительного заряда и эволюцию зарядового состояния и дефектов в тонких термических пленках диоксида кремния МОП-приборов.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

В качестве исследуемых образцов использовали МОП-структуры, изготовленные на кремнии *n*-типа с термическими пленками SiO₂ толщиной 100 нм и алюминиевым затвором [15, 16]. Диоксид кремния толщиной 100 нм получали термическим окислением кремния в атмосфере кислорода при температуре 1000°C с добавлением 3% HCl. Верхние электроды формировали с использованием фотолитографии по алюминиевой пленке, напыленной магнетронным методом. После формирования Al-электродов проводили отжиг в среде азота при температуре 475°C. Такие МОП-структуры были изготовлены промышленным способом и совместимы с технологией изготовления интегральных микросхем серии CD4000. Данная технология также используется для изготовления сенсоров RADFET [12].

Сильнополевую туннельную инжекцию электронов проводили в режиме протекания постоянного тока при положительной полярности металлического электрода с использованием экспериментальной установки, реализованной с использованием прецизионного генератора/измерителя тока/напряжения PXIe-4135, являющегося модулем серии PXI от National Instruments. Основным параметром, характеризующим изменение зарядового состояния диэлектрической пленки МОП-структуры, был сдвиг напряжения на образце во время инжекции (V_1), определяемый при постоянной величине инжекционного тока, протекающего через подзатворный диэлектрик [21, 22]. Для получения дополнительной информации об изменении зарядового состояния МОП-структур применяли метод $C-V$ -характеристик. Основными информативными параметрами, получаемыми из измерения $C-V$, были: напряжение плоских зон (V_{FB}), напряжение середины зоны (V_{MG}) и пороговое напряжение, соответствующее образованию инверсного слоя (V_T).

Облучение протонами проводили на экспериментальной установке, созданной на базе ускорителя, что позволяло использовать потоки протонов с энергией 150–500 кэВ. Один импульс на ускорителе обеспечивал флуенс протонов 10^{10} см⁻². Плотность тока протонов составляла $(1-4) \times 10^{-8}$ А/см², что исключало возможность разогрева исследованных образцов. Для облучения МОП-структур гамма-квантами использовали источник Co⁶⁰.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования воздействия протонного излучения и облучения гамма-квантами [15–18] на аналогичные МОП-структуры показали, что оба вида облучения приводят к накоплению в пленке подзатворного диэлектрика положительного заряда и увеличению плотности ловушек на границе раздела с полупроводником. Сдвиг порогового напряжения, полученный из измерений $C-V$ до дозы 100 крад, был пропорционален дозе облучения [15–17], что позволяет применять эти структуры в качестве сенсоров радиационного излучения. Данные результаты хорошо согласуются с результатами других исследователей аналогичных МОП-приборов [8–12]. Проведение радиационного облучения МОП-структур, находясь в режиме сильнополевой инжекции электронов, подробно описано в [15–18] и позволяет значительно увеличить дозовую чувствительность сенсоров и расширить их характеристики.

Одна из основных характеристик МОП-сенсора – это стабильность его показаний во времени после снятия облучения. Эта стабильность в основном определяется релаксацией радиационно-индуцированного положительного заряда при отжиге структуры, который обычно проводится при комнатной температуре [8–12]. На рис. 1 приведены изменения порогового напряжения МОП-структуры и поверхностных состояний при хранении структуры при комнатной температуре после облучения флуенсом протонов 5×10^{11} см⁻² с энергией 500 кэВ. Близкие к приведенным на рисунке изменения параметров наблюдались при аналогичном хранении МОП-структур, облученных гамма-квантами с дозой около 10 крад. Как видно из рис. 1, при хранении МОП-структур наблюдается постепенное уменьшение сдвига порогового напряжения, что соответствует уменьшению положительного заряда, накопленного в подзатворном диэлектрике в процессе облучения. Основным механизмом отжига положительного заряда является туннельный либо туннельно-термоактивационный обмен зарядами с подложкой [9–12]. Результаты, приведенные на рис. 1, хорошо коррелируют с экспериментальными данными, полученными другими авторами [8–14]. Как видно из рисунка, образование поверхностных состояний продолжается и после прекращения действия излучения в течение всего времени выдерживания структуры, что также согласуется с литературными данными [9–11]. Кривые, характеризующие релаксацию положительного заряда, накопленного в подзатворном диэлектрике при совместном воздействии радиационного излучения и сильных электрических полей, были схожи.

В последнее время для расширения функциональных возможностей МОП-сенсоров и улучшения их метрологических характеристик широко исследуют возможность стирания положительного заряда сильнополевой инжекцией электронов (инжекционный отжиг) и радиационным облуче-

нием при отрицательном смещении на затворе (радиационный отжиг) [11, 19, 20]. Для изучения возможности стирания положительного заряда была использована сильнополевая инжекция электронов из кремния в режиме поддержания постоянного тока в диапазоне 0.1–1 мкА/см². Предварительные исследования необлученных МОП-структур показали, что при данных плотностях инжекционного тока практически не наблюдаются процессы межзонной ударной ионизации в пленке SiO₂ и процесс инжекции дырок из анода. В результате при данных режимах инжекции зарядовое состояние необлученных МОП-структур изменялось незначительно, и этими изменениями можно было пренебречь. Использование режима протекания постоянного сильнополевого инжекционного тока для стирания радиационно-индуцированного положительного заряда в пленке SiO₂ МОП-структур позволяет поддерживать постоянную плотность инжектированного заряда и обеспечивать более быстрый и стабильный режим стирания по сравнению с инжекцией в режиме поддержания постоянного напряжения.

На рис. 2 приведено изменение напряжения ΔV_T на МОП-структуре, содержащей положительный заряд (созданный облучением флуенсом протонов 10^{11} см⁻²) при сильнополевой туннельной инжекции электронов из кремния в режиме протекания постоянного тока $J_{inj} = 10^{-6}$ А/см² и изменение напряжения плоских зон V_{FB} , измеренные путем прерывания инжекции. Как видно из рисунка, в процессе стирания положительного заряда значительно увеличивается количество поверхностных состояний N_{it} , что хорошо согласуется с теорией генерации новых поверхностных состояний при аннигиляции захваченных дырок в результате взаимодействия с инжектированными электронами, предложенной в [23, 24]. Уменьшение сдвига порогового напряжения в процессе инжекции было небольшим, поскольку аннигиляция положительного заряда компенсировалась ростом количества поверхностных состояний. Кривые, характеризующие изменение зарядового состояния МОП-структуры, содержащей аналогичный радиационно-индуцированный положительный заряд при сильнополевой инжекции электронов в режиме протекания постоянного тока $J_{inj} = 10^{-7}$ А/см², были схожи с кривыми, приведенными на рис. 2. Следовательно, при таких сильнополевых воздействиях стирание положительного заряда и генерация новых поверхностных состояний в основном определяются величиной заряда, инжектированного в диэлектрик. Однако при уменьшении плотности инжекционного тока пропорционально увеличивается время инжекции, что нежелательно с практической точки зрения для МОП-сенсоров радиационного излучения.

Проведение дополнительных исследований позволило сделать вывод, что протонное облучение особенно при больших флуенсах и последующая сильнополевая инжекция электронов созда-

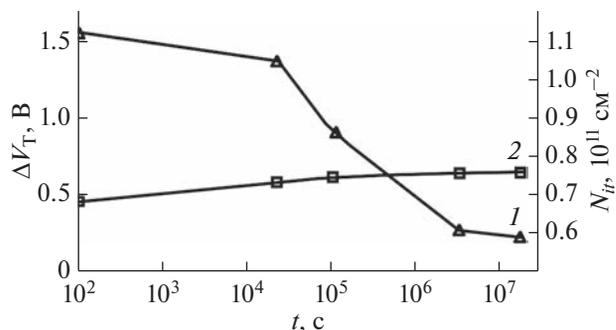


Рис. 1. Зависимость порогового напряжения ΔV_T на МОП-структуре (1), содержащей радиационно-индуцированный положительный заряд, и количества поверхностных состояний N_{it} (2) от времени выдержки (отжига) образцов при комнатной температуре.

ют в объеме пленки SiO₂ электронные ловушки. Следовательно, экспериментальные данные, представленные на рис. 2, характеризуют не только релаксацию положительного заряда, но и частичную компенсацию его отрицательным зарядом электронов, захватываемых в ловушки в процессе инжекции. Именно захватом небольшого количества электронов можно объяснить разницу в смещениях напряжения плоских зон и напряжения во время инжекции постоянным током.

Зонная диаграмма, характеризующая основные физические процессы, которые протекают в МОП-структуре, содержащей положительный заряд, индуцированный радиационным воздействием при его последующем стирании сильнополевой инжекцией электронов, представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, в результате радиационной ионизации часть дырок, избежавших рекомбинации и приблизившихся к границе раздела Si–SiO₂, может захватываться в ловушки в объеме SiO₂ у границы с кремнием, создавая положительный заряд Q_p . Дырки захватываются в ловушки, основную часть которых составляют напряженные связи кислородных вакансий $O\equiv Si-Si\equiv O$ [1–3]. Захват дырок приводит к разрыву напряженной связи и образованию фиксированного положительного заряда, ответственным за который считают (преимущественно) E' -центры $O\equiv Si-Si\equiv O$ [1–3, 7]. При сильнополевой инжекции электронов из кремния (рис. 3, процесс 1) часть инжектированных электронов взаимодействует с захваченными дырками (процесс 3), приводя к их аннигиляции [23–30]. При аннигиляции части дырок в результате взаимодействия с инжектированными электронами могут генерироваться новые поверхностные состояния (рис. 3, процесс 4). В настоящее время существуют два основных объяснения природы таких поверхностных состояний и механизмов их генерации [24–28]. Первый предполагает участие водорода и его соединений в этих процессах, а второй объясняет происхождение части поверхностных состояний отжигом положительного за-

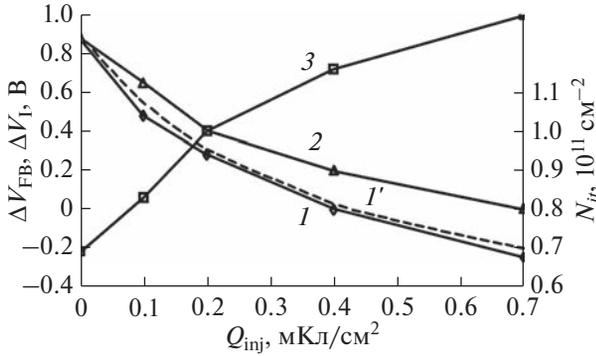


Рис. 2. Зависимость от величины инжектированного заряда: 1 – напряжения ΔV_T на МОП-структуре, содержащей радиационно-индуцированный положительный заряд при последующей сильнополевой туннельной инжекции электронов из кремния в режиме протекания постоянного тока $J_{inj} = 1 \text{ мкА/см}^2$ (1' – теоретически рассчитанная кривая); 2 – напряжения плоских зон в процессе инжекции; 3 – количества поверхностных состояний.

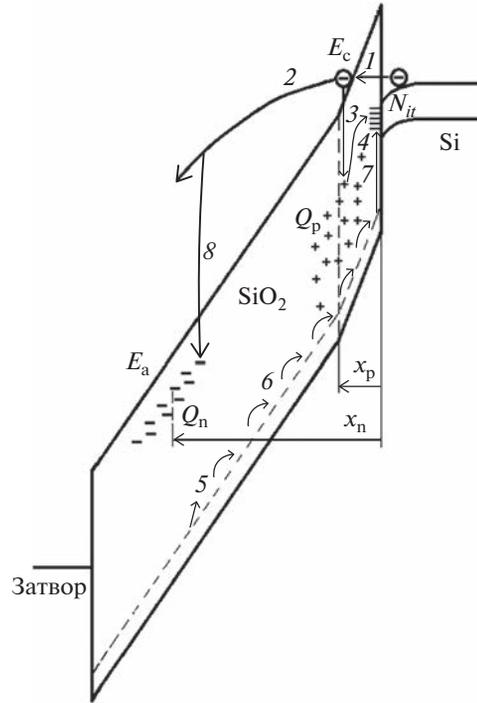


Рис. 3. Зонная диаграмма МОП-структуры с радиационно-индуцированным положительным зарядом, иллюстрирующая основные процессы изменения зарядового состояния: 1 – сильнополевая туннельная инжекция электронов по Фаулеру–Нордгейму; 2 – транспорт и разогрев инжектированных электронов в зоне проводимости SiO_2 ; 3 – аннигиляция части захваченных дырок в результате взаимодействия с инжектированными электронами; 4 – генерация поверхностных состояний в результате аннигиляции захваченных дырок; 5 – высвобождение водорода; 6 – транспорт водорода; 7 – взаимодействие водорода с дефектами, связанными с поверхностными состояниями; 8 – захват электронов ловушками, созданными излучением и сильнополевой инжекцией электронов.

ряда и структурным преобразованием его в поверхностное состояние (“конверсионные” модели). Водородная модель предполагает активную химическую роль соединений водорода (протонов и атомарного водорода) в генерации поверхностных состояний. В этом случае поверхностные состояния связывают с P_b -центрами и их модификациями. Под действием радиационного облучения часть связанного водорода, находящегося в объеме SiO_2 в виде групп SiH и SiOH , может высвободиться (рис. 3, процесс 5), что приводит к образованию в диэлектрике электронных ловушек [24, 25, 29, 30]. Освобождение водорода может происходить в результате взаимодействия водородных групп с высокоэнергичными инжектированными электронами [24, 25]. Затем соединения водорода перемещаются к границе раздела Si-SiO_2 (рис. 3, процесс 6), где они могут инициировать образование P_b -центров (процесс 7). Часть инжектированных электронов может захватываться в созданные в SiO_2 электронные ловушки (рис. 3, процесс 8), образуя отрицательный заряд Q_n .

В случае, представленном на рис. 3, генерация дырок в результате радиационной и сильнополевой инжекции отсутствует и, следовательно, для определения изменения плотности радиационно-индуцированных дырок в процессе сильнополевой инжекции электронов можно использовать уравнение:

$$q \frac{dp}{dt} = -J_{inj} \sigma_{ep} p, \quad (1)$$

где для определения плотности тока Фаулера–Нордгейма использовано выражение [25]:

$$J_{inj} = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right). \quad (2)$$

Для определения количества поверхностных состояний, генерируемых при аннигиляции захва-

ченных дырок инжектированными электронами, применяли выражение [15, 24]:

$$\frac{dn_{it}^{e-h}}{dt} = \gamma_{e-h} \frac{J_{inj}}{q} \sigma_{ep} p(E, t), \quad (3)$$

где γ_{e-h} – вероятность создания поверхностного состояния путем электронно-дырочной рекомбинации.

Для определения плотности электронов, накапливаемых в объеме подзатворного диэлектрика (рис. 3, процесс 8), использовано следующее уравнение [15–18]:

$$n_t = N_t \left[1 - \exp\left(-\frac{\sigma_t Q_{inj}}{q}\right) \right]. \quad (4)$$

Уравнение сдвига порогового напряжения МОП-структуры при инжекции электронов из кремния в режиме протекания постоянного тока:

$$\Delta V_T = \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} \left[p(d_{ox} - x_p) + n_{it}^{e-h} d_{ox} - n_t(d_{ox} - x_n) \right], \quad (5)$$

где σ_{ep} – сечение захвата заполненными дырочными ловушками инжектированных электронов (при аннигиляции части положительного заряда), имеющее полевую зависимость $\sigma_{ep} = b_0 E^{-3}$, где b_0 – параметр модели, N_t и σ_t – плотность и сечение захвата электронных ловушек в объеме диэлектрической пленки, q – заряд электрона, d_{ox} – толщина пленки оксида, $A = 1.54 \times 10^{-6} m_0/m^* \phi_B^{-1}$ [A/V²] и $B = 6.83 \times 10^7 m_0/m^* \phi_B^{3/2}$ [В/см] – постоянные туннельной инжекции по Фаулеру–Нордгейму, m_0 и m^* – масса электрона в вакууме и эффективная масса электрона в диэлектрике, ϕ_B – высота потенциального барьера на инжектирующей границе раздела, $\epsilon\epsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, x_p и x_n – положения центров (относительно границы Si–SiO₂) положительного заряда захваченных в SiO₂ дырок и захваченных электронов соответственно.

Систему уравнений (1)–(5) решали при следующих начальных условиях: $p(0) = p_{rad}$, $n_{it}^{e-h}(0) = n_{it rad}^{e-h}$, где p_{rad} и $n_{it rad}^{e-h}$ – плотность захваченных дырок и количество поверхностных состояний, индуцированных радиационным излучением. Параметры модели, входящие в выражения (1)–(5): $b_0 = 3 \times 10^{-13}$ МВ³/см; $N_t = (0.2–1.2) \times 10^{13}$ см⁻²; $\gamma_{e-h} = 0.3$; $\sigma_t = 1.4 \times 10^{-15}$ см²; $x_p = 6$ нм; $x_n = 60$ нм.

Сдвиг напряжения на МОП-структуре при постоянной плотности тока ΔV_1 в режиме сильнополевой инжекции электронов из кремния можно определить, если использовать уравнение (5) без второго слагаемого (учитывающего генерацию поверхностных состояний). На рис. 2 временная зависимость ΔV_1 , полученная на основе решения уравнений (1)–(5), показана пунктирной линией. Как видно из рисунка, теоретически рассчитанная кривая во всем диапазоне сильнополевой инжекции практически совпадает с экспериментальными данными, что подтверждает корректность предложенной модели. Параметры, входящие в модель, были практически идентичны параметрам, используемым в [15–18], что говорит об универсальности модели, предложенной в [15, 16], и возможности ее применения как для описания генерации положительного заряда, так и для его релаксации при радиационных и/или сильнополевых инжекционных воздействиях.

ВЫВОДЫ

Показано, что для стирания радиационно-индуцированного положительного заряда, накапливаемого в пленке SiO₂ МОП-структур, желателно использовать сильнополевую туннельную инжекцию электронов при электрических полях, не вызывающих генерацию дырок. Установлено, что при аннигиляции захваченных в SiO₂ дырок в результате взаимодействия с инжектированными электронами наблюдается существенное увеличение количе-

ства поверхностных состояний, значительно превышающих количество поверхностных состояний, возникающих при отжиге радиационно-индуцированного заряда при комнатной температуре.

Показано, что стирание радиационно-индуцированного положительного заряда в пленке SiO₂ МОП-структур и генерация новых поверхностных состояний в основном определяются величиной заряда, инжектированного в диэлектрик, и, следовательно, использование режима протекания постоянного инжекционного тока позволяет обеспечить более быстрый и стабильный режим стирания.

Предложена модель, описывающая процесс аннигиляции радиационно-индуцированного положительного заряда при взаимодействии с инжектированными электронами. Показано, что параметры предложенной модели близки к параметрам модели, описывающей накопление положительного заряда в пленке SiO₂ МОП-структур при сильнополевой инжекции электронов по Фаулеру–Нордгейму.

Установлено, что при сильнополевой инжекции в подзатворный диэлектрик МОП-структуры, содержащий радиационно-индуцированный накопленный положительный заряд, только часть этого заряда аннигилирует при взаимодействии с инжектированными электронами. Показано, что при продолжительной инжекции электронов МОП-структур может наблюдаться накопление отрицательного заряда в объеме пленки SiO₂ в результате захвата части инжектированных электронов в ловушки, возникающие в оксиде после радиационного облучения и в процессе сильнополевой инжекции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта “Фундаментальные исследования методов цифровой трансформации компонентной базы микро- и наносистем” № 0705-2020-0041.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oldham T.R., McLean F.B.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2003. V. 50. P. 483. <https://doi.org/10.1109/TNS.2003.812927>
2. *Schwank J.R., Shaneyfelt M.R., Fleetwood D.M., Felix J.A., Dodd P.E., Paillet P., Ferlet-Cavrois V.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2008. V. 55. P. 1833. <https://doi.org/10.1109/TNS.2008.2001040>
3. *Fleetwood D.M.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2018. V. 65. P. 1465. <https://doi.org/10.1109/TNS.2017.2786140>
4. *Hughes H.L., Benedetto J.M.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2003. V. 50. P. 500. <https://doi.org/10.1109/TNS.2003.812928>
5. *Esqueda I.S., Barnaby H.J., King M.P.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2015. V. 62. P. 1501. <https://doi.org/10.1109/TNS.2015.2414426>
6. *Murata K., Mitomo S., Matsuda T., Yokoseki T., Makino T., Onoda S., Takeyama A., Ohshima T., Okubo S., Tanaka Y., Kandori M., Yoshie T., Hijikata Y.* // Phys. Stat. Sol. A.

2017. V. 214. P. 1600446.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201600446>
7. Fleetwood D.M. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2020. V. 67. P. 1216.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2020.2971861>
 8. Holmes-Siedle A., Adams L. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 28. P. 235.
[https://doi.org/10.1016/1359-0197\(86\)90134-7](https://doi.org/10.1016/1359-0197(86)90134-7)
 9. Pejović M.M. // Radiat. Phys. Chem. 2017. V. 130. P. 221.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.08.027>
 10. Ristic G.S., Vasovic N.D., Kovacevic M., Jaksic A.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 2703.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.08.015>
 11. Lipovetzky J., Holmes-Siedle A., Inza M.G., Carbonetto S., Redin E., Faigon A. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2012. V. 59. P. 3133.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2222667>
 12. Siebel O.F., Pereira J.G., Souza R.S., Ramirez-Fernandez F.J., Schneider M.C., Galup-Montoro C. // Radiat. Measurements. 2015. V. 75. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.03.004>
 13. Kulhar M., Dhoot K., Pandya A. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2019. V. 66. P. 2220.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2019.2942955>
 14. Camanzi B., Holmes-Siedle A.G. // Nature Mater. 2008. V. 7. P. 343.
<https://doi.org/10.1038/nmat2159>
 15. Andreev D.V., Bondarenko G.G., Andreev V.V., Stolyarov A.A. // Sensors. 2020. V. 20. P. 2382.
<https://doi.org/10.3390/s20082382>
 16. Andreev V.V., Maslovsky V.M., Andreev D.V., Stolyarov A.A. // Proc. SPIE. 2019. V. 11022. P. 1102207.
<https://doi.org/10.1117/12.2521985>
 17. Andreev V.V., Bondarenko G.G., Andreev D.V., Stolyarov A.A. // J. Contemp. Phys. (Armenian Acad. Sci.). 2020. V. 55. P. 144.
<https://doi.org/10.3103/S106833722002005X>
 18. Andreev D.V., Bondarenko G.G., Andreev V.V., Maslovsky V.M., Stolyarov A.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. 260.
<https://doi.org/10.1134/S1027451020020196>
 19. Lipovetzky J., Redin E.G., Faigon A. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2007. V. 54. P. 1244.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2007.895122>
 20. Peng L., Hu D., Jia Y., Wu Y., An P., Jia G. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2017. V. 64. P. 2633.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2017.2744679>
 21. Andreev V.V., Bondarenko G.G., Maslovsky V.M., Stolyarov A.A., Andreev D.V. // Phys. Stat. Sol. C. 2015. V. 12. P. 299.
<https://doi.org/10.1002/pssc.201400119>
 22. Andreev D.V., Maslovsky V.M., Andreev V.V., Stolyarov A.A. // Phys. Stat. Sol. A. 2022. V. 219. P. 2100400.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202100400>
 23. Lai S.K. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 2540.
<https://doi.org/10.1063/1.332323>
 24. Arnold D., Cartier E., DiMaria D.J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 10278.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.10278>
 25. Strong A.W., Wu E.Y., Vollertsen R., Sune J., Rosa G.L., Rauch S.E., Sullivan T.D. Reliability Wearout Mechanisms in Advanced CMOS Technologies. Wiley-IEEE Press, 2009. 624 p.
 26. Palumbo F., Wen C., Lombardo S., Pazos S., Aguirre F., Eizenberg M., Hui F., Lanza M. // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 29. P. 1900657.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201900657>
 27. Wu E.Y. // IEEE Trans. Electron Devices. 2019. V. 66. P. 4523.
<https://doi.org/10.1109/TED.2019.2933612>
 28. Zebrev G.I., Orlov V.V., Gorbunov M.S., Drosdetsky M.G. // Microelectron. Reliab. 2018. V. 84. P. 181.
<https://doi.org/10.1016/j.microrel.2018.03.014>
 29. Andreev D.V., Bondarenko G.G., Andreev V.V., Maslovsky V.M., Stolyarov A.A. // Acta Phys. Pol. A. 2019. V. 136. P. 263.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.136.263>
 30. Cerbu F., Madia O., Andreev D.V., Fadida S., Eizenberg M., Breuil L., Lisoni J.G., Kittl J.A., Strand J., Shluger A.L., Afanas'ev V.V., Houssa M., Stesmans A. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 222901.
<https://doi.org/10.1063/1.495271>

Change in the Charge State of MOS Structures with a Radiation-Induced Charge under High-Field Injection of Electrons

D. V. Andreev¹, G. G. Bondarenko², V. V. Andreev^{1, *}

¹Bauman Moscow State Technical University, The Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia

²National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

*e-mail: vladimir_andreev@bmstu.ru

The influence of high-field electron injection modes on the charge state and defectiveness of metal–oxide–semiconductor (MOS) structures after irradiation is studied. It is shown that to erase the radiation-induced positive charge accumulated in the SiO₂ film of MOS structures, it is necessary to apply high-field Fowler–Nordheim tunnel injection of electrons in electric field that do not cause the hole generation. It has been established that erasure of the radiation-induced positive charge in the SiO₂ film of MOS structure and the generation of new interface traps are mainly determined by the magnitude of the charge injected into the dielectric. It has been found that, upon annihilation of the holes trapped in SiO₂ as a result of the interaction with the injected electrons, a significant increase in the number of the interface traps is observed, which significantly exceeds the number of interface traps arising upon annealing of a radiation-induced positive charge at room temperature. A model is proposed that describes the annihilation of a radiation-induced positive charge upon interaction with injected electrons.

Keywords: MOS structure, radiation-induced charge, gate dielectric, high-field injection, MOS sensors, proton radiation.

УДК 537.534:538.911

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ ВЫСОКОДОЗНЫМ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

© 2023 г. А. М. Борисов^{a, b, *}, Е. С. Машкова^c, М. А. Овчинников^c,
Р. Х. Хисамов^d, И. И. Мусабилов^d, Р. У. Шаяхметов^d, Р. Р. Мулюков^d

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

^bМосковский государственный технологический университет “СТАНКИН”,
Москва, 127055 Россия

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

^dИнститут проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, 450001 Россия

*e-mail: anatoly_borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

Приводятся и обсуждаются результаты экспериментального исследования влияния высокодозного ионного облучения на термическую стабильность микроструктуры и поверхностного рельефа субмикроструктурного никеля. Субмикронная структура никеля получена в ходе интенсивной пластической деформации путем кручения под высоким давлением – 6 ГПа. Проведено облучение ионами аргона с энергией 30 кэВ и дозой $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Показано, что ионное облучение субмикроструктурного никеля приводит к формированию конусообразной морфологии поверхности. Такая морфология термически стабильна до температуры не менее 500°C. С помощью травления фокусированным ионным пучком галлия с энергией 30 кэВ исследован приповерхностный слой толщиной 10 мкм облученного субмикроструктурного никеля и отожженного при 500°C. Найдено, что ионно-индуцированная конусообразная морфология поверхности может сохраняться при отжиге и блокировать рост зерен в приповерхностном слое.

Ключевые слова: никель, кручение под высоким давлением, субмикронная структура, высокодозное облучение ионами, конусы, термическая стабильность.

DOI: 10.31857/S1028096023010077, **EDN:** BKVUDM

ВВЕДЕНИЕ

Металлы с равномерно распределенными конусами по поверхности могут быть перспективны в качестве деталей, обращенных к плазме ионных установок, электродов газоразрядных приборов, полевых многоострижных катодов, оптических и акустических поглотителей, таких как гидрофобные, антиобледенительные и антибактериальные поверхности [1–5].

Сформировать конусы на поверхности металла можно, например, с помощью ионного облучения [6–8]. Ранее в [9] было обнаружено, что высокодозное облучение ионами аргона с энергией 30 кэВ субмикроструктурного никеля с размером зерен 0.1–0.3 мкм, полученного в ходе интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением, позволяет получить равномерное распределение конусов по

поверхности. Часть конусов имеет ионно-индуцированную природу, а другая часть сформирована путем заострения вершины зерен. Высота конусов и выступающих над поверхностью заостренных вершин зерен достигала 1 мкм. Концентрация конусов на субмикроструктурном никеле составляла порядка 10^8 см^{-2} , что на два–три порядка превышает концентрацию конусов на микрокристаллическом и крупнокристаллическом никеле.

При практическом использовании субмикроструктурный металл с конусами на поверхности может подвергаться нагреву. Это может происходить, например, если использовать металл с такой морфологией поверхности в качестве деталей, обращенных к плазме в ионных установках, электродах газоразрядных приборов. В зависимости от температуры нагрева конусы на по-

верхности могут деградировать [10]. Кроме этого, как известно, структура субмикроструктурного металла, сформированная путем интенсивной пластической деформации, при нагреве может эволюционировать в крупнозернистую структуру — с повышением температуры нагрева размер зерен может увеличиваться.

В работе [10], посвященной ионно-индуцированной морфологии поверхности никеля, отмечали повышенную термостабильность конусообразной морфологии по сравнению с объемной микроструктурой. Так, при нагреве до температуры не менее 500°C конусообразная морфология поверхности субмикроструктурного никеля сохраняется. Вместе с тем размер зерен в его объеме увеличивается от 0.3 до 5 мкм. Можно предположить, что ионно-индуцированная конусообразная морфология поверхности может оказывать существенное влияние на рекристаллизацию и рост зерна при отжиге субмикроструктурного металла.

Целью настоящей работы было исследование структуры приповерхностного слоя облученного субмикроструктурного никеля, отожженного при 500°C.

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В эксперименте использовали поликристаллический никель (99.99%) с размером зерен 0.1–0.3 мкм (субмикроструктурный никель). Образцы получали с помощью интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением. Деформацию осуществляли в наковальнях Бриджмена с углублениями 0.25 мм и диаметром 12 мм в их центре. Давление между наковальнями составляло 6 ГПа, количество оборотов одной наковальни относительно другой 10 [11]. Полученные субмикроструктурные образцы имели форму дисков диаметром 12 мм и толщиной 0.6 мм. Для последующих экспериментов образцы подвергали механической шлифовке и полировке в целях придания зеркально гладкой поверхности.

Облучение проводили ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ при их нормальном падении на поверхность субмикроструктурного образца диаметром 12 мм и толщиной 0.4 мм на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [12]. Ток ионов на образец составлял около 0.1 мА при плотности тока 0.3 мА/см². Флуенс в процессе облучения достигал порядка 3×10^{18} см⁻². Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой укрепляли на облучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Температура образца при облучении не превышала 85°C. В результа-

те облучения на поверхности образца образовался протравленный участок диаметром около 5 мм.

Облученный образец был разрезан на две части. Первую часть использовали для исследования микроструктуры, определения размера зерен. Для этого проводили полировку поверхности образца электрохимическим методом в растворе 90% бутилового спирта и 10% хлорной кислоты. Средний размер зерен оценивали, как на поверхности, так и на поперечном срезе образца. На второй части образца проводили исследования морфологии поверхности и измерения микротвердости. Затем обе части образца отжигали и снова проводили перечисленные исследования. Отжиг обеих частей образца проводили в вакууме 10^{-4} Па при температуре 500°C в течение 30 мин. Скорость нагрева составляла 15 град/мин. Охлаждение образца до комнатной температуры происходило в вакууме в течение 4 ч. Микротвердость образцов измеряли методом Виккерса с помощью микротвердомера МНТ-10 (Paar Physica, Австрия), совмещенного с оптическим микроскопом Carl Zeiss. Задавали нагрузку 100 г. Время индентирования с помощью алмазной пирамидки Виккерса составляло 10 с. Измеряли микротвердость как облученной, так и необлученной (обратной) стороны образца. Морфологию поверхности исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Mira 3LHM (Tescan, Чехия). Фокусированным пучком ионов галлия Ga^+ с энергией 30 кэВ на облученной поверхности образца, отожженного при 500°C, было сделано углубление с целью исследования приповерхностного слоя. Непосредственно перед формированием углубления на поверхность образца был нанесен тонкий слой платины для предотвращения заваливания края среза. Для быстрого удаления материала с поверхности вначале был выбран грубый режим протравки с током порядка 4 нА. Форму углубления задавали в виде прямой треугольной призмы с катетами 30 (длина) и 10 мкм (глубина), высотой 30 мкм (ширина). После этого на поперечном срезе углубления была выполнена средняя и тонкая полировка токами порядка 0.3 и 0.1 нА соответственно. Исследование приповерхностного слоя проводили *in situ* на поперечном срезе углубления с помощью РЭМ в режиме детектирования обратно отраженных электронов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в ходе интенсивной пластической деформации путем кручения под высоким давлением в объеме поликристаллических материалов можно сформировать нано- и субмикронную структуру со средним размером зерен до 100 нм и до 1 мкм соответственно [13]. В настоящей работе в результате кручения под высоким давлени-

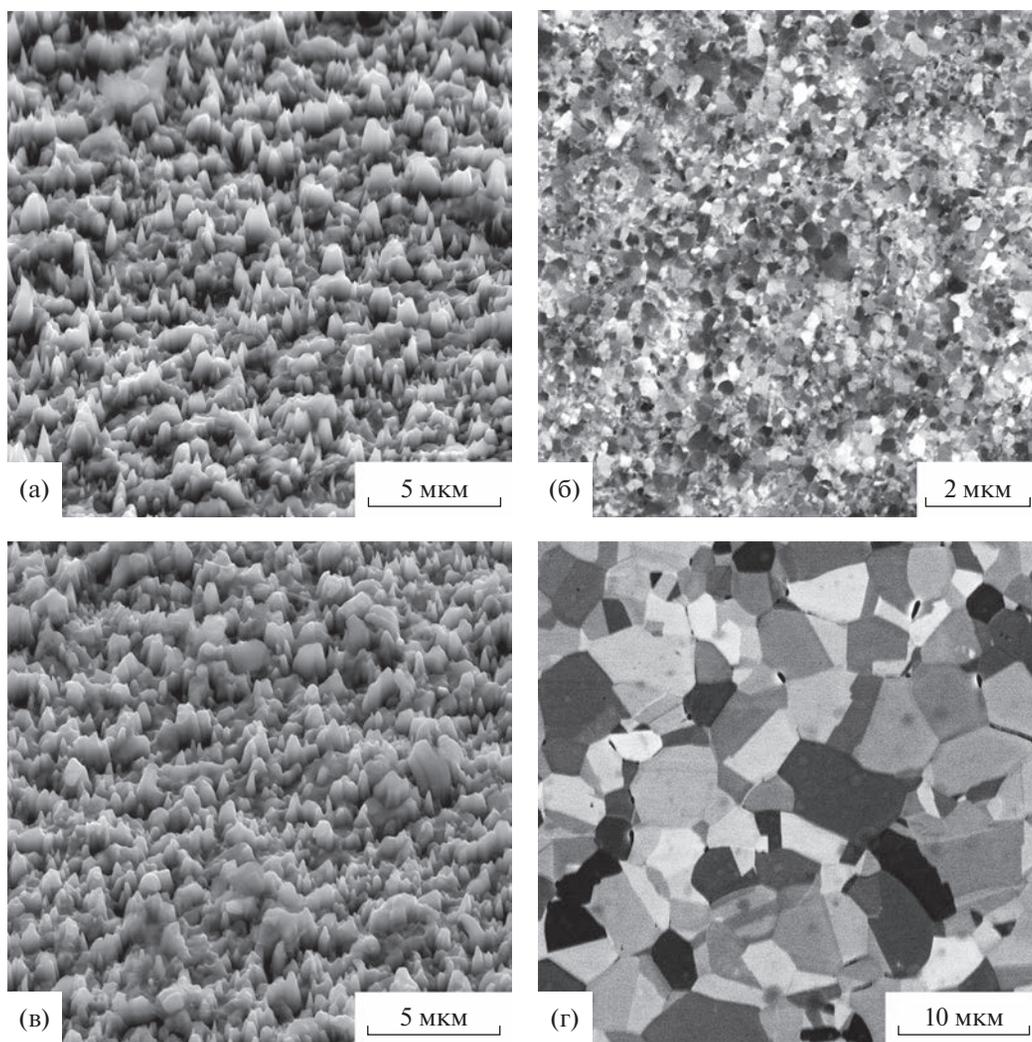


Рис. 1. РЭМ-изображения субмикроструктурного никеля: морфология поверхности (а) и микроструктура в объеме (б) после облучения ионами аргона Ag^+ с энергией 30 кэВ; морфология поверхности (в) и микроструктура в объеме (г) после отжига при 500°C. Угол съемки 45°.

ем в образцах никеля была сформирована структура с размером зерен 0,3 мкм (рис. 1б). Высокодозное облучение субмикроструктурного образца ионами аргона с энергией 30 кэВ привело к образованию равномерно распределенных конусов на поверхности (рис. 1а). Конусами на поверхности, как ранее отмечали в [9, 10], были ионно-индуцированные конусы и выступающие над поверхностью зерна с заостренными вершинами. Высота конусов и зерен достигала порядка 1 мкм. Концентрация ионно-индуцированных конусов составляла порядка 10^8 см^{-2} .

После отжига при температуре 500°C в субмикроструктурном образце была сформирована микронная структура. Средний размер зерен вырос от 0,3 до 5 мкм (рис. 1г). В то же время после отжига на поверхности образца конусообразная морфология сохранилась (рис. 1в). Высоты

ионно-индуцированных конусов и выступающих зерен были такими же, как до отжига. Концентрация ионно-индуцированных конусов не изменилась. Отличие проявлялось лишь в слабом сглаживании конусообразной морфологии поверхности, обусловленном незначительным уширением конусов и выступающих зерен в поперечном направлении.

На рис. 2 показаны оптические изображения облученной и необлученной (обратной) стороны субмикроструктурного образца с отпечатками индентора на поверхности как до отжига (стрелки 1), так и после него (стрелки 2). Диагонали отпечатков на облученной и необлученной сторонах образца равны 26–27 мкм. Микротвердость составила 260–270 НВ. Микротвердость металла может повышаться в результате ионного облучения. Это связано с тем, что внедренные ионы

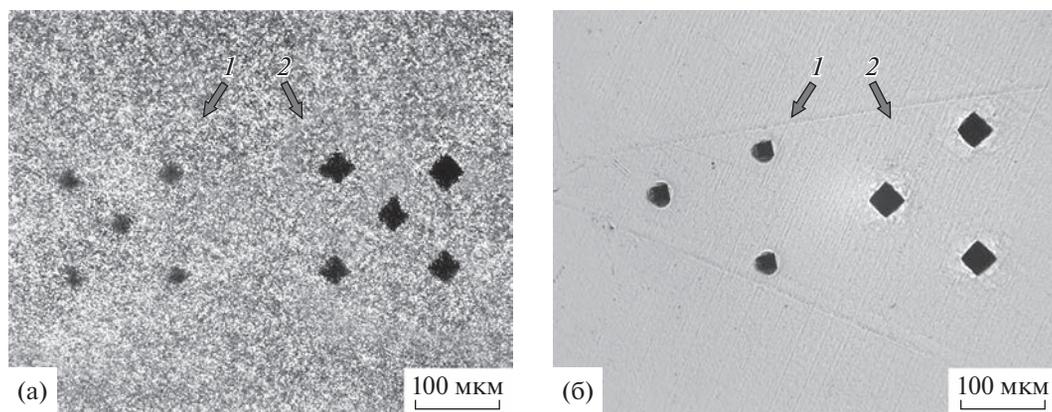


Рис. 2. Оптические изображения субмикроструктурного никеля: а – поверхность образца, облученная ионами аргона Ar^+ с энергией 30 кэВ; б – необлученная обратная сторона образца. Обозначены отпечатки индентора до (1) и после (2) отжига при 500°C .

могут повышать концентрацию дефектов в приповерхностном слое, приводить к изменению кристаллической структуры, в результате чего приповерхностный слой металла упрочняется. Также на значение микротвердости может оказывать влияние и шероховатость поверхности [14, 15]. В рассматриваемом случае глубина проникновения ионов аргона с энергией 30 кэВ в приповерхностный слой никеля составляет около 20 нм, а высота конусов на поверхности достигает 1 мкм. Глубина проникновения индентора Виккерса $h = 0.14d$, где d – среднее арифметическое значение диагонали отпечатка, составляет около 3.6–3.9 мкм. Это значение существенно превышает глубину проникновения ионов в приповерхностный слой и не менее чем в 3.5 раза превышает высоту конусов на поверхности субмикроструктурного образца. Конусообразная морфология облученной стороны образца, а также, возможно, измененный внедренными ионами приповерхностный слой, не привели к существенному изменению микротвердости по сравнению с необлученной стороной.

В результате отжига образца при 500°C микротвердость снизилась в два раза, что, согласно соотношению Холла–Петча [16], связано с ростом зерен. Как отмечалось выше, в результате отжига субмикроструктурного образца в его объеме сформировалась микронная структура – размер зерен вырос от 0.3 до 5 мкм в среднем. Диагонали отпечатков на облученной стороне равны 36–39 мкм, на необлученной стороне – около 41 мкм. Микротвердость облученной стороны составила около 130 HV, необлученной – 110 HV. Разница значений микротвердости облученной и необлученной сторон образца, возможно, связана с отличиями структур их приповерхностных слоев. Глубина отпечатка на облученной стороне образ-

ца составила 5.0–5.5 мкм, на необлученной (обратной) стороне – 5.7 мкм. То есть на глубине порядка 0.2–0.5 мкм структура приповерхностного слоя облученной стороны, вероятно, отличается от структуры слоя необлученной стороны образца.

На рис. 3а представлено РЭМ-изображение углубления на облученной поверхности субмикроструктурного образца, отожженного при 500°C . На краю среза в режиме детектирования обратно отраженных электронов виден слой платины, который был нанесен с целью предотвращения заваливания края среза при формировании углубления. При детальном рассмотрении поперченного среза углубления можно наблюдать, что конусообразная морфология поверхности образца сохранилась (рис. 3б). В то же время в приповерхностном слое образца наблюдаются зерна разного размера. В слое глубиной до 2 мкм доминируют зерна размером несколько сотен нанометров. На глубине больше 2 мкм наблюдаются зерна, размер которых характерен для объема образца (рис. 1в). Вероятно, что элементы конусообразной морфологии – ионно-индуцированные конусы и выступающие заостренные зерна – при отжиге субмикроструктурного образца предотвратили рост зерен в приповерхностном слое. Несколько сниженный относительно объема образца размер зерен в приповерхностном слое, возможно, и стал причиной повышенной (на 20 HV) микротвердости облученной стороны образца по сравнению с необлученной.

Повышенная термическая стабильность конусов и выступающих зерен на поверхности никеля при нагреве до 500°C по сравнению с термической стабильностью зерен в объеме связана с тем, что выступающие элементы на поверхности имеют границы раздела, которые при нагреве являются существенными барьерами для миграции

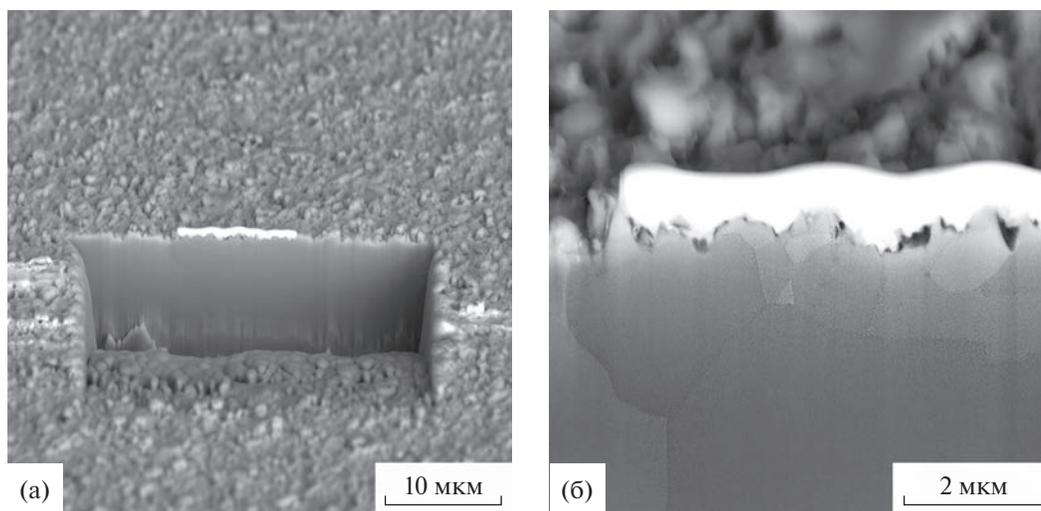


Рис. 3. РЭМ-изображения протравленного участка на облученной стороне субмикроструктурного никеля после отжига при 500°C: а – общий вид; б – увеличенное изображение поверхностного слоя. Участок протравлен фокусированным пучком ионами галлия Ga⁺ с энергией 30 кэВ. Угол съемки 45°.

атомов. Изменение геометрических размеров выступающих элементов на поверхности никеля при нагреве до 500°C затруднено. В объеме металла таких существенных барьеров, как на поверхности, не имеется. Рост зерен при отжиге в объеме металла происходит в результате рекристаллизации. Нагрев субмикроструктурного никеля с конусами на поверхности при 800°C, как показано в [10], приводит к существенному росту зерен в объеме до ~10 мкм и к сглаживанию выступающих элементов на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокодозное ($3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$) облучение ионами аргона с энергией 30 кэВ приводит к образованию равномерно распределенных конусов на поверхности субмикроструктурного никеля. В результате отжига при 500°C структура металла трансформируется в крупнозернистую. При этом конусообразная морфология поверхности практически не претерпевает изменений. Конусы на поверхности блокируют рост зерен в приповерхностном слое. На расстоянии около 2 мкм от поверхности структура остается субмикронной.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа А.М. Борисова поддержана РНФ (проект № 21-79-30058), работа Р.К. Хисамова, И.И. Мусабинова, Р.У. Шаяхметова, Р.Р. Мулюкова выполнена в рамках государственного задания Института проблем сверхпластичности металлов РАН. Электронно-микроскопические исследования проведены на базе ЦКП ИПСМ РАН “Структурные и физико-механические исследования материалов”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Temmerman G., Heinola K., Borodin D. et al.* // *Nucl. Mater. En.* 2021. V. 27. P. 100994. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.100994>
2. *Bondarenko G.G., Kristya V.I., Savichkin D.O.* // *Vacuum.* 2018. V. 149. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.028>
3. *Majumdar J., Bhattacharjee S.* // *Frontiers Phys.* 2021. V. 9. P. 674928. <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.674928>
4. *Pan R., Zhang H., Zhong M.* // *Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. P. 1743. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16259?ref=pdf>
5. *Mukaddam K., Astasov–Frauenhoffer M., Fasler-Kan E., Marot L., Kisiel M., Steiner R., Sanchez F., Meyer E., Köser J., Bornstein M.M., Kühl S.* // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 1065. <https://doi.org/10.3390/nano12071065>
6. *Behrish R., Eckstein W.* *Sputtering by Particle Bombardment.* Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 2007. 509 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-44502-9>
7. *Carter G.* // *J. Phys. D.* 2001. V. 34. P. R1–R22. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/3/201>
8. *Begrambekov L.B., Zakharov A.M., Telkovsky V.G.* // *Nucl. Instrum. Phys. Res. B.* 1996. V. 115. P. 456. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01514-0](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01514-0)
9. *Борисов А.М., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Хисамов Р.Х., Мулюков Р.Р.* // *Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед.* 2022. № 3. С. 71. <https://doi.org/10.31857/S1028096022030062>
10. *Борисов А.М., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Хисамов Р.Х., Мулюков Р.Р.* // *Письма в ЖТФ.* 2022.

- № 12. С. 24.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.12.52674.19146>
11. *Хисамов Р.Х., Тимирязев Р.Р., Сафаров И.М., Мулюков Р.Р.* // Письма о материалах. 2020. Т. 10. № 2. С. 223.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-223-226>
 12. *Mashkova E.S., Molchanov V.A.* Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
 13. *Nazarov A.A., Mulyukov R.R.* // Handbook of Nano-Science. Engineering and Technology. Boca Raton: CRC Press, 2002. P. 22.
<https://doi.org/10.1201/9781420040623>
 14. *Fischer-Cripps A.C.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 4153.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.018>
 15. *Кузнецова Т.А., Зубарь Т.И., Лапицкая В.А., Судилова К.А., Чирик С.А., Углов В.В., Шиманский В.И., Квасов Н.Т.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 5. С. 58.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819050111>
 16. *Носкова Н.И., Мулюков Р.Р.* Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УроРАН, 2003. 279 с.

Increasing the Thermal Stability of the Submicrocrystalline Nickel Surface under High-Fluence Ion Irradiation

A. M. Borisov^{1, 2, *}, E. S. Mashkova³, M. A. Ovchinnikov³, R. K. Khisamov⁴,
 I. I. Musabirov⁴, R. U. Shayakhmetov⁴, R. R. Mulyukov⁴

¹Moscow Aviation Institute, Moscow, 125993 Russia

²Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, 127055 Russia

³Moscow State University, Skobel'syn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

⁴Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Ufa, 450001 Russia

*e-mail: anatoly_borisov@mail.ru

The results of an experimental study of the effect of high-fluence ion irradiation on the thermal stability of the microstructure and surface relief of submicrocrystalline nickel are presented and discussed. The submicron structure of nickel was obtained during the severe plastic deformation by torsion under high pressure of 6 GPa. Irradiation with argon ions with an energy of 30 keV and a dose of $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ was carried out. Ion irradiation of submicrocrystalline nickel was shown to lead to the formation of a cone-shaped surface morphology. This morphology is thermally stable to a temperature of at least 500°C. Using etching with a focused gallium ion beam with an energy of 30 keV, a surface layer 10 μm thick of irradiated submicrocrystalline nickel annealed at 500°C was studied. It was found that the ion-induced cone-shaped morphology of the surface could be preserved during annealing and block grain growth in the near-surface layer.

Keywords: nickel, high-pressure torsion, submicron structure, high-fluence ion irradiation, cones, thermal stability.

УДК 621.7:621.039.531:546.881

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ВАНАДИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНОВ ГЕЛИЯ И ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. И. В. Боровицкая^a, *, С. Н. Коршунов^b, А. Н. Мансурова^b, **, Г. Г. Бондаренко^c, А. И. Гайдар^d, Е. В. Матвеев^d, Е. Е. Казилин^a

^aИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119334 Россия

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

^cНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, 101000 Россия

^dНаучно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, 115054 Россия

*e-mail: symp@imet.ac.ru

**e-mail: ang.2008@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 14.05.2022 г.

Принята к публикации 14.05.2022 г.

Исследовано влияние мощного импульсного лазерного излучения, создаваемого в установке ГОС 1001 в режиме модулированной добротности (плотность мощности потока $q = 1.2 \times 10^{12}$ Вт/м², длительность импульса $\tau_0 = 50$ нс, число импульсов $N = 1-4$) в вакууме, на пористую структуру поверхности образцов ванадия, сформированную после имплантации ионов гелия (энергия 30 кэВ, доза 2.0×10^{23} м⁻², плотность потока ионов 4.8×10^{18} м⁻² · с⁻¹, температура ~500 К), а также на ее микротвердость, которую определяли двумя способами – по восстановленному отпечатку и методом кинетического индентирования. Показано, что облучение ионами гелия вызывает упрочнение ванадия примерно в два раза, а значения микротвердости, определяемые по восстановленному отпечатку, несколько ниже значений кинетической микротвердости. Установлено, что в обоих случаях в результате разрушения мишеней под влиянием лазерного излучения появляется лунка, окруженная бруствером, за которым расположена зона термического влияния. В этой зоне наблюдается эрозия, вызванная разрушением куполов пузырей-блистеров, заполненных имплантированным гелием и атомами примесей (С, О, N), присутствующими в жидком металле. Установлено, что с увеличением количества лазерных импульсов микротвердость в лунке снижается, в то время как узкая область вокруг нее закаливается, а при дальнейшем удалении от лунки микротвердость приближается к значениям, соответствующим имплантированному ионами гелия ванадию.

Ключевые слова: ванадий, топография поверхности, ионы гелия, импульсное лазерное излучение, микротвердость, нанотвердость, растровая электронная микроскопия, индентирование.

DOI: 10.31857/S1028096023010089, **EDN:** BLAMYR

ВВЕДЕНИЕ

Исследования повреждаемости и изменения свойств материалов под воздействием ионов и тепловых потоков представляют интерес при оценке их эрозии под влиянием различного вида излучений, действующих на компоненты реактора термоядерного синтеза. Известно, что материалы вакуумной камеры реактора подвергаются разрушению в результате радиационной эрозии, вызванной процессами блистеринга и флекинга. Однако согласно теории радиационного блистеринга с ростом дозы облучения эти процессы за-

медляются, а затем и прекращаются в результате формирования на поверхности пористой структуры [1, 2]. Тем не менее проведенные ранее исследования [3, 4] показали на примере ванадия, что воздействие мощных лазерных импульсов, имитирующих тепловые потоки, на поверхность со структурой блистеринга или флекинга, сформированной в результате облучения ионами гелия или аргона соответственно, приводит к увеличению эрозии материала. Как уже отмечалось выше, с увеличением дозы ионного облучения на поверхности должна сформироваться пористая структура. Представляет интерес, как будут воз-

действовать на такую структуру импульсные тепловые потоки.

Целью настоящей работы было исследование влияния мощных лазерных импульсов на изменение структуры и свойств пористой поверхности ванадия, образованной в результате облучения высокими дозами ионов гелия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы листового ванадия марки ВМ-1 (V – основа, примеси внедрения: С – 0.021, N – 0.003, O – менее 0.025 мас. %) были получены из слитков после холодной прокатки до толщины ~1 мм и перед облучением отожжены в вакууме с остаточным давлением 5×10^{-5} Па при температуре 1000°C в течение 1 ч. Для подготовки поверхности образцов применяли стандартные процедуры полировки. Механические свойства исходных образцов ванадия при испытании на растяжение ($T = 20^\circ\text{C}$): $\sigma_{0.2} = 221$ МПа, $\sigma_B = 263$ МПа, $\delta = 24.0\%$.

Эксперименты по имплантации ионов He^+ в ванадий проводили на ускорителе с масс-сепарацией ионов ИЛУ (НИЦ “Курчатовский институт”) [5]. Энергия ионов гелия составляла 30 кэВ, доза $2.0 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ при плотности потока ионов $4.8 \times 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура мишеней в процессе облучения достигала ~500 К.

Лазерное облучение образцов осуществляли в вакууме с использованием установки ГОС 1001 в режиме модулированной добротности с плотностью мощности потока $q = 1.2 \times 10^{12} \text{ Вт/м}^2$, длительность импульса $\tau_0 = 50$ нс, число импульсов $N = 1-4$.

Топографию поверхности образцов исследовали до и после облучения в растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO 40 фирмы Zeiss.

Микротвердость определяли методом инструментального (кинетического) индентирования (HV^*) и методом восстановленного отпечатка (HV) на микротвердомере Shimadzu DUN-211S (Япония) с использованием алмазного индентора в форме четырехгранной пирамиды Виккерса с квадратным основанием (угол между гранями 136°) по стандартам [6–9] при нагрузках $F_{\text{max}} = 50, 500$ мН в течение 5 с. Метод кинетического индентирования основан на непрерывной записи диаграммы зависимости нагрузки F [Н] от глубины погружения h [мм] индентора в испытываемый материал и программном расчете на основе этих данных с использованием методики Оливера–Фара твердости H_{it} [МПа] и кинетической микротвердости по Виккерсу $HV^* = 0.0945 H_{\text{it}}$ [кгс/мм²] (единицы по шкале Виккерса) [6, 10, 11].

Параллельно на этом же приборе измеряли микротвердость по Виккерсу, определяемую по площади восстановленного отпечатка $HV = 189.1 F_{\text{max}}/d^2$, где F_{max} – максимальная нагрузка

при индентировании [мН], d – длина диагонали восстановленного отпечатка [мкм]. Значение каждого параметра определено по результатам обработки 10 отдельных измерений с доверительной вероятностью $\alpha = 0.95$. Погрешность измерений микротвердомером Shimadzu DUN-211S, определенная по методике [7], не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена структура поверхности ванадия после его облучения ионами гелия с энергией 30 кэВ и дозой $2.0 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ при плотности потока ионов $4.8 \times 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $T_{\text{абл}} \sim 500$ К. Из рисунка следует, что в этом режиме облучения на поверхности образца формируется пористая структура. Согласно теории радиационного блистеринга [1] дальнейшее увеличение дозы облучения не приведет к дальнейшему увеличению количества отшелушенных слоев и числа поколений блистеров.

На рис. 2 показана типичная морфология пористой поверхности образца после ее дополнительного облучения импульсами лазера. Следует

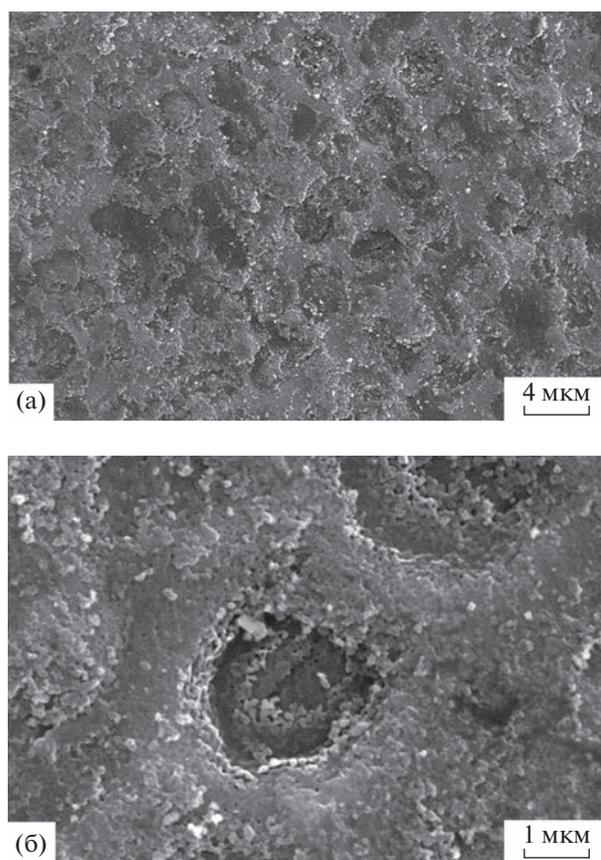


Рис. 1. Пористая структура при разных увеличениях поверхности ванадия после облучения ионами гелия с энергией 30 кэВ и дозой $2.0 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ при плотности потока ионов $4.8 \times 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $T_{\text{абл}} \sim 500$ К.

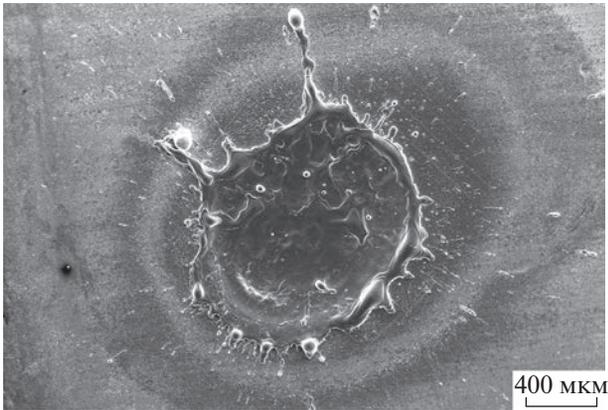


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности образца ванадия, имплантированного ионами гелия и облученного импульсами лазера в режиме модулированной добротности ($q = 1.2 \times 10^{12}$ Вт/м², $\tau_0 = 50$ нс).

отметить, что при воздействии лазерного излучения происходят процессы испарения, плавления и кристаллизации поверхностного слоя [12]. Зона облучения лазером имеет круглую или овальную форму, окруженную брусстером, за которым расположена зона термического влияния. Брусстер формируется при застывании расплавленного металла, который выбрасывается из лунки. В рассматриваемом случае размер лунки несколько растет с увеличением числа импульсов и составляет 1.7–1.8 мм.

Рис. 3 иллюстрирует структуру поверхности образцов внутри лунки после воздействия лазерного излучения на пористую поверхность материала. Можно отметить наличие наплывов и волнообразных структур, которые распространяются от центра к краям (рис. 3а, 3б), а также каплю металла, которые кристаллизуются на поверхности по спирали (рис. 3в). Подобные капли наблюдались при воздействии лазерного излучения в аналогичных режимах на ванадий, предварительно облученный ионами аргона (энергия 20 кэВ, доза 10^{22} м⁻²) или гелия (энергия 30 кэВ, доза 10^{22} м⁻²) [3, 4]. Как показано в [4], капли внутри заполнены пузырьками газа.

Зона термического влияния с характерными структурными изменениями имеет размер 700–800 мкм, и в ней по мере удаления от лунки можно выделить три участка (рис. 4). На рис. 5 более детально представлена морфология разрушения на каждом из них. Как известно, в зоне воздействия лазерного луча (в лунке) происходит интенсивное плавление, а в зоне термического влияния тепловое воздействие и, соответственно, оплавление слабее. Но тем не менее в жидкой фазе обеих зон образуются пузырьки, которые заполнены имплантированным гелием и атомами газообразующих примесей (С, О, N), присутствующими в жидком металле [12, 13]. Эти пузырьки смещаются к поверхности, т.е. в сторону более высоких темпе-

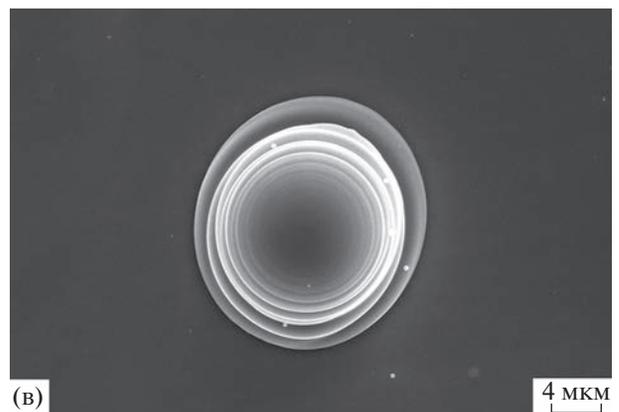
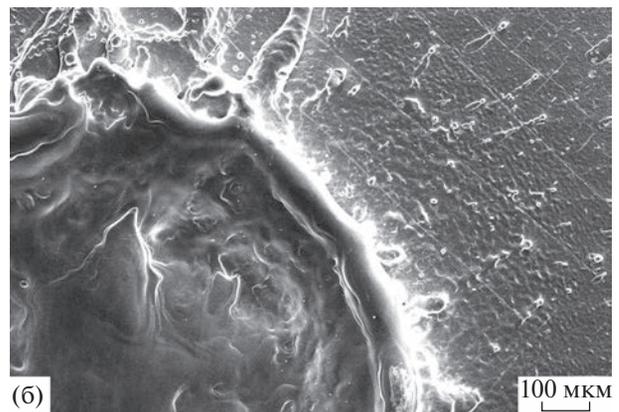
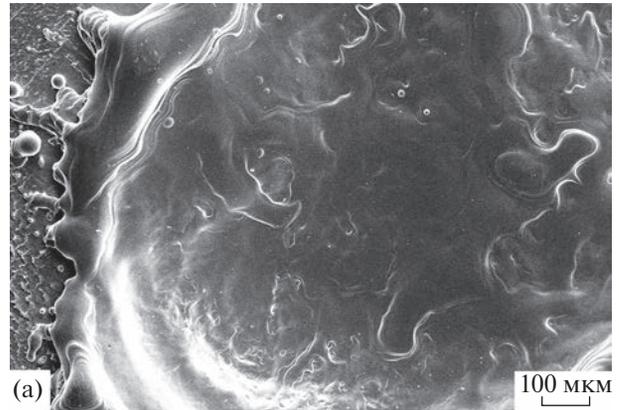


Рис. 3. Различные участки поверхности образцов ванадия после имплантации He^+ (энергия 30 кэВ, доза 2.0×10^{23} м⁻², плотность потока ионов 4.8×10^{18} м⁻²·с⁻¹, температура ~500 К) и последующего воздействия лазерного излучения в режиме модулированной добротности ($q = 1.2 \times 10^{12}$ Вт/м², $\tau_0 = 50$ нс): а – 2 имп.; б – 4 имп.; в – капля металла, закристаллизовавшаяся по спирали.

ратур под действием температурного градиента. Их количество и размеры значительно больше в области лунки, из которой они вместе с жидкой фазой выплескиваются в зону термического влияния. Под действием термических напряжений, возникающих при кристаллизации жидкой фазы

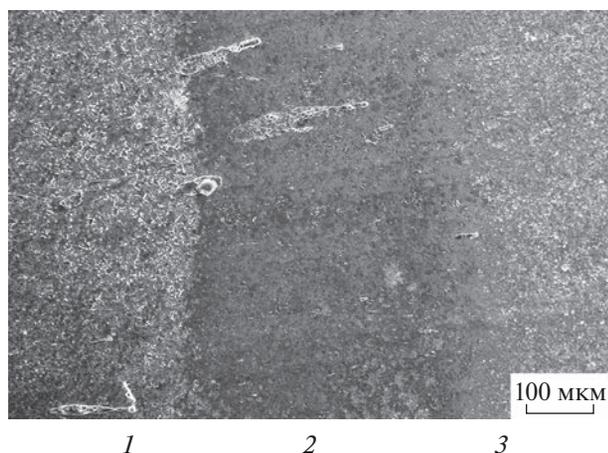


Рис. 4. Структура зоны термического влияния, участки: 1 – ближайший к брустверу; 2 – средний; 3 – наиболее удаленный от лунки.

и последующем охлаждении, в этой зоне происходит разрушение тонкопленочных куполов пузырей-блистеров и формируется структура, представленная на рис. 5а. По мере удаления от этого выплеска (рис. 5б) можно видеть оплавленные блистеры небольших размеров, оболочки которых в некоторых случаях отшелушиваются. Разрушение куполов и оболочек блистеров приведет к повреждению внутренней поверхности реактора и загрязнению плазмы в результате сгорания в ней отшелушенного материала и выделения газов из пузырей [14]. По мере удаления от бруствера тепловое воздействие лазерного излучения ослабевает, и морфология поверхности третьей области приближается к морфологии исходной пористой структуры (рис. 5в), т.е. на этом расстоянии тепловое воздействие лазерного излучения уже практически прекратилось. Таким образом, в зоне термического влияния наблюдается снижение эрозии материала по мере смещения от бруствера к периферии зоны.

Как следует из рис. 6, в зоне термического влияния наряду с появлением блистеров в результате лазерного облучения также образуются трещины под действием напряжений, возникающих при кристаллизации жидкой фазы. Другая причина появления трещин может быть связана с воздействием ударных волн, генерируемых в объеме ванадия при высокой плотности мощности падающего потока энергии [12].

Стоит отметить, что под влиянием лазерного облучения наряду с топографией поверхности изменяется и ее микротвердость. Исследования изменения микротвердости поверхностных слоев материалов под действием мощных импульсов лазера представляет интерес для оценки их стойкости к разрушению при экстремальном термическом и радиационном воздействии, реализуемом в установках термоядерного синтеза. Кроме

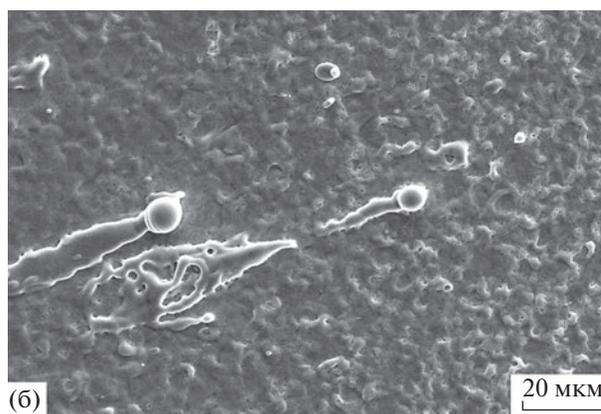
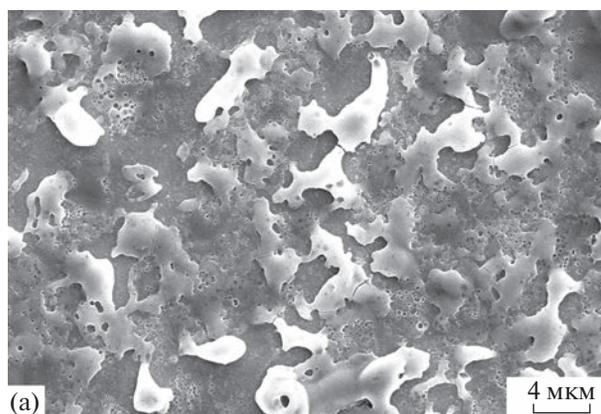


Рис. 5. Морфология участков поверхности в зоны термического влияния, нумерация согласно рис. 4: а – 1; б – 2; в – 3.

того, подобная обработка может быть перспективным методом модификации свойств [10, 15, 16].

На рис. 7 приведены типичные кривые инден-тирования ванадия в исходном состоянии, после имплантации гелия и последующего лазерного воздействия. Видно, что кривые нагрузки и разгрузки не имеют каких-либо ступенек и перегибов. Это свидетельствует о том, что глубина зоны, в которой присутствует имплантированный гелий или же происходит плавление и кристаллизация, больше, чем максимальная глубина, на

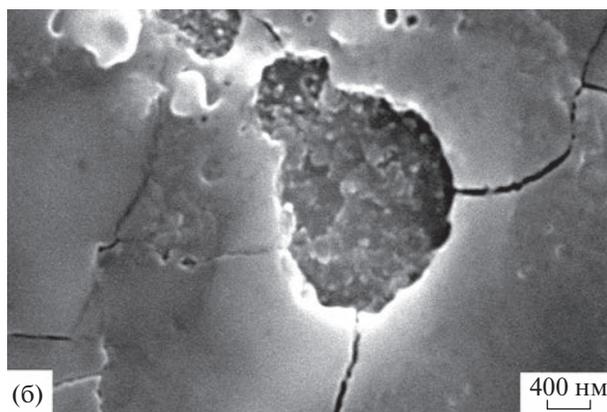
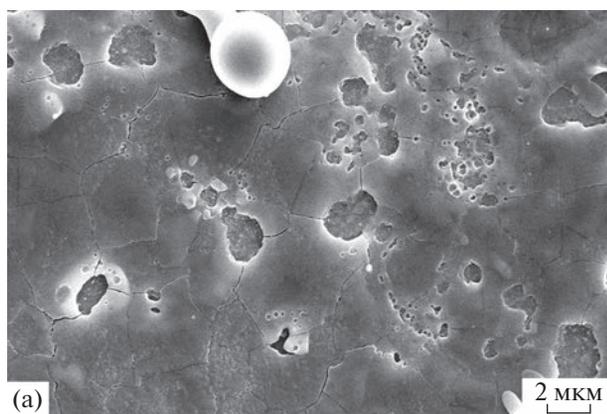


Рис. 6. Структура поверхности вблизи брестера с образовавшимися поверхностными трещинами.

которую погружается индентор (0.88–4.09 мкм в зависимости от режима обработки образца и нагрузки F при индентировании (табл. 1). Можно сказать, что наибольшее упрочнение ванадия наблюдается при внедрении гелия, а разупрочнение — после воздействия четырех импульсов лазера. В этом случае кривая индентирования близка к кривой исходного ванадия. Причиной может быть лазерная абляция поверхностного слоя, в котором содержится гелий, а также термический отжиг оставшихся дефектов.

Результаты измерения микротвердости образцов, выполненные двумя способами — по восста-

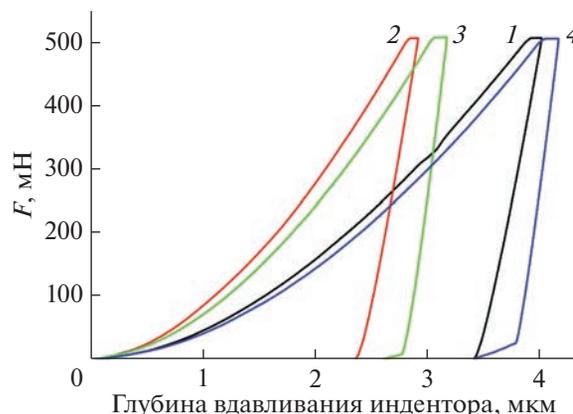


Рис. 7. Типичные кривые индентирования ванадия: 1 — исходный ванадий; 2 — после облучения ионами гелия; 3, 4 — после облучения ионами гелия и последующей обработки лазером одним и четырьмя импульсами соответственно, область внутри лунки.

новленному отпечатку (HV) и методом кинетического индентирования (HV^*), а также максимальная глубина погружения индентора в образец (h_{max} [мкм]) представлены в табл. 1 и на рис. 8. Стоит отметить, что исследовали микротвердость различных областей образцов в разных условиях облучения, в том числе непосредственно в области за брестером (рис. 4, 5, участки 1–3). Анализ данных табл. 1 и рис. 8 позволяет сделать следующие выводы.

Практически во всем диапазоне измерений значения микротвердости, определяемые по восстановленному отпечатку (HV), несколько ниже значений кинетической микротвердости (HV^*). Расхождение в результатах связаны со следующими причинами. Во-первых, при измерении кинетической твердости учитывают и пластическую, и упругую деформации, соотношение которых напрямую зависит от состояния материала и глубин индентирования. Так, упругая деформация вызывает уменьшение контактной глубины погружения индентора и, следовательно, уменьшение площади проекции области контакта индентора с образцом, которая используется при определении твердости индентирования: $H_{it} = F_{max}/A_p$, где

Таблица 1. Сводная таблица результатов по измерению микротвердости

Вид обработки	$F_{max} = 50$ мН			$F_{max} = 500$ мН		
	HV , МПа	HV^* , МПа	h_{max} , мкм	HV , МПа	HV^* , МПа	h_{max} , мкм
Исходный	1300	1700	1.16	1346	1509	4.01
He ⁺	2613	3177	0.88	2728	3013	2.90
He ⁺ + 1 импульс лазера	1841	2082	1,02	2095	2440	3.08
He ⁺ + 2 импульса лазера	1657	2010	1.06	1426	1562	3.89
He ⁺ + 4 импульса лазера	1234	1475	1.21	1288	1341	4.09
He ⁺ + лазер	2391–2776	3283–3882	0.82–0.86	2657–2871	2474–3121	2.87–3.22
Зона термического влияния						

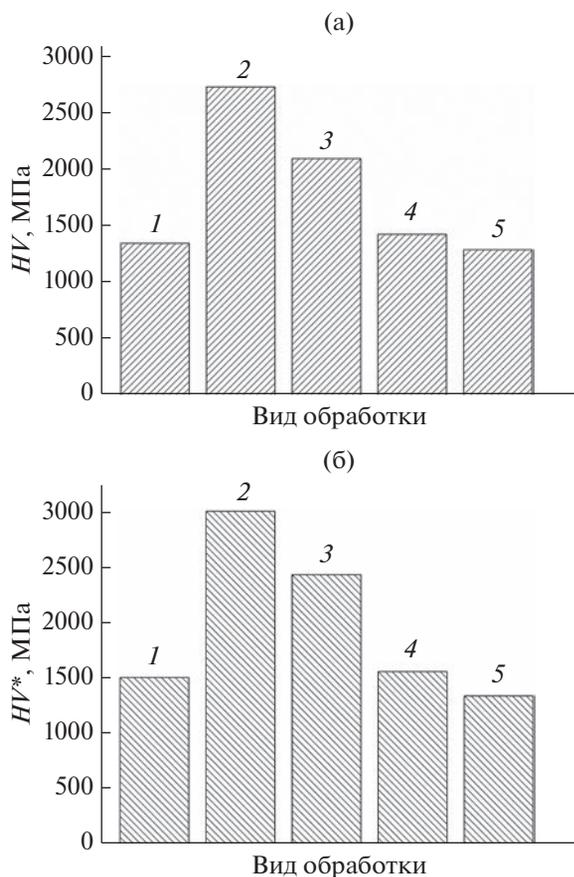


Рис. 8. Гистограммы микротвердости HV (а) и HV^* (б) поверхностных слоев ванадия после различных видов обработки: 1 – исходный образец; 2 – облученный ионами гелия; 3, 4, 5 – после облучения ионами гелия и последующей обработки лазером одним, двумя и четырьмя импульсами соответственно. Нагрузка на индентор $F = 50$ г.

F_{\max} – максимальная нагрузка при индентировании, а A_p – площадь проекции контактной области. Это может привести к завышенным значениям HV^* . Во-вторых, при инструментальном индентировании для определения микротвердости по Виккерсу используют корреляционные зависимости между значениями HV^* и H_{it} , которые также могут вносить вклад в расхождение результатов [10, 11].

После облучения ионами гелия значения как HV , так и HV^* облученной области выше, чем исходного образца. Таким образом, облучение ионами гелия вызывает упрочнение материала примерно в два раза (табл. 1). Аналогичный эффект упрочнения материала наблюдался и при облучении ванадия ионами аргона [17], а в [18] установлено, что причиной упрочнения являются радиационные дефекты. С увеличением количества импульсов микротвердость HV и HV^* в лунке снижается, и после четырех импульсов лазера ее уровень ниже, чем в исходном ванадии. Микро-

твердость непосредственно вокруг лунки (за брус-вером) увеличивается, т.е. материал закаливается, ее значения приближаются к значениям, наблюдаемым после облучения поверхности гелием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние мощного импульсного лазерного излучения, создаваемого в установке ГОС 1001 в режиме модулированной добротности (плотность мощности потока $q = 1.2 \times 10^{12}$ Вт/м², длительность импульса $\tau_0 = 50$ нс, число импульсов $N = 1-4$) в вакууме, на пористую поверхность образцов ванадия, сформированную после имплантации ионов гелия (энергия 30 кэВ, доза 2.0×10^{23} м⁻², плотность потока ионов 4.8×10^{18} м⁻² · с⁻¹, температура ~ 500 К).

Установлено, что в результате разрушения мишеней появляется лунка размером 1.7–1.8 мм, образованная расплавленным металлом, которая окружена брусвером, сформировавшимся при выбросе из нее жидкой фазы, за которым расположена зона термического влияния.

Воздействие мощных лазерных импульсов приводит к изменению морфологии поверхности материала в зоне термического влияния вследствие разрушения пузырей – блистеров, наполненных имплантированным гелием и газообразующими примесями (С, О, N), содержащимися в ванадии. Кроме того, в зоне выявляются трещины, вызванные напряжениями, возникающими в образце при кристаллизации расплавленного металла.

Исследовано изменение микротвердости (кинетической HV^* и по восстановленному отпечатку HV) поверхности ванадия при имплантации ионов гелия и последующем воздействии мощных лазерных импульсов. Показано, что облучение ионами гелия вызывает упрочнение ванадия примерно в два раза. Значения микротвердости, определяемые по восстановленному отпечатку (HV), несколько ниже значений кинетической микротвердости (HV^*). Причина расхождения связана со спецификой определения контактной глубины вдавливания индентора при определении HV^* , когда учитывают и пластическую, и упругую деформации, а также с усредненными корреляционными зависимостями между значениями твердости индентирования H_{it} и кинетической микротвердости HV^* . С увеличением количества лазерных импульсов от одного до четырех микротвердость HV^* и HV в лунке снижается, в то время как узкая область вокруг лунки (до ~ 20 мкм) закаливается, достигая микротвердости имплантированного гелием ванадия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по государственному заданию (грант № 075-00715-22-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусева М.И., Мартыненко Ю.В. // Успехи физических наук. 1981. Т. 135. Вып. 4. С. 671.
2. Бондаренко Г.Г. Радиационная физика, структура и прочность твердых тел: учебное пособие. М.: Лаборатория знаний, 2016. 462 с.
3. Боровицкая И.В., Коршунов С.Н., Мансурова А.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 5. С. 56.
4. Боровицкая И.В., Коршунов С.Н., Мансурова А.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 4. С. 25.
5. Гусев В.М., Бушаров Н.П., Нафтулин С.М., Пронищев А.М. // Приборы и техника эксперимента. 1969. Т. 4. С. 19.
6. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1: 2002). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. М.: Стандартиформ, 2013.
7. ГОСТ 8.904-2015 (ИСО 14577-2:2015) Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. М.: Стандартиформ, 2016.
8. ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения. М.: Стандартиформ, 2008.
9. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Изд-во стандартов, 1993. 36 с.
10. Боровицкая И.В., Пименов В.Н., Масляев С.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 1. С. 41. <https://doi.org/10.31857/S1028096022010150>
11. Воробьев Р.А., Литовченко В.Н., Дубинский В.Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. № 5. Т. 82. С. 55.
12. Морозов Е.В., Демин А.С., Пименов Е.Н. и др. // Физики и химия обработки материалов. 2017. № 4. С. 5.
13. Пименов В.Н., Боровицкая И.В., Демин А.С. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2021. № 6. С. 5.
14. Мартыненко Ю.В. Проблемы взаимодействия быстрых частиц с твердым телом, связанные с созданием термоядерных реакторов, Препринт ИАЭ–2815, 1977. 13 с.
15. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А. и др. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Круглый год, 2001. 528 с.
16. Скворцов А.М., Халецкий Р.А., Хуинь Конг Ту // Науч.-техн. вестн. информ. технологий, механики и оптики. 2013. № 1(83). С. 119.
17. Данелян Л.С., Коршунов С.Н., Мансурова А.Н. и др. // ВАНТ. Сер. Термояд. синтез. 2011. Т. 34. Вып. 2. С. 46.
18. Боровицкая И.В., Люблинский И.Е., Коршунов С.Н. и др. // ВАНТ. Сер. Термояд. синтез. 2015. Т. 38. Вып. 1. С. 15.

Changes in the Morphology and Strength Properties of the Vanadium Surface under the Influence of Helium Ions and Pulsed Laser Irradiation

I. V. Borovitskaya^{1, *}, S. N. Korshunov², A. N. Mansurova^{2, **}, G. G. Bondarenko³, A. I. Gaidar⁴, E. V. Matveev⁴, E. E. Kazilin¹

¹A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, Moscow, 119334 Russia

²National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

³National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

⁴Research Institute of Advanced Materials and Technology, Moscow, 115054 Russia

*e-mail: symp@imet.ac.ru

**e-mail: ang.2008@mail.ru

The effect of high-power pulsed laser irradiation generated in a GOS 1001 installation in the Q -switched mode (power density $q = 1.2 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$, pulse duration $\tau_0 = 50 \text{ ns}$, number of pulses $N = 1-4$) in vacuum on a porous structure of the vanadium sample surface is studied, as well as on its hardness determined in two ways based on the recovered print method and on the kinetic indentation method. The porous structure is formed during implantation of helium ions (energy 30 keV, dose $2.0 \times 10^{23} \text{ m}^{-2}$, ion flux density $4.8 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, temperature $\sim 500 \text{ K}$). It is shown that irradiation with helium ions causes vanadium hardening by about a factor of two, and the microhardness values determined by the recovered print method are slightly lower than the kinetic hardness values. It is found that in both cases, as a result of the target destruction under the laser radiation, a crater appears, surrounded by a breastwork, behind which there is a zone of thermal influence. Erosion is observed in this zone, caused by the destruction of the domes of bubbles-blisters filled with implanted helium and impurity atoms (C, O, N) present in the liquid metal. It is found that with an increase in the number of laser pulses, the microhardness in the crater decreases, while the narrow area around it hardens, and with further distance from the crater, the microhardness approaches values corresponding to that of vanadium implanted with helium ions.

Keywords: vanadium, surface topography, helium ions, pulsed laser irradiation, microhardness, nanohardness, scanning electron microscopy, indentation.

УДК 539.21:539.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ КРЕМНИЯ ИОНАМИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ С ЭНЕРГИЯМИ 2–8 кэВ

© 2023 г. К. П. Карасев^{а, *}, Д. А. Стрижкин^б, А. И. Титов^б, П. А. Карасев^{б, **}

^аАкадемический университет им. Ж.И. Алферова, Санкт-Петербург, 195251 Россия

^бПолитехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: kir.karasyov2017@yandex.ru

**e-mail: platon.karaseov@spbstu.ru

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Методом молекулярно-динамического моделирования с помощью кода LAMMPS проведено исследование процессов, происходящих при падении молекулярных ионов C₆₀ с энергиями от 2 до 8 кэВ на поверхность Si(100) при температурах от 0 до 700 К. Используются потенциалы взаимодействия Tersoff-ZBL и Airebo, а также учтены потери энергии быстрых частиц на электронные процессы. Показано, что температура мишени не влияет на развитие каскада смещений, но оказывает влияние на ход процесса его термализации и формирование кратера на поверхности. С ростом энергии растет глубина проникновения углерода в мишень, величина формируемого кратера и размер бруствера вокруг него. Повышение температуры до 700 К приводит к заметно более эффективному формированию кратера и увеличению размера бруствера, по сравнению с обнаруженными при 0 и 300 К. Предложен механизм этого явления.

Ключевые слова: фуллерен, моделирование методом молекулярной динамики, ионная бомбардировка, радиационные дефекты, поверхностные явления, кремний, температура.

DOI: 10.31857/S1028096023010107, **EDN:** BLCQCB

ВВЕДЕНИЕ

С начала XX века научное сообщество изучает различные типы структур, формируемых атомами углерода. Наиболее известны из них алмаз (чрезвычайно тверд, но слабо электропроводен) и графит (мягкий, электропроводящий). Однако, кроме них, во второй половине XX века было открыто множество других аллотропных форм (описание которых можно найти в обзоре [1]), в частности, молекулы фуллерена C₆₀ [2] и аморфный алмазоподобный углерод [3], который содержит, как характерные для алмаза тетраэдрические sp³-связи, так и собственные графиту sp²-связи. Изменение относительных концентраций этих связей позволяет управлять свойствами материала, в частности, его твердостью и электропроводностью. Одним из возможных способов получения углеродных покрытий является бомбардировка поверхности образца ускоренными ионами C₆₀⁺ [4]. Таким путем на различных поверхностях удается получать покрытия из алмазоподобного углерода, обладающие рядом полезных свойств: низким коэффициентом трения, биологической

совместимостью и многими другими [5, 6]. В этих работах показано, что параметры осаждения, такие как энергия ионов C₆₀, плотность ионного тока и температура мишени, имеют определяющее влияние на свойства получаемого покрытия. В то же время установлена только часть физических механизмов, определяющих формирование внутренней структуры этих покрытий.

Явления, происходящие на поверхности мишени при торможении ускоренных кластерных ионов, представляют большой интерес, как с практической, так и с фундаментальной точки зрения. Ранее надежно установлено [7], что при попадании ускоренного иона в твердую мишень происходит передача его энергии в ходе столкновений с электронами и атомами мишени, в результате чего на поверхности формируется каскад смещений. Затем часть этих дефектов рекомбинирует (этот процесс называется динамическим отжигом), а часть формирует различные комплексы, появление которых и приводит к изменению свойств мишени. Время, в течение которого образуется максимальное количество точечных дефектов (максимальное развитие каскада сме-

шений), составляет около 0.5 пс. Традиционными экспериментальными методами исследовать происходящие при развитии каскада смещений и термализации процессы невозможно, поскольку не существует приборов с достаточным временным и пространственным разрешением. Вот почему важную роль в настоящее время играют методы компьютерного моделирования, в частности, молекулярной динамики (МД).

Данный метод широко используют при исследовании ионной бомбардировки различных мишеней. Ранее методом МД-моделирования было установлено, что при падении молекулы C_{60} с энергией 15 кэВ на монокристалл Ag(111) при температуре 0 К на поверхности образуется полусферический кратер с бруствером вокруг него, а также распыляются одиночные атомы и кластеры серебра и углерода [8]. Также исследовали взаимодействие иона C_{60} с мишенями, составленными из длинных полимерных молекул, для дальнейшего анализа матрично-активированной лазерной ионизацией. Мишени распыляли фуллеренами с энергией 5 кэВ. Часть смещенных полимерных цепей десорбировалась обратно пропорционально их длине, а остальные формировали бруствер кратера [9].

Моделирование падения ионов C_{60} на монокристалл кремния при 0 К, проведенное в [10], показало, что количество атомов, распыленных с поверхности, растет с увеличением начальной энергии фуллерена от 1 до 20 кэВ, а атомы углерода проникают в кристалл и распределяются внутри практически не распыляясь. В этом случае может происходить образование прочных ковалентных связей между атомами С и Si, в результате чего почти все атомы углерода остаются внедренными в поверхность после бомбардировки [11, 12]. В результате МД-симуляции последовательных падений нескольких молекул фуллерена на поверхность кремния установлены рост шероховатости мишени [12] и возможность формирования карбида кремния SiC [10]. Как видно, в большинстве опубликованных работ в основном анализировали распыление мишени с целью оптимизации использования ионов C_{60} во вторичной ионной масс-спектрометрии. Влияние температуры мишени при этом практически не рассматривали. В то же время экспериментально показано, что при бомбардировке кремния температура оказывает влияние на происходящие процессы [13, 14]. Например, при облучении поверхности кремния ионами C_{60} с энергией 5 кэВ формируется углеродная пленка при температурах в диапазоне от комнатной до 400°C, а при облучении ионами с энергией 8 кэВ при низких (до 200°C) температурах превалирует распыление, меняющееся на осаждение углеродного покрытия при 300 и 400°C. Структура покрытия из алмазоподобного

углерода также зависит от температуры подложки [4, 13–15]. Целью настоящей работы является изучение поверхностных эффектов, возникающих при облучении ионами C_{60} с энергиями от 2 до 8 кэВ поверхности Si(100) при температурах от 0 до 700 К, и анализ происходящих процессов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для исследования поверхностных явлений при падении ускоренного иона C_{60} на подложку был использован метод МД-моделирования. Вычисления проводили с использованием программы LAMMPS [16], разработанной для проведения МД-симуляций. Межатомные взаимодействия для пар атомов (C–C) определяли потенциалом AIREBO [17], поскольку он хорошо описывает свойства углеродных структур, например, фуллеренов. Для оставшихся пар (C–Si, Si–Si) был использован потенциал Терсоффа (Terstoff) [18] в комбинации с потенциалом Зиглера–Бирзака–Литтмарка (ZBL) [19] при высоких энергиях частиц. Потенциал Терсоффа позволяет описать столкновения частиц с энергией меньше 1 эВ, Зиглера–Бирзака–Литтмарка – с энергией больше 1 эВ. Исходная мишень – монокристалл кремния размером $24 \times 24 \times 31$ элементарных ячеек, ориентированный плоскостью (100) к источнику бомбардирующих частиц – была составлена из 144000 атомов. К боковым сторонам расчетной ячейки моделирования применяли периодические граничные условия Борна–Кормана. Положение нижних 3 слоев атомов кремния было зафиксировано чтобы избежать возможного дрейфа мишени в процессе моделирования. Для диссипации лишней энергии в системе использовали “ванну” – термостат Берендсена [20], составленную из граничных слоев кремния шириной в 1 элементарную ячейку. Над открытой поверхностью Si на некоторой высоте размещали молекулу фуллерена. В начальный момент времени всем ее атомам была придана одинаковая скорость, направленная в сторону поверхности Si(100) по нормали. Начальная энергия молекулы фуллерена изменялась от 2 до 8 кэВ, температура – 0–700 К. Рассматривали взаимодействие в течение первых 5 пс, после чего атомы углерода удаляли, структуру кремния восстанавливали, новую молекулу фуллерена смещали параллельно поверхности на некоторое случайное расстояние в пределах 2×2 центральных ячеек и расчет повторяли. Для уменьшения статистического разброса для каждого значения энергии иона C_{60} и температуры мишени исследовали 25 независимых случаев.

Для получения модели кристалла кремния с температурой 300 и 700 К пробовали задать атомам кристаллической решетки скорости так,

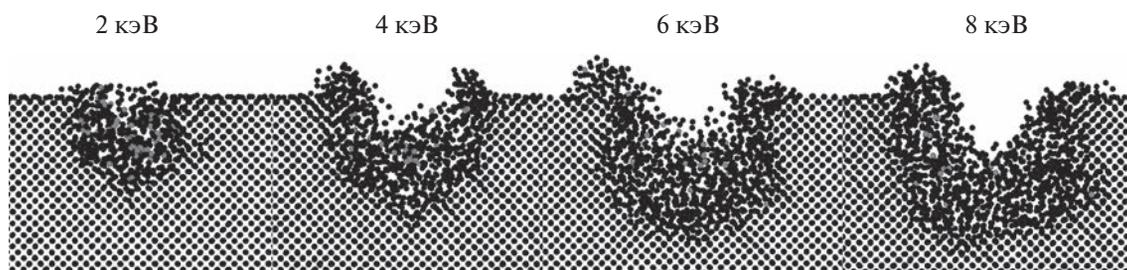


Рис. 1. Поперечный срез кристалла кремния толщиной 10 \AA после падения на его поверхность молекулы C_{60} с различными энергиями. Атомы Si изображены черным, атомы С – серым.

чтобы их суммарная кинетическая энергия соответствовала требуемой температуре. Но в этом случае при термализации модели возникли колебания поверхности с амплитудой более 1 \AA . Для устранения этой проблемы применяли медленный (длительностью до 1 нс) нагрев кристалла размером $8 \times 8 \times 16$ ячеек от 0 К до требуемой температуры. Для создания модели кристалла больших размеров полученную структуру размножали повторением в пространстве. В результате подобных манипуляций нам удалось получить кристалл размером $24 \times 24 \times 31$ элементарных ячеек с амплитудой колебаний поверхности не более 0.12 \AA . Выбранное пороговое значение амплитуды колебаний поверхности сравнимо с величиной амплитуды собственных тепловых колебаний отдельных атомов кремния в структуре. Подробнее о данном способе получения нагретого кристалла будет рассказано в отдельной публикации.

Анализ дефектов в кристалле проводили методом Вороного–Дирихле [21]. Для этого в начальный момент времени строили ячейки Вигнера–Зейтца по всему объему кристалла. С их помощью далее оценивали количество точечных дефектов, возникающих при бомбардировке. Каждую ячейку анализировали на количество содержащихся в ней атомов кремния. Если в ячейке атомы отсутствовали, она была идентифицирована как вакансия, если же в ячейке было больше одного атома – как междоузельный атом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате моделирования установлено, что во всем диапазоне энергий от 2 до 8 кэВ при падении молекулы C_{60} на поверхность мишени Si(100) исходная структура фуллерена полностью разрушается. Атомы углерода частично проникают вглубь мишени, а частично отражаются и улетают в обратном направлении. Атомы кремния смещаются из равновесных положений, и кристаллическая структура частично разрушается. На рис. 1 показаны заключительные кадры моделирования, демонстрирующие состояние поперечного среза мишени толщиной 10 \AA после попадания

ионов C_{60} с разными исходными энергиями в мишень. Видно, что на поверхности кристалла образуется кратер, размеры которого растут с увеличением начальной энергии фуллерена. По краю кратера формируется бруствер, состоящий из атомов кремния и углерода. Размеры области, разрушенной при торможении иона C_{60} , также растут с ростом энергии.

На рис. 2 показаны зависимости от времени полного количества вакансий в мишенях при разных температурах, усредненные по 25 случаям облучения ионами фуллерена с энергией 2 кэВ. Подобные зависимости получены и для всех остальных энергий бомбардирующих ионов. Из рис. 2 видно, что сначала, когда атомы углерода начинают проникать в мишень, количество смещенных атомов кремния растет и достигает максимума, а затем уменьшается и выходит на некоторое установившееся значение. Одновременно с уменьшением количества дефектов наблюдается термализация возмущенной области кристалла с уходом тепла в объем. Максимальное количество вакансий (максимальное развитие каскада смещений) достигается через ~ 0.5 пс после касания фуллереном поверхности мишени. Приблизительно такое же время развития каскада было установлено при торможении молекулы PF_4 в кристаллическом GaN [22]. Из рис. 2 видно, что количество дефектов в момент максимального развития каскада от температуры практически не зависит, а количество вакансий, “выживших” после термализации каскада, несколько увеличивается с ростом температуры. Расчеты, проведенные при более высоких энергиях фуллерена, показали, что максимальное количество вакансий не зависит от температуры мишени во всех исследованных случаях; как максимальное, так и финальное количество вакансий растет с увеличением энергии.

На рис. 3 приведены зависимости доли “выживших” после термализации каскада вакансий от энергии молекулы C_{60} при разных значениях температуры мишени. С ростом энергии фуллерена финальное и максимальное значения вакансий отличаются все больше, то есть эффективность динамического отжига несколько возраста-

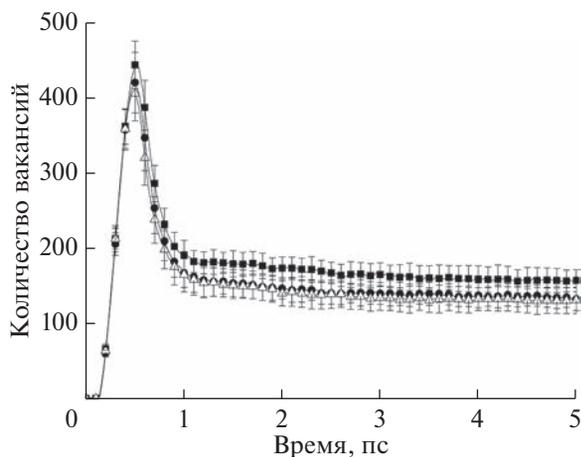


Рис. 2. Количество вакансий в мишени в зависимости от времени при энергии фуллерена 2 кэВ, при температурах 0 (треугольник); 300 (круг); 700 К (квадрат). Для наглядности на графике показана только одна из каждых пяти полученных точек.

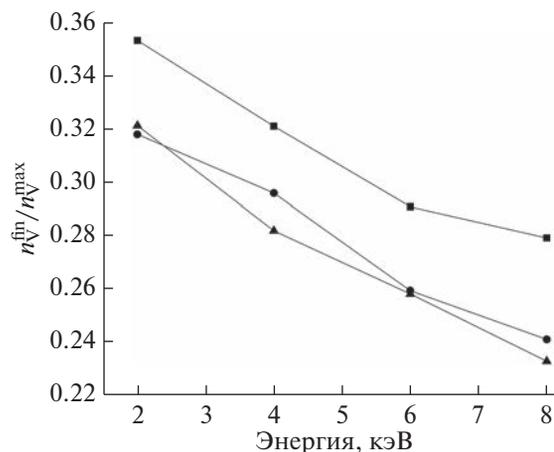


Рис. 3 Доля созданных при развитии каскада вакансий n_V^{fin} / n_V^{max} , которые “выжили” к моменту окончания расчета n_V^{fin} при температурах мишени 0 (треугольник); 300 (круг); 700 К (квадрат).

ет. Это можно объяснить тем, что с повышением энергии иона область кристалла в области падения иона нагревается до несколько более высокой температуры и за время ее термализации больше атомов кремния успевают занять регулярные позиции в решетке. Кроме того, из рис. 3 видно, что изменение температуры мишени от 0 до 300 К не влияет на процесс рекомбинации вакансий, а с увеличением температуры от 300 до 700 К доля “выживших” после термализации вакансий заметно вырастает. Для того, чтобы объяснить этот факт, необходимо принять во внимание, показанное на рис. 1 формирование кратера и появление бруствера вокруг него. Рассмотрение визуализаций процесса торможения фуллерена показывает, что на начальном этапе под коллективным действием атомов еще не разрушенной молекулы фуллерена атомы кремния смещаются из своих положений равновесия в элементарной ячейке в междоузельные позиции. Молекула C_{60} раздвигает атомы кремния под собой и происходит локальное увеличение плотности мишени вокруг места падения. Температура в этой области существенно вырастает. Затем сжатая область начинает частично восстанавливаться и частицы получают импульс в направлениях от поверхности мишени. Далее некоторые атомы улетают в пространство, а часть из двигавшихся из глубины к поверхности атомов, которым не хватило энергии для отрыва от поверхности, формируют бруствер.

Для анализа его параметров вычисляли количество атомов обоих типов (C и Si), находящихся выше 0.4 \AA над поверхностью. Граничная высота выбрана так, чтобы на количество атомов не влияли тепловые колебания атомов поверхности. Рис. 4 показывает, что с увеличением энергии

фуллерена количество атомов в бруствере растет. Изменение температуры мишени от 0 до 300 К почти не изменяет его размеров. При росте температуры до 700 К количество атомов увеличивается, причем тем больше, чем выше энергия молекулы C_{60} . Таким образом, увеличение доли сохранившихся после термализации вакансий связано с увеличением эффективности формирования бруствера при 700 К, которое вызвано тем, что начинает играть роль локальное повышение температуры в рассматриваемой области мишени, уже имеющей достаточно высокую температуру. Оно приводит к более эффективному перемещению атомов из перегретой области, сформированной в процессе торможения фуллерена. Размеры кратера становится больше при 700 К, что проявляется при анализе количества вакансий методом Вороного–Дирихле. Этот метод не разделяет индивидуальные вакансии в пределах кратера. Соответственно и рассчитываемое с его помощью количество “выживших” после термализации дефектов становится больше.

Помимо атомов мишени, большой интерес представляет и распределение атомов углерода. Из рис. 1 видно, что углерод проникает в мишень и распределяется внутри кристалла до некоторой глубины. Распределение конечных положений атомов углерода показано на рис. 5. Отрицательные значения глубины соответствуют атомам, находящимся в бруствере. Температура кристалла практически не влияет на проникновение атомов углерода вглубь мишени (эти зависимости не приведены). Средняя глубина проникновения атомов углерода в мишень увеличивается с ростом начальной энергии фуллерена, как $E^{1/3}$. Сходная зависимость была получена ранее [23]

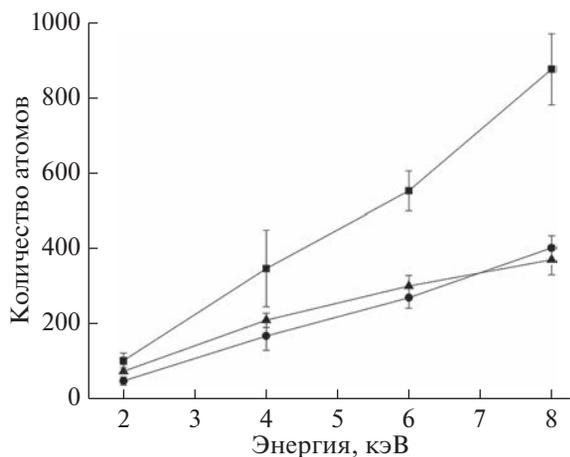


Рис. 4. Количество атомов выше уровня 0.4 \AA над поверхностью кристалла при температурах 0 (треугольник); 300 (круг); 700 К (квадрат).

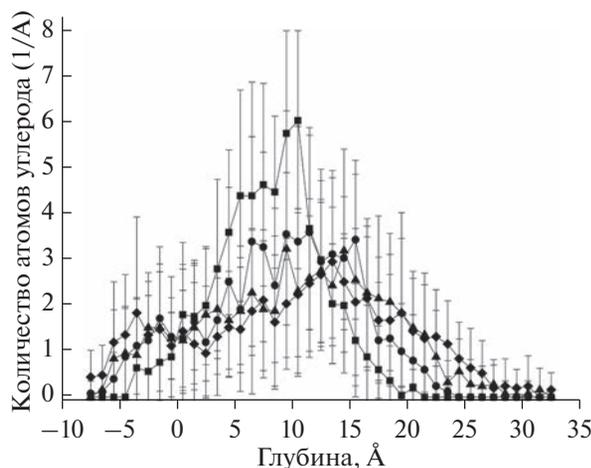


Рис. 5. Усредненное по 25 случаям моделирования количество атомов углерода, приходящееся на параллельный поверхности мишени слой толщиной 1 \AA , в зависимости от глубины расположения слоя. Расчеты проведены при температуре мишени 700 К, при начальной энергии фуллера 2 (квадрат); 4 (круг); 6 (треугольник); 8 кэВ (ромб).

для проникновения атомов молекулы фуллера в кремний в рассматриваемом диапазоне энергий. Форма распределения атомов углерода по глубине зависит от начальной энергии фуллера. Можно увидеть, что при энергии фуллера 2 кэВ распределение имеет четко выраженный максимум на глубине $\sim 10 \text{ \AA}$. Максимальная глубина проникновения не превышает 25 \AA . С увеличением энергии фуллера форма распределения сглаживается, а глубина проникновения атомов углерода, как и следовало ожидать, становится больше (до 33 \AA при 8 кэВ). Кроме того, можно заметить, что распределение углерода при энер-

гии фуллера 6 и 8 кэВ становится бимодальным. Формируется второй пик над поверхностью мишени, то есть, атомы углерода все более эффективно начинают участвовать в формировании бруствера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено МД-моделирование результатов облучения поверхности Si(100) при температурах от 0 до 700 К ионами фуллера C_{60} с начальной энергией 2–8 кэВ. Проанализированы такие характеристики процессов при развитии и термализации каскадов смещений, как образование вакансий и их рекомбинация, распределение атомов углерода по глубине, формирование бруствера кратера. Обнаружено, что количество вакансий в момент максимального развития каскада смещений практически не зависит от температуры и растет с увеличением энергии бомбардирующих ионов C_{60} . С ростом температуры мишени растет рассчитанное конечное количество вакансий за счет более эффективного формирования кратера и увеличения количества атомов в бруствере кратера. Это явление может быть объяснено возможным влиянием локального повышения температуры мишени, приводящим к более эффективному перемещению атомов из перегретой области, сформированной в процессе торможения фуллера.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена при поддержке РФФ, грант 22-19-00166.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Terrones M., Park C.R., Mukherjee R., Monthieux M., Koratkar N., Kim Y.S., Hurt R., Frackowiak E., Enoki T., Chen Y., Chen Y., Bianco A. // Carbon Science in 2016: Status, Challenges and Perspectives Carbon. 2016. V. 98. P. 708. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.060>
2. Бочвар Д.А., Гальперн Э.Г. // Доклады Академии Наук СССР. 1973. Т. 209. С. 610.
3. Robertson J. // Mater. Sci. Eng. Res. 2002. V. 37. P. 129. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
4. Khadem M., Pukha V.E., Penkov O.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 424. P. 127670. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127670>
5. Pukha V.E., Pugachov A.T., Churakova N.P., Zubarev E.N., Vinogradov V.E., Nam S.C. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 12. № 6. P. 4762. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4925>
6. Penkov O.V., Pukha V.E., Starikova S.L., Khadem M., Starikov V.V., Maleev M.V., Kim D.E. // Biomaterials.

2016. V. 102. P. 130.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.06.029>
7. *Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И.* Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высшая школа, 1984. 135 с.
 8. *Postawa Z., Czerwinski B., Szewczyk M., Smiley E.J., Winograd N., Garrison B.J.* // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 4402.
<https://doi.org/10.1021/ac034387a>
 9. *Delcorte A., Garrison B.J.* // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 15312.
<https://doi.org/10.1021/jp074536j>
 10. *Krantzman K.D., Kingsbury D.B., Garrison B.J.* // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. P. 6463.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.276>
 11. *Krantzman K.D., Garrison B.J.* // *Surf. Interface Anal.* 2011. V. 43. P. 123.
<https://doi.org/10.1002/sia.3438>
 12. *Krantzman K.D., Wucher A.* // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 12. P. 5480.
<https://doi.org/10.1021/jp906050f>
 13. *Малеев М.В., Зубарев Е.Н., Пуха В.Е., Дроздов А.Н., Вус А.С., Девизенко А.Ю.* // *ФИП.* 2015. Т. 13. С. 91.
<https://doi.org/10.15407/mfint.37.06.0775>
 14. *Pukha V., Popova J., Khadem M., Dae-Eun Kim, Khodos I., Shakhmin A., Mishin M., Krainov K., Titov A., Karaseov P.* // Formation of Functional Conductive Carbon Coating on Si by C₆₀ Ion Beam. In: International Youth Conference on Electronics, Telecommunications and Information Technologies. Springer Proceedings in Physics. 2020. V. 255 / Ed. Velichko E. et al., Springer, Cham.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-58868-7_15
 15. *Pukha V., Belmesov A., Glukhov A., Khodos I., Khadem M., Kim D.-E., Krainov K., Shakhmin A., Karaseov P.* // Features of the Conductive Carbon Coatings Formation on Titanium Electrodes Using C₆₀ Ion Beams. In: International Youth Conference on Electronics, Telecommunications and Information Technologies. Springer Proceedings in Physics. 2022. V. 268 / Ed. Velichko E., Kapralova V., Karaseov P., et al., Springer, Cham.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-81119-8_41
 16. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R. et al.* // *Comp. Phys. Comm.* 2022. V. 271. P. 10817.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
 17. *Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A.* // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 6472.
<https://doi.org/10.1063/1.481208>
 18. *Tersoff J.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 6991.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6991>
 19. *Ziegler J.F., Biersack J.P.* // The Stopping and Range of Ions in Matter. In: Treatise on Heavy-Ion Science / Ed. Bromley D.A. Springer, Boston, MA, 1985
 20. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684.
<https://doi.org/10.1063/1.448118>
 21. *Aurenhammer F.* // *ACM Computing Surveys.* 1991. V. 23. № 3. P. 345.
<https://doi.org/10.1145/116873.116880>
 22. *Ullah M.W., Kuronen A., Nordlund K., Djurabekova F., Karaseov P.A., Titov A.I.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 043517.
<https://doi.org/10.1063/1.4747917>
 23. *Aoki T.* // *J. Comput. Electron.* 2014. V. 13. P. 108.
<https://doi.org/10.1007/s10825-013-0504-5>

Molecular Dynamic Simulation of Silicon Irradiation with 2–8 keV Buckminsterfullerene C₆₀ Ions

K. P. Karasev^{1, *}, D. A. Strizhkin², A. I. Titov², P. A. Karaseov^{2, **}

¹Academic university named after Alferov, Saint-Petersburg, 195251 Russia

²Polytechnic university named after Peter the Great, Saint-Petersburg, 195251 Russia

*e-mail: kir.karasyov2017@yandex.ru

**e-mail: platon.karaseov@spbstu.ru

The processes taking place on the (100)Si surface irradiated by 2–8 keV buckminsterfullerene C₆₀ ions at temperatures ranging from 0 to 700 K are examined using molecular dynamics computer simulations. Tersoff-ZBL and Airebo potentials are used to describe pairwise interactions, inelastic energy loss is taken into account for fast atoms. The results show that crystal temperature has no influence on the collision cascade development, but affect its thermalisation and crater formation on the surface. With the C₆₀ ion energy increase, carbon atoms penetrate deeper into the target, both crater volume and size of the rim around it enlarges. Temperature increase to 700 K leads to more effective crater and rim formation comparing to 0 and 300 K cases. We propose possible explanation of the revealed phenomenon.

Keywords: Buckminsterfullerene, MD simulations, ion bombardment, radiation damage, surface effects, silicon, temperature.

УДК 537.534

ТРЕХМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА АТОМНОЙ ЧАСТИЦЫ С СОДЕРЖАЩЕЙ ДЕФЕКТЫ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2023 г. Н. Е. Климов^а, И. К. Гайнуллин^а, *

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119992 Россия

*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Изучен электронный обмен атомной частицы (заряженного иона или нейтрального атома) с металлической поверхностью, содержащей дефект в виде атомной ступени. Инструментом исследования является трехмерное компьютерное моделирование. Рассмотрена модельная статическая задача, когда частица закреплена над поверхностью. Получены расчетные данные о зависимости основных параметров перезарядки – энергетического положения и ширины уровня частицы (определяет эффективность электронного обмена) – от расстояния до поверхности и латерального положения частицы.

Ключевые слова: взаимодействие ионов с поверхностью, электронный обмен, компьютерное моделирование, трехмерные расчеты, атомная структура.

DOI: 10.31857/S1028096023010120, **EDN:** BLGDKP

ВВЕДЕНИЕ

Изучение электронного обмена при взаимодействии атомных частиц (заряженных ионов или нейтральных атомов) с поверхностью твердого тела представляет, как фундаментальный, так и прикладной интерес в решении определенного спектра задач физики и химии. Для фундаментальной науки электронный обмен интересен при изучении таких процессов, как распыление, рассеяние, адсорбция и диссоциация молекул [1, 2]. С практической точки зрения важно правильно учитывать влияние электронного обмена при напылении тонких пленок, реактивном ионном травлении, катализе, в некоторых экспериментах по модификации и анализу поверхности [3–7]. Ввиду того, что в большинстве экспериментальных методик регистрируют пространственные и энергетические спектры заряженных частиц, зарядовый обмен является одним из важнейших факторов для количественной диагностики элементного состава и структуры твердых тел с помощью ионных пучков в условиях сверхвысокого вакуума [8]. Так, например, электронный обмен является важным фактором при диагностике состава поверхности методом рассеяния медленных ионов [9]. Поскольку этот метод обладает наилучшей поверхностной чувствительностью, с его помощью возможно наиболее эффективное изучение верхнего слоя поверхности. В условиях

проведения экспериментов важнейшими характеристиками, определяющими спектры ионов, являются вероятность нейтрализации и сечение рассеяния или распыления, ведь в большинстве экспериментальных установок регистрируют положительно заряженные ионы. При неправильном расчете данных характеристик анализ спектров рассеянных ионов будет давать неточный состав поверхности.

Существующие расчетно-теоретические модели достаточно хорошо описывают электронный обмен с однородными поверхностями, т.е. атомарно гладкими поверхностями чистых веществ или соединений без реконструкции поверхностного слоя, дефектов или адсорбатов [8, 10–13]. Однако существенный интерес представляет изучение именно реконструированных поверхностей и поверхностей с дефектами и адсорбатами. В настоящей работе изучен электронный обмен атомной частицы с металлической поверхностью, содержащей дефект в виде атомной ступени. Поскольку электронный обмен существенно зависит от структуры и электронных свойств поверхности, важно изучить процесс электронного обмена с поверхностями, содержащими дефекты. Первостепенной задачей является выделение тех характеристик, от которых зависит вероятность электронного перехода, т.е. получение расчетных данных о зависимости основных параметров пе-

резарядки — энергетического положения и ширины уровня частицы — от расстояния до поверхности и латерального положения частицы.

На современном этапе изучения взаимодействия атомных частиц с поверхностью твердого тела уже были рассчитаны аналитические потенциалы взаимодействия, траектории, а также сечения рассеяния ионов, но электронный обмен изучен в меньшей степени. Следует отметить, что экспериментальных данных об электронном обмене ионных пучков с поверхностями, содержащими атомные ступени, найти не удалось. Судя по всему, это обусловлено сложностью постановки таких экспериментов, так как минимальная ширина и точность позиционирования первичного пучка составляют порядка 1 мкм, вследствие чего невозможно направить ион точно на дефект или определить траекторию рассеянной атомной частицы относительно поверхностного дефекта. На сегодняшний день эксперименты по рассеянию ионов на металлических поверхностях показывают, что резонансный электронный обмен между частицей и поверхностью является доминирующим процессом, определяющим время жизни иона [3]. Несмотря на то, что разработано огромное количество различных теоретических моделей для расчета энергетического положения и ширины энергетического уровня частицы, в большинстве теоретических исследований игнорируют эффекты, связанные с латеральным изгибом поверхностного потенциала. В то же время расчеты показывают, что вблизи негладкой поверхности скорость туннелирования электронов изменяется: она может как увеличиваться, так и уменьшаться [14].

При экспериментальном исследовании электронного обмена не менее важно правильно подобрать падающие ионы: нужен такой сорт частиц, энергетический уровень которых находится выше или ниже уровня Ферми металла, в противном случае вероятность резонансной нейтрализации составит почти 100%, и такой эксперимент будет малоинформативным [15]. Именно поэтому при изучении электронного обмена используют только ионы инертных газов и щелочных металлов. Таким образом, для получения сигнала рассеянных ионов хорошо подходит использование следующих ионов в качестве взаимодействующих с поверхностью: O^- , S^- , F^- , H^- , в то время как вероятность нейтрализации, например, иона H^+ , близка к 100%, что не годится для изучения электронного обмена. В работе проведены расчеты с ионом H^- , выбор на который пал в том числе по причине того, что распад H^- является стандартной задачей при изучении электронного обмена.

В классической постановке задача электронного обмена описывается многоэлектронным уравнением Шредингера. Моделирование такой

задачи очень ресурсоемко [8]. Именно поэтому необходимо использовать ряд приближений, важнейшим из которых является приближение Борна—Оппенгеймера. Второе важное приближение — приближение замороженного ядра и одного туннелирующего электрона, т.е. рассматривается водородоподобный атом, состоящий из одного электрона, участвующего в зарядовом обмене, и экранируемого атомного ядра [3]. Данный подход может быть применен и к отрицательному иону водорода H^- , используемому в работе, в котором оба электрона находятся на одном энергетическом уровне [16].

Рассматривая электронный переход при помощи теории возмущений, можно достаточно точно рассчитать процесс электронного обмена, используя гамильтониан Андерсона—Ньюнса [3]. Однако для расчета матричных элементов необходимо использовать адиабатическое приближение. Адиабатическое приближение и описание электронного обмена при помощи гамильтониана Андерсона—Ньюнса дают экспериментально подтвержденный результат только в том случае, если нормальные скорости ионов малы, а металл может быть описан с помощью модели свободных электронов. Однако если поверхность металла имеет адсорбаты или дефекты, неадиабатические эффекты могут оказать сильное влияние на процесс зарядового обмена. Альтернативой расчета гамильтониана Андерсона—Ньюнса является метод распространения волновых пакетов [17]. Этот метод дает более точное описание процесса зарядового обмена при наличии дефектов и адсорбатов, так как не предполагает использования адиабатического приближения. Для удобства в работе использована атомная система единиц, в которой $m_e = e = \hbar = 1$.

ПОСТАНОВКА И МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

На рис. 1 представлена модельная система исследуемой задачи: она представляет собой ион H^- над поверхностью металла $Al(001)$, имеющей дефект в виде атомной ступени. Рассматривается статический случай, когда ион H^- фиксирован над поверхностью. Атомная ступень высотой 7 ат. ед. расположена вдоль оси Y , координата $X=0$. Для отрицательных значений X граница поверхности соответствует $Z=7$ ат. ед., для положительных $Z=0$ ат. ед.

Для описания атомной ступени вдоль оси Y границу раздела металл—вакуум по оси Z задавали следующим образом:

$$z_{\text{surf}}(x) = \frac{H}{1 + \exp(0.1(x - x_s))}, \quad (1)$$

где $H = 7$ ат. ед. – высота атомной ступени, $x_s = 0$ – координата атомной ступени по оси X .

Для решения данной задачи использована трехмерная реализация метода распространения волновых пакетов [18–21]. В рамках данного метода потенциал, который определяет движение электрона, распадается на сумму потенциала поверхности и частицы. Волновую функцию активного электрона находят путем решения нестационарного уравнения Шредингера, которое, как следствие, записывается в следующем виде:

$$i \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\Delta}{2} + U(r, t) \right) \psi(r, t), \quad (2)$$

$$\psi(r, 0) = \psi_0(r), \quad (3)$$

где $U(r) = V_{\text{ion}}(r) + V_{\text{surf}}(r)$ – потенциал, воздействующий на активный электрон, $V_{e-\text{ion}}(r)$ описывает взаимодействие между электроном и налетающей частицей, $V_{e-\text{surf}}(r)$ – взаимодействие электрона с поверхностью металла. Для построения трехмерного потенциала поверхности, содержащей атомную ступень, использован аналитический потенциал Дженнинга, в котором положение границы раздела металл–вакуум варьировалось для описания атомной ступени [22].

Потенциал Дженнинга представляет собой потенциальную яму с плоским дном внутри металла и потенциальный барьер, учитывающий взаимодействие электрона с зарядом изображения в области вакуума. Он зависит только от расстояния до поверхности:

$$V_J(z, x) = \begin{cases} \frac{1 - \exp(\lambda(z - z_{\text{surf}}(x)))}{4(z - z_{\text{surf}}(x))}, & z - z_{\text{surf}}(x) < 0 \\ \frac{-U_0}{1 + A \exp(-B(z - z_{\text{surf}}(x)))}, & z - z_{\text{surf}}(x) > 0, \end{cases} \quad (4)$$

где $z_{\text{surf}}(x)$ – граница раздела металл–вакуум, определяемая формулой (1).

Для вычисления вероятности нахождения в ионе электрона в основном состоянии необходимо возвести в квадрат модуль автокорреляционной функции системы. Ее можно найти, численно решив нестационарное уравнение Шредингера и спроецировав найденную волновую функцию на основное состояние электрона в атоме [23, 24]. Таким образом, получаем следующую цепочку действий для вычисления заселенности иона:

$$A(t) = \langle \psi_0(r) | \psi(r, t) \rangle, \quad (5)$$

$$P(t) = |A(t)|^2. \quad (6)$$

Ширину энергетического уровня иона $\Gamma(Z)$, характеризующую скорость резонансного элек-

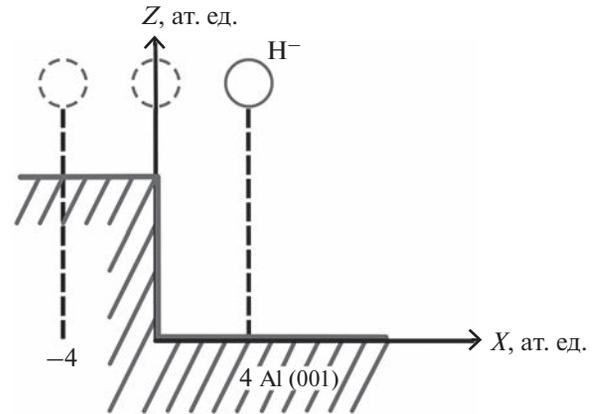


Рис. 1. Иллюстрация задачи резонансного электронного обмена между атомом и поверхностью металла, имеющей дефект.

тронного обмена, можно вычислить следующим образом:

$$P(t) = \exp(-\Gamma t). \quad (7)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общие закономерности электронного обмена с поверхностями, содержащими дефекты

В ходе рассмотрения модельной статической задачи, когда ион H^- фиксирован над поверхностью Al(001), варьировалось его латеральное положение относительно поверхностного дефекта и расстояние между ионом и поверхностью. При изменении данных параметров рассматривали следующие характеристики резонансного электронного обмена: динамику изоповерхности электронной плотности, ширину энергетического уровня Γ , энергетическое положение E , а также зависимость заселенности иона P от времени.

На рис. 2 представлены графики зависимости заселенности иона H^- (т.е. вероятности нахождения активного электрона в ионе) от времени для различных латеральных положений иона и различных расстояний между ионом и поверхностью. Проявляются несколько общих закономерностей, справедливых для различных латеральных положений иона. Во-первых, наблюдается экспоненциальное уменьшение заселенности атома со временем. Во-вторых, показатель экспоненты увеличивается в зависимости от расстояния ион–поверхность. Чем ближе ион к поверхности, тем круче график. Также можно заметить, что в латеральном положении иона $X = -4$ ат. ед. заселенность наиболее быстро падает до нулевого значения, т.е. распад ионного состояния происходит наиболее эффективно.

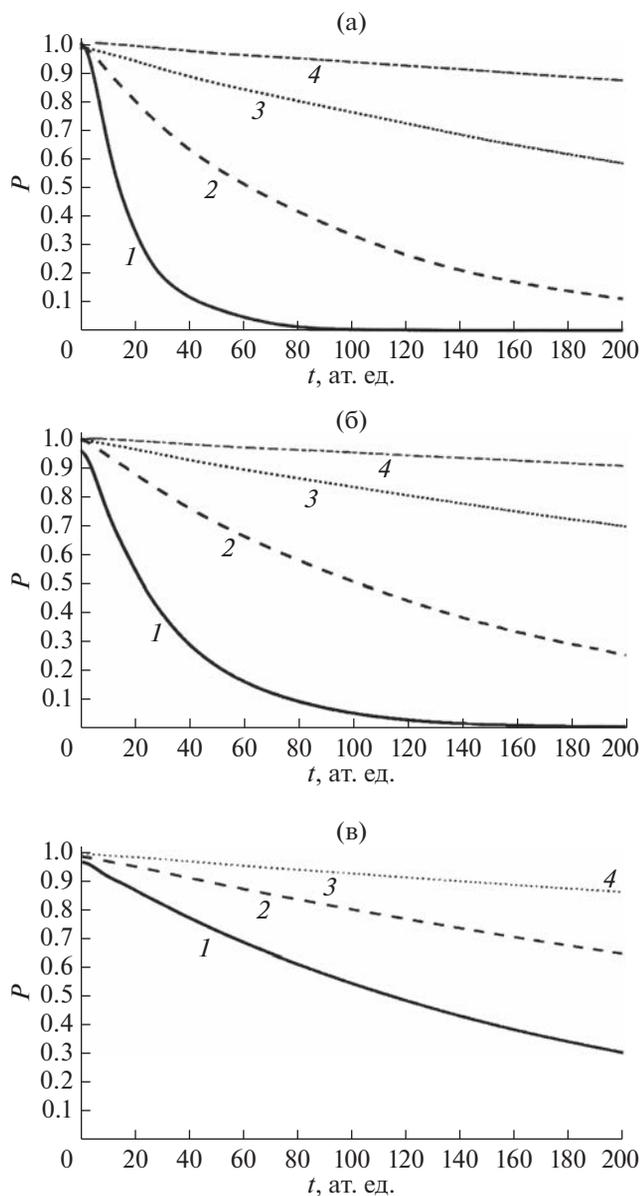


Рис. 2. Зависимость заселенности иона от времени для латеральных положений иона $X = -4$ (а), 0 (б), 4 ат. ед. (в) и различных расстояний ион–поверхность $Z: 6$ (1); 9 (2); 12 (3); 15 ат. ед. (4).

Влияние на резонансный электронный обмен латерального положения иона относительно поверхностного дефекта

Рис. 3–5 иллюстрируют динамику процесса резонансного зарядового обмена между атомной частицей и поверхностью. На них представлены изоповерхности электронной плотности для различных латеральных положений иона H^- в последовательные моменты времени. На всех трех рисунках видно, что к моменту времени $t = 100$ ат. ед. изоповерхность электронной плотности вытягивается из начального сферически-симметрично-

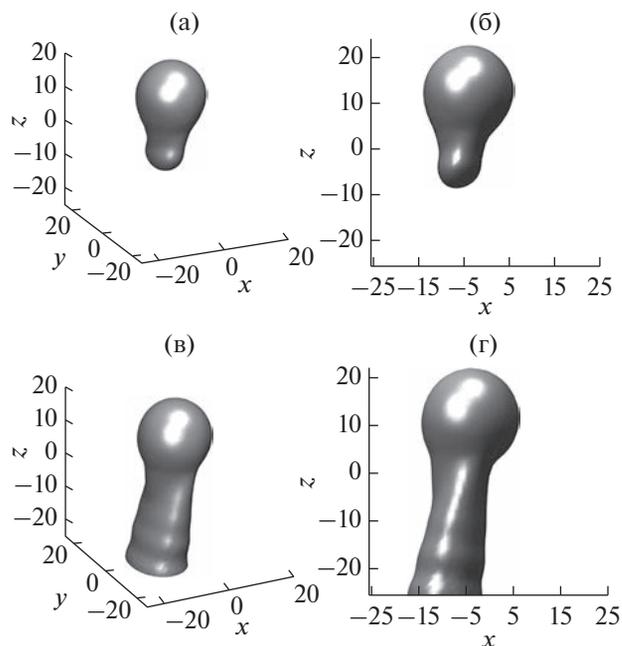


Рис. 3. Иллюстрация динамики резонансного электронного обмена для латерального положения иона $X = -4$ ат. ед. и $Z = 12$ ат. ед.: показаны трехмерные (а, в) и двумерные (б, г) изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени 20 (а, б) и 100 ат. ед. (в, г).

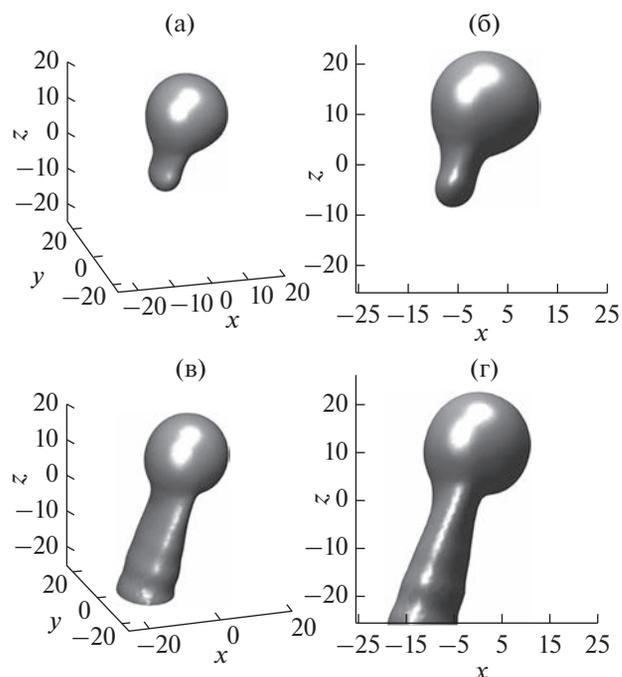


Рис. 4. Иллюстрация динамики резонансного электронного обмена для латерального положения иона $X = 0$ ат. ед. и $Z = 12$ ат. ед.: показаны трехмерные (а, в) и двумерные (б, г) изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени 20 (а, б) и 100 ат. ед. (в, г).

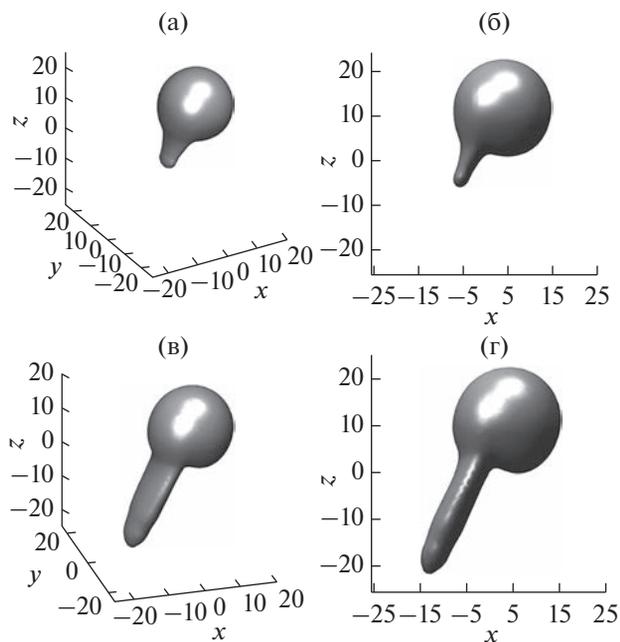


Рис. 5. Иллюстрация динамики резонансного электронного обмена для латерального положения иона $X = 4$ ат. ед. и $Z = 12$ ат. ед.: показаны трехмерные (а, в) и двумерные (б, г) изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени 20 (а, б) и 100 ат. ед. (в, г).

го состояния в направлении к поверхности, что говорит о переходе электрона с иона H^- на поверхность металла. Поскольку электронная плотность по своей сути — это вероятность обнаружения электрона в данной области пространства, то, соответственно, по величине “вытянутости” изоповерхности электронной плотности можно делать вывод об эффективности протекания процесса электронного обмена. Можно наблюдать закономерный результат, что в латеральном положении иона $X = -4$ ат. ед. изоповерхность электронной плотности имеет наиболее вытянутый вид, а значит, электронный обмен происходит наиболее эффективно. Это объясняется меньшим расстоянием между ионом и поверхностью. То есть чем ближе ион H^- расположен к поверхности $Al(001)$, тем эффективнее происходит “перетекание” электрона. Таким образом, при изучении электронного обмена с дефектными поверхностями необходимо учитывать латеральное положение иона относительно поверхностного дефекта.

Влияние расстояния между ионом и поверхностью на резонансный электронный обмен

На рис. 6 показана ширина энергетического уровня иона, которая по своему смыслу характеризует эффективность электронного обмена, в зависимости от расстояния между ионом и по-

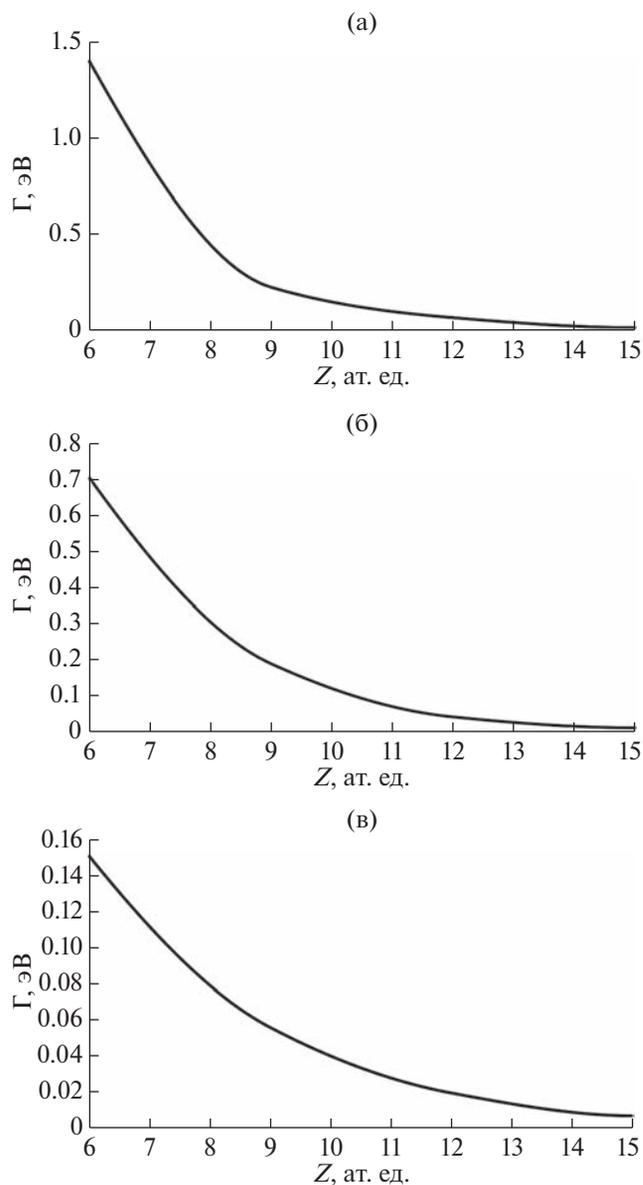


Рис. 6. Зависимость ширины энергетического уровня иона от расстояния между ионом и поверхностью для различных латеральных положений иона X : -4 (а); 0 (б); 4 ат. ед. (в).

верхностью. Во-первых, зависимость ширины уровня от расстояния является монотонной, экспоненциально убывающей. Во-вторых, видно, что ширина уровня уменьшается при увеличении расстояния между ионом и поверхностью, что свидетельствует об уменьшении эффективности зарядового обмена с увеличением расстояния. Также можно наблюдать, что при латеральном положении иона $X = -4$ ат. ед., т.е. когда ион расположен над более “высокой” областью поверхности, уровень значительно шире, чем при других латеральных положениях иона (когда ион расположен над более “низкой” областью поверхности).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы были изучены закономерности процесса резонансного электронного обмена между ионом H^- и поверхностью $Al(001)$, имеющей дефект в виде атомной ступени. Рассмотрена статическая модельная задача, когда ион зафиксирован над поверхностью металла.

Ширина энергетического уровня атомной частицы, определяющая эффективность электронного обмена, монотонно убывает с увеличением расстояния до поверхности. Эффективность электронного обмена зависит от латерального положения иона: она увеличивается, когда частица находится над более высокой областью поверхности.

Таким образом, при теоретико-расчетном изучении электронного обмена с дефектными поверхностями важно учитывать траекторию рассеяния иона и латеральное положение точки соударения с поверхностью относительно поверхностного дефекта. Напомним, что в случае однородных поверхностей вероятность электронного перехода зависит от энергии и угла рассеяния частицы, но не зависит от латерального положения точки соударения с поверхностью. Следующим шагом в изучении резонансного электронного обмена между атомной частицей и поверхностью, имеющей дефект в виде атомной ступени, будет рассмотрение динамической задачи.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-02-00577).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martynenko Yu.V.* // Sov. Phys. Solid State. 1964. V. 3529. P. 2003.
2. *Yurasova V.E., Chernysh V.S., Kuvakin M.V., Shelyakin L.B.* // JETP Lett. 1975. V. 21. № 3. P. 79.
3. *Los J., Geerlings J.J.C.* // Phys. Rep. 1990. V. 190. P. 133.
4. *Karaseov P.A., Karabeshkin K.V., Titov A.I., Shilov V.B., Ermolaeva G.M., Maslov V.G., Orlova A.O.* // Semiconductors. 2014. V. 48. № 4. P. 446.
5. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Shulga V.I.* // J. Clinical Invest. 2016. V. 10. P. 412.
6. *Zykova E.Y., Khaidarov A.A., Ivanenko I.P., Gainullin I.K.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2012. V. 6. P. 877.
7. *Gainullin I.K.* // Surf. Sci. 2019. V. 681. P. 158.
8. *Gainullin I.K.* // Physics-USpekhi. 2020. V. 63. № 9.
9. *Gainullin I.K.* // Surf. Sci. 2018. V. 677. P. 324.
10. *Usman E.Yu., Urazgil'din I.F., Borisov A.G., Gauyacq J.P.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 205405.
11. *Amanbaev E.R., Shestakov D.K., Gainullin I.K.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2009. V. 3. P. 865.
12. *Gainullin I.K.* // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. P. 032712.
13. *Gainullin I.K.* // Moscow University Phys. Bull. 2019. V. 74. P. 585.
14. *Obreshkov B., Thumm U.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 87.
15. *Winter H.* // Phys. Rep. 2002. V. 367. P. 387.
16. *Cohen J.S., Fiorentini G.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. P. 1590.
17. *Ermoshin V.A., Kazansky A.K.* // Phys. Lett. A. 1996. V. 218. P. 99.
18. *Gainullin I.K.* // Comp. Phys. Commun. 2017. V. 210. P. 72.
19. *Gainullin I.K., Sonkin M.A.* // Comp. Phys. Commun. 2015. V. 188. P. 68.
20. *Gainullin I.K.* // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. P. 052705.
21. *Gainullin I.K., Sonkin M.A.* // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. P. 022710.
22. *Jennings P.J., Jones R. O., Weinert M.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6113.
23. *Gainullin I.K., Urazgil'din I.F.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 205403.
24. *Amanbaev E.R., Gainullin I.K., Zykova E.Yu., Urazgil'din I.F.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4737.

3D Simulation of Electronic Exchange between an Atomic Particle and a Defect-Containing Surface

N. E. Klimov¹, I. K. Gainullin¹, *

¹Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119992 Russia

*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

The electronic exchange between an atomic particle (a charged ion or a neutral atom) and a metal surface containing a defect in the form of an atomic step has been studied. The research tool is three-dimensional computer modeling. A model static problem is considered when the particle is fixed above the surface. Calculated data are obtained on the dependence on the distance to the surface and the lateral position of the particle of the main parameters of charge exchange: the energy position and the width of the particle level (which determines the efficiency of the electronic exchange).

Keywords: interaction between ions and a surface, electron exchange, computer simulation, three-dimensional calculations, atomic structure.

УДК 539.211

ОТРАЖЕНИЕ ЛЕГКИХ ИОНОВ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ТЕЛ: АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. В. П. Афанасьев^а, *, Л. Г. Лобанова^а, **, В. И. Шульга^б, ***

^аНациональный исследовательский университет “МЭИ”,
Москва, 111250 Россия

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

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

**e-mail: lida.lobanova.2017@mail.ru

***e-mail: vish008@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Получено аналитическое решение уравнения для распределения плотности потока отраженных легких ионов по длине пробега и по потерям энергии в мишени. Оно основано на решении граничных задач для уравнения переноса методом инвариантного погружения в малоугловом приближении. В случае отражения протонов от медной и вольфрамовой мишеней проведено сравнение аналитических результатов с данными компьютерного моделирования, выполненного с использованием программы OKSANA, а также с экспериментальными данными. Отмечена возможность верификации тормозной способности материала мишени на основе созданной методики.

Ключевые слова: отражение легких ионов, аналитическая модель, метод инвариантного погружения, малоугловое приближение, компьютерное моделирование, тормозная способность.

DOI: 10.31857/S102809602301003X, **EDN:** BKNAPH

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое описание процессов взаимодействия ускоренных ионов с поверхностью твердого тела необходимо для создания новых материалов методами ионной имплантации, послойного анализа материала, совершенствования методик ионно-рассеивательной спектроскопии и других целей. Наиболее активные исследования в этой области были выполнены в 80-е годы прошлого века [1–5], что связано в основном с проблемой “первой стенки” в установках управляемого термоядерного синтеза. Однако количественной модели, точно и последовательно описывающей процессы взаимодействия легких ионов с твердым телом, не существует. Упрощенные аналитические модели, используемые для описания процесса ионного рассеяния в твердых телах [1–3], часто ориентированы на объяснение конкретных экспериментов и не позволяют в полной мере описать процессы отражения легких ионов с энергией от единиц до десятков кэВ. Поэтому основным методом теоретического анализа в этой области исследований стало компьютерное моделирование процессов взаимодействия потоков легких ионов с поверхностью твердого тела [6, 7].

Следует, однако, отметить, что последние десятилетия ознаменовались созданием эффективных методов расчета энергетических спектров электронов, отраженных от поверхности твердого тела [8–26], описания процессов неупругих потерь электронов с энергией более сотен эВ [8–11, 26]. Наличие вычислительных продуктов для решения интегро-дифференциальных уравнений типа Рикатти позволило решить граничные задачи для уравнения переноса электронов в твердых телах [19, 22] с использованием метода инвариантного погружения Амбарцумяна [27–31]. Были установлены границы применимости малоугловых приближений [17–19, 22, 23] и определена их погрешность [19, 22]. Созданные методики позволили получить ряд аналитических решений, эффективно описывающих сигналы электронной спектроскопии с необходимой точностью [9, 13, 19, 22, 23].

Возникает вопрос, можно ли применить указанные наработки теории электронного рассеяния в задачах отражения ионов от поверхности, учитывая, что малоугловые подходы, применяемые в задачах электронного рассеяния, в задачах ионного рассеяния применимы в гораздо более

широком интервале энергии. В настоящей работе сделана попытка использовать для расчета энергетических и угловых спектров отраженных ионов аналитическую модель Освальда–Каспера–Гауклера (ОКГ) [12, 13, 19]. В рамках этой модели рассчитывают распределение отраженных частиц по длине пробега s в мишени. Подход ОКГ основан на решении граничных задач для уравнения переноса в малоугловом приближении [19].

Проведено сравнение результатов аналитического рассмотрения с результатами компьютерного моделирования и экспериментальными данными. Численные расчеты выполнены для протонов с энергией порядка кэВ при различных углах падения на медную и вольфрамовую мишени.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В модели ОКГ уравнение для плотности потока частиц $R(s, \mu_0, \mu)$, отразившихся от мишени и прошедших в ней путь s , имеет вид [19]:

$$(1 + \partial/\partial s) R(s, \mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} x(\mu_0, \mu) + \int_{-1}^0 R(s, \mu_0, \mu') x(\mu', \mu) d\mu', \quad (1)$$

где μ_0, μ – косинусы углов падения и отражения. Углы отсчитываются от нормали к поверхности, а пробег s измеряется в длинах среднего пробега между упругими соударениями. Уравнение (1) получено в малоугловом приближении, подразумевающим малость параметра

$$\zeta = x_{el}(\pi)/x_{el}(0) \ll 1, \quad (2)$$

где $x_{el}(\theta)$ – нормированное на единицу сечение упругого рассеяния электронов или ионов на угол θ – ионов. Следует отметить, что для ионов неравенство (2) справедливо в более широком интервале значений энергии, чем для электронов.

Для ионов и электронов уравнение (1) различается лишь видом сечения упругого рассеяния $x(\mu)$. Решение уравнения (1) строится на основе метода сферических гармоник с использованием методики аналитического продолжения интегралов по полярному углу рассеяния на интервал $-1 < \mu < 1$. Это приводит к решению для функции отражения:

$$R(s, \mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} 1/s \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l \times \times (\mu_0 \mu + (1 - \mu_0^2)^{1/2} (1 - \mu^2)^{1/2}) \times \times (\exp(-(1 - x_l) s) - \exp(-s)), \quad (3)$$

где $P_l(\mu)$ – полиномы Лежандра, x_l – коэффициенты разложения нормированного на единицу

сечения упругого рассеяния $x(\mu)$ в ряд по полиномам Лежандра.

Проинтегрировав уравнение (3) по пробегам, приходим к формуле, описывающей угловое распределение отраженных ионов:

$$R(\mu_0, \mu) = -\frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} \exp(-V/V_{\perp}) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l \times \times (\mu_0 \mu + (1 - \mu_0^2)^{1/2} (1 - \mu^2)^{1/2}) \ln(1 - x_l), \quad (4)$$

где V_{\perp} – составляющая скорости иона, перпендикулярная поверхности образца, а множитель $\exp(-V/V_{\perp})$ учитывает вероятность “выживания” ионов в результате перезарядки на поверхности.

Энергетические спектры отраженных частиц будем определять формулой:

$$R(\Delta, \mu_0, \mu) = \int_0^{\infty} R(z/l_{el}, \mu_0, \mu) T(z/l_{in}, \Delta) dz, \quad (5)$$

где $T(z/l_{in}, \Delta)$ – функция, описывающая неупругие потери энергии ионов и l_{in} – средняя длина свободного неупругого пробега ионов. Эта формула является следствием гипотезы Ферми о возможности представления дифференциального сечения элементарного акта рассеяния в виде суммы:

$$\omega(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi_0, \varphi) = \omega_{in}(\Delta) \delta(\mu - \mu_0) \delta(\varphi - \varphi_0) + \omega_{el}(\mu_0, \mu, \varphi_0, \varphi) \delta(\Delta), \quad (6)$$

где ω – дифференциальное сечение рассеяния, ω_{in}, ω_{el} – дифференциальное сечение неупругого и упругого рассеяния соответственно.

Формула (6) указывает на то, что акт элементарного рассеяния можно разбить на два независимых процесса – упругое и неупругое рассеяние. В результате акта неупругого рассеяния теряется энергия, но не меняется направление движения быстрой частицы, упругое рассеяние идет без потерь энергии, однако с изменением направления движения.

Функция $T(\tau, \Delta)$ – функция неупругого процесса, описывающая энергетический спектр частиц, прошедших в мишени путь τ . В случае электронного рассеяния функция $T(\tau, \Delta)$ является функцией Ландау и представима в виде ряда:

$$T(\tau, \Delta) = \exp(-\tau) \times \times \left[\delta(\Delta) + \tau x_{in}(\Delta) + \tau^2/2! \int_0^{\Delta} x_{in}(\Delta - \varepsilon) x_{in}(\varepsilon) d\varepsilon + \dots + \tau^k/k! \int_0^{\Delta} x_{in}^{k-1}(\Delta - \varepsilon) x_{in}(\varepsilon) d\varepsilon + \dots \right], \quad (7)$$

где $\int_0^\Delta x_{\text{in}}(\Delta - \varepsilon) x_{\text{in}}(\varepsilon) d\varepsilon = x^2(\Delta)$, $\int_0^\Delta x_{\text{in}}^{k-1}(\Delta - \varepsilon) \times x_{\text{in}}(\varepsilon) d\varepsilon = x^k(\Delta)$. Если $x_{\text{in}}(\Delta)$ – вероятность потери энергии Δ в результате одного акта неупругого рассеяния то, $x^k(\Delta)$ имеет смысл потери энергии Δ в результате k актов неупругого рассеяния.

Функция $T(\tau, \Delta)$ в случае ионного рассеяния определяется в приближении Фоккера–Планка лишь двумя параметрами сечения неупругого рассеяния, а именно средними потерями энергии на единице длины $\bar{\varepsilon}$ (stopping power) и средним квадратом потерь энергии $\bar{\varepsilon}^2$ (straggling):

$$T(s, \Delta) = \frac{1}{(2\pi\bar{\varepsilon}^2 s)^{1/2}} \exp\left(-(\Delta - \bar{\varepsilon}s)^2 / 2\bar{\varepsilon}^2 s\right). \quad (8)$$

Отметим, что приближение Фоккера–Планка верно, если $x_{\text{in}}(\Delta)$ имеет резкий максимум при $\Delta \rightarrow 0$ и справедливо, например, для модели атома Томсона [32]. Но в теории Линдхарда, используемой для определения $\bar{\varepsilon}$ в случае торможения ионов с энергией несколько кэВ, сечение $x_{\text{in}}(\Delta)$ не имеет особенностей при $\Delta \rightarrow 0$, и приближение Фоккера–Планка становится неприемлемым.

Подставив формулу (3) в формулу для расчета энергетических спектров отраженных ионов (5), получим:

$$\begin{aligned} R(\Delta, \mu_0, \mu) = & \\ = \frac{\mu_0 |\mu|}{\mu_0 + |\mu|} \frac{(1 - x_1)(1 - \Delta)}{\Delta \bar{\varepsilon}} \exp\left(-\frac{A}{(1 - \Delta)^{1/2}}\right) \times & \\ \times \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \mu + (1 - \mu_0^2)^{1/2} (1 - \mu^2)^{1/2}) \times & \\ \times \left[\exp\left(-\frac{\Delta(1 - x_l) \sigma^*}{(1 - x_l)(1 - \Delta)^{5/2}}\right) - \right. & \\ \left. - \exp\left(-\frac{\Delta \sigma^*}{(1 - x_l)(1 - \Delta)^{5/2}}\right) \right]. & \quad (9) \end{aligned}$$

Здесь множители $(1 - \Delta)^{5/2}$ и $(1 - \Delta)$ учитывают зависимость сечений упругого и неупругого рассеяния от энергии, а функция $\exp\left(-\frac{A}{(1 - \Delta)^{1/2}}\right)$ связана с учетом перезарядки отраженных ионов водорода [3, 4], A – подгоночный параметр.

В формуле (9) присутствует также безразмерный параметр σ^* , который является определяющим при аналитическом описании процесса формирования энергетических спектров отраженных ионов:

$$\sigma^* = E_0 / l_{\text{тр}} \bar{\varepsilon}, \quad (10)$$

где $E_0 / l_{\text{тр}}$ имеет смысл и порядок длины пробега иона до полной остановки (residual range) R_0 , $l_{\text{тр}}$ – транспортный пробег иона, или длина полной изотропизации.

Отметим, что именно процесс изотропизации нисходящего потока электронов позволил Г. Бете [33] создать простую теорию отражения электронов, удовлетворительно описывающую интегральные коэффициенты отражения электронов от мишеней с $Z > 30$. Теория Бете базируется на двух длинах: длине полной изотропизации $l_{\text{тр,от}}$ и длине полного торможения R_0 . Из данной теории следует, что при $R_0 / l_{\text{тр,от}} \rightarrow 0$ полный коэффициент отражения электронов стремится к 0.5, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

СРАВНЕНИЕ С МОДЕЛИРОВАНИЕМ И ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Моделирование выполнено с использованием компьютерной программы OKSANA в том ее варианте, который описан в [34]. Программа основана на приближении парных столкновений и моделирует взаимодействие ионов с аморфными, монокристаллическими и поликристаллическими материалами. В настоящей работе рассмотрены только аморфные мишени. Как и в программе MARLOWE [35], аморфная мишень моделируется вращением кристаллического атомного блока, процедура вращения повторяется от столкновения к столкновению. Углы рассеяния в парных столкновениях рассчитывают с использованием табулированных значений, найденных заранее путем решения уравнений движения для заданного межатомного потенциала (молекулярная динамика). В качестве межатомного потенциала использован потенциал Кг–С [6]. С целью сравнения с теорией, изложенной выше, для каждого бомбардирующего иона рассчитывали длину его траектории в мишени до момента остановки частицы или ее выхода из мишени. Поверхность мишени считали гладкой, какие-либо изменения в мишени, вызванные ионной бомбардировкой, не учитывали.

В целях апробации методики ОКГ, хорошо выверенной в задачах электронного рассеяния [13, 19], для задач рассеяния легких ионов в работе проведено сравнение расчетов на основе (3) и (4) с результатами моделирования методом Монте-Карло (рис. 1) и с экспериментальными данными (рис. 2) соответственно. Рис. 1 и 2 показывают удовлетворительные результаты сравнения расчетных данных с данными компьютерного моделирования и экспериментальными данными. Наличие хорошо выверенного решения задачи упругого рассеяния будет надежной базой для

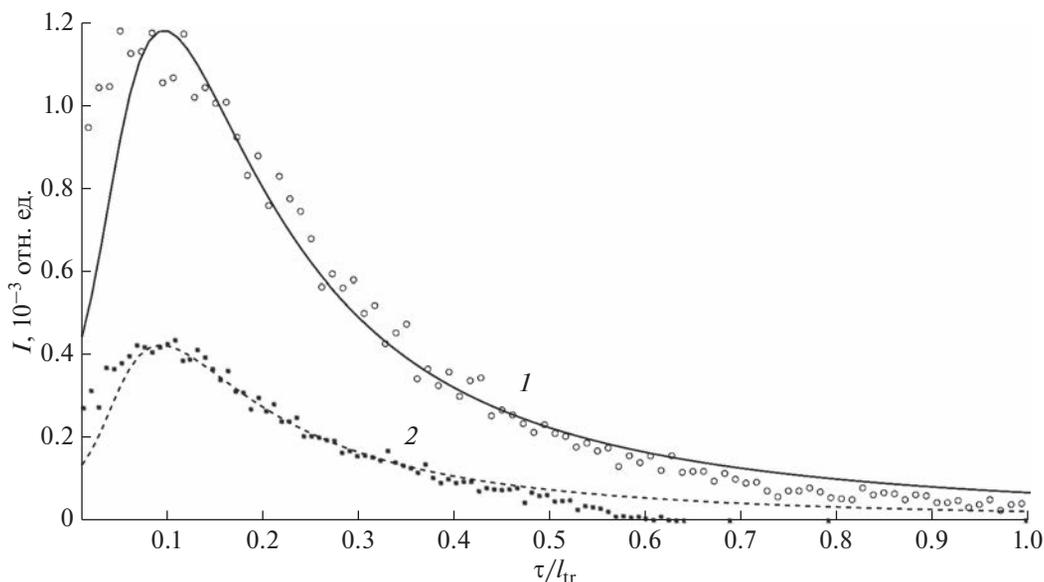


Рис. 1. Распределение по длине пробега протонов, отраженных от медной мишени. Угол падения 80° , угол отражения 110° , начальная энергия протонов E_0 : 6 (1); 20 кэВ (2). Линии – расчет на основе формулы (3), символы – компьютерное моделирование.

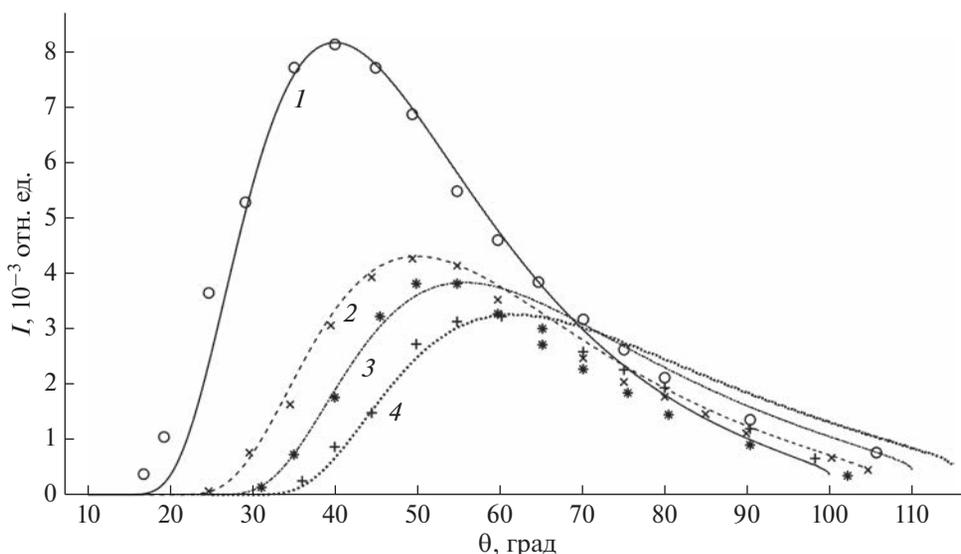


Рис. 2. Угловые распределения протонов, отраженных от медной мишени. Начальная энергия протонов $E_0 = 21.6$ кэВ, угол падения: 80° (1); 75° (2); 70° (3); 65° (4). Линии – расчет по формуле (4), символы – эксперимент [36].

определения и верификации параметров неупругого рассеяния: средних потерь энергии на единице длины (stopping power) и параметра флуктуаций энергетических потерь (straggling).

Представленные на рис. 3 графики указывают на удовлетворительное соответствие расчетов экспериментальным данным. В расчетах использовали данные базы NIST о средних потерях энергии протонов в W на единице длины, транспортное сечение протонов вычисляли по формуле Фирсова [38], параметр перезарядки $A = 1$. Наи-

меньшее доверие в расчетных величинах вызывают данные о средних потерях энергии на единице длины $\bar{\epsilon}$. Достаточно взглянуть на разброс данных о торможении протонов в золоте, для которого выполнено наибольшее число экспериментов [5]. Изменение средних потерь энергии от значения $\bar{\epsilon} = 137.6$ эВ/нм, представленного в данных NIST, до $\bar{\epsilon} = 110.1$ эВ/нм приводит к совпадению максимумов расчетного и экспериментального спектров (рис. 3б). По оси ординат на рис. 3 отложена безразмерная потеря энергии: $(E_0 - E)/E_0$, учет

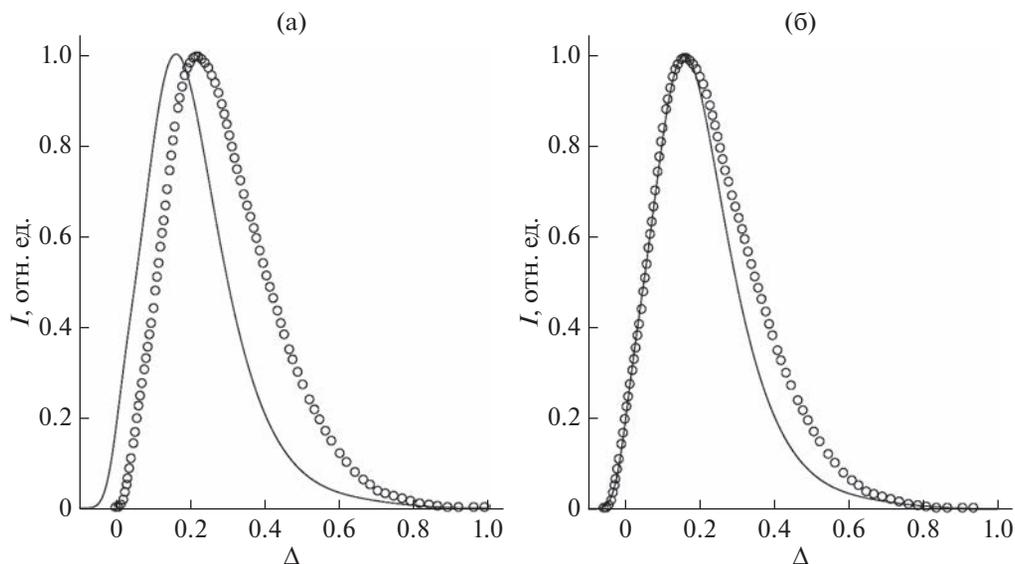


Рис. 3. Энергетические спектры протонов, отраженных от вольфрамовой мишени: а – расчет на основе данных NIST; б – результат подгонки по $\bar{\epsilon}$. Начальная энергия $E_0 = 25$ кэВ, угол падения 71° , угол отражения 109° . Сплошные линии – расчет на основе (9), символы – эксперимент [37].

кинематического фактора [3] приведет в данном масштабе к сдвигу в область больших потерь энергии на величину 0.0023, которая более чем на порядок меньше погрешности эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе модель формирования энергетических спектров отраженных частиц, использованная ранее в задачах электронного рассеяния, распространена на случай ионного рассеяния. Получены аналитические формулы (3), (4), (9) для плотности потока отраженных легких ионов, справедливые в более широком диапазоне энергии по сравнению с электронным рассеянием. Основным критерием, определяющим область применимости полученных выражений, является малость отношения параметра экранирования, определяемого квадратом отношения дебаевской длины волны частицы, к дебаевскому радиусу тормозящей среды. Параметр экранирования при фиксированном материале среды и энергии частицы на порядок меньше в случае легких ионов. Показано, что основным параметром, определяющим характеристики энергетического спектра отраженных ионов, является величина σ^* , зависящая от величины транспортного пробега l_{tr} и тормозной способности $\bar{\epsilon}$ (формула (10)).

Численные расчеты проведены для отражения протонов с энергией 6 и 20 кэВ от медной мишени. Экспериментальные данные приведены для отражения протонов с энергией 21.6 и 25 кэВ от медной и вольфрамовой мишеней. Показано, что результаты аналитического рассмотрения нахо-

дятся в хорошем согласии с данными компьютерного моделирования (программа OKSANA) и экспериментальными данными. Отмечена возможность верификации тормозной способности материала мишени на основе предложенной методики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено в Национальном исследовательском университете “МЭИ” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2020-0023.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машкова Е.С., Молчанов В.А. Рассеяние ионов средних энергий поверхностями твердых тел. М.: Атомиздат, 1980. 256 с.
2. Курнаев В.А., Машкова Е.С., Молчанов В.А. Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. М.: Энергоатомиздат, 1985. 192 с.
3. Mashkova E.S., Molchanov V.A. Medium Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
4. Рязанов М.И., Тилинин И.С. Исследование поверхности по обратному рассеянию частиц. М.: Энергоатомиздат, 1985. 150 с.
5. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. N.Y.: Pergamon, 1985. 321 p.
6. Экуштайн В. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 319 с.

7. Булгадарян Д.Г. Рассеяние протонов кэвных энергий как инструмент анализа тонких слоев на поверхности материалов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.08. Москва: МИФИ, 2020. 116 с.
8. Tougaard S., Kraaer J. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 2. P. 1651. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1651>
9. Afanas'ev V.P., Lubenchenko A.V., Gubkin M.K. // Eur. Phys. J. B. 2004. V. 37. № 1. P. 117. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2004-0036-x>
10. Werner W.S.M. // Surf. Sci. 2005. V. 588. № 1–3. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.05.023>
11. Werner W.S.M. // Surf. Sci. 2007. V. 601. № 10. P. 2125. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.03.001>
12. Oswald R., Kasper E., Gaukler K.H. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1993. V. 61. № 3–4. P. 251. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(93\)80019-i](https://doi.org/10.1016/0368-2048(93)80019-i)
13. Salvat-Pujol F., Werner W.S.M. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 19. P. 195416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195416>
14. Bronshtein I.M., Pronin V.P. // Sov. Phys. Solid State. 1975. V. 17. № 8. P. 2502.
15. Pronin V.P. Elastic and Inelastic Interaction of Medium Energy Electrons with Surface of Solids. Thesis for the Degree of Doctor of Science. Saint-Petersburg: Herzen State Pedagogical University, 2014.
16. Powell C.J., Jablonski A. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2010. V. 178–179. № 3–4. P. 331. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.05.004>
17. Афанасьев В.П. // Элементарные процессы и кинетика высокотемпературной неравновесной плазмы. М.: Изд-во МЭИ, 1988. С. 82.
18. Afanas'ev V.P., Naujoks D. // Phys. Stat. Sol. 1991. V. 164. № 1. P. 133. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221640113>
19. Afanas'ev V.P., Efremenko D.S., Kaplya P.S. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2016. V. 210. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.04.006>
20. Salvat-Pujol F., Jablonski A., Powell C.J. // Comput. Phys. Commun. 2005. V. 165. № 2. P. 157. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.09.006>
21. Werner W.S.M. // Surf. Interface Anal. 2005. V. 37. № 11. P. 846. <https://doi.org/10.1002/sia.2103>
22. Afanas'ev V.P., Kaplya P.S. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. № 4. P. 715. <https://doi.org/10.1134/s1027451015020238>
23. Afanas'ev V.P., Naujoks D. // Z. Phys. B. 1991. V. 84. № 3. P. 397. <https://doi.org/10.1007/bf01314014>
24. Zemek J., Jiricek P., Werner W.S.M., Lesiak B., Jablonski A. // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. № 4. P. 615. <https://doi.org/10.1002/sia.2147>
25. Jablonski A., Hansen H.S., Jansson C., Tougaard S. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 7. P. 3694. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.3694>
26. Tougaard S., Chorkendorff I. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 13. P. 6570. <https://doi.org/10.1103/physrevb.35.6570>
27. Dashen R.F. // Phys. Rev. B. 1964. V. 134. № 4A. P. A1025. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1025>
28. Ambartsumian V.A. // J. Phys. 1941. V. 5. № 1. P. 93.
29. Ambartsumian V.A. // Izv. AN SSSR. 1942. V. 3. P. 97.
30. Ambartsumian V.A. // J. Phys. 1944. V. 8. № 2. P. 65.
31. Sobolev V.V. Light Scattering in Planetary Atmospheres. N.Y.: Pergamon Press, 1975. 256 p.
32. Thomson J.J. // Phil. Mag. 1912. V. 23. № 136. P. 449.
33. Bethe H. // Z. Phys. B. 1930. V. 397. № 3. P. 325. <https://doi.org/10.1002/andp.19303970303>
34. Shulga V.I., Schinner A., Sigmund P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2020. V. 467. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.01.029>
35. Robinson M.T., Torrens I.M. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. № 12. P. 5008. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.5008>
36. Morita K., Akimune H., Suita T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1968. V. 7. № 8. P. 916. <https://doi.org/10.1143/JJAP.7.916>
37. Булгадарян Д.Г., Синельников Д.Н., Ефимов Н.Е., Курнаев В.А. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 903. <https://doi.org/10.31857/S036767652006006X>
38. Firsov O.B. // ЖЭТФ. 1959. V. 9. № 5. P. 1076.

Reflection of Light Ions from a Solid Surface: Analytical Model and Computer Simulation

V. P. Afanas'ev^{1, *}, L. G. Lobanova^{1, **}, V. I. Shulga^{2, ***}

¹National Research University "MPEI", Moscow, 111250 Russia

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

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

**e-mail: lida.lobanova.2017@mail.ru

***e-mail: vish008@yandex.ru

An analytical solution of the equation for the distribution of the flux density of reflected light ions over the path length and energy losses in the target is obtained. It is based on the solution of boundary problems for the transport equation using the invariant imbedding method in the small-angle approximation. In the case of proton reflection from copper and tungsten targets, the analytical results are compared with computer simulation data obtained using the OKSANA program, as well as with experimental data. The possibility of verifying the stopping power of the target material based on the created methodology is noted.

Keywords: reflection of light ions, analytical model, invariant imbedding method, small-angle approximation, computer simulation, stopping power.

УДК 537.525:621.32.032

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТОДА С ТОНКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКОЙ В ТЛЕЮЩЕМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ И ВОЛЬТ-АМПЕРНУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ РАЗРЯДА

© 2023 г. Г. Г. Бондаренко^{a, *}, В. И. Кристья^{b, **}, М. Р. Фишер^{b, ***}

^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Москва, 101000 Россия

^bМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Калужский филиал, Калуга, 248000 Россия

*e-mail: gbondarenko@hse.ru

**e-mail: kristya@bmstu.ru

***e-mail: fishermr@bmstu.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Сформулирована модель тлеющего газового разряда при наличии на катоде тонкой диэлектрической пленки. В ней принимается во внимание, что при протекании разрядного тока вследствие бомбардировки катода ионами на пленке накапливаются положительные заряды, создающие в ней сильное электрическое поле. В результате начинается полевая эмиссия электронов из металлической подложки катода в диэлектрик, которая при повышении его температуры переходит в термополевую эмиссию. Электроны двигаются в пленке, ускоряясь электрическим полем и тормозясь при столкновениях с фононами, и часть из них выходит из пленки в разряд, увеличивая эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода. Напряженность электрического поля в пленке находится из условия равенства плотности разрядного тока и плотности эмиссионного тока из подложки катода в пленку. Рассчитаны зависимости эмиссионной эффективности пленки, эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода и характеристик разряда от температуры катода. Показано, что уже при температуре, превышающей комнатную на несколько сотен градусов, термическое усиление полевой электронной эмиссии из металлической подложки в пленку может оказывать заметное влияние на эмиссионные свойства катода и вольт-амперную характеристику разряда.

Ключевые слова: тлеющий газовый разряд, катодное падение напряжения, диэлектрическая пленка, ионно-электронная эмиссия, полевая электронная эмиссия, термополевая электронная эмиссия, эмиссионная эффективность пленки, эффективный коэффициент электронной эмиссии катода, вольт-амперная характеристика разряда.

DOI: 10.31857/S1028096023010065, EDN: ВКРССЕ

ВВЕДЕНИЕ

В газоразрядных приборах тлеющего разряда, таких как газовые лазеры, после их включения происходит пробой рабочего газа в межэлектродном промежутке и возникает слаботочный разряд, который затем переходит в тлеющий вследствие возрастания плотности разрядного тока. Особенность тлеющего разряда – существование в нем тонкого положительно заряженного слоя плазмы вблизи катода с большой напряженностью электрического поля (в то время как в остальной части разряда она достаточно мала) и с падением напряжения U_c на нем (катодным паде-

нием напряжения) порядка 10^2 – 10^3 В [1, 2]. Величина U_c существенно зависит от эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода γ_{eff} , равного среднему числу электронов, которые эмиттируются с его поверхности в расчете на один падающий на нее из разряда ион. Уменьшение U_c приводит к снижению энергоемкости прибора и к увеличению его долговечности вследствие уменьшения напряженности электрического поля в катодном слое разряда, а, следовательно, энергии бомбардирующих катод частиц и интенсивности распыления катода [3, 4].

В приборах с металлическими электродами основным механизмом эмиссии с катода электронов, необходимых для поддержания разряда, является ионно-электронная эмиссия [1]. Снижение катодного падения напряжения разряда U_c в них может происходить при достижении величины напряженности электрического поля у катода порядка 10^9 В/м, что обуславливает возникновение полевой электронной эмиссии с его поверхности и увеличение $\gamma_{\text{эф}}$ [5–7]. Однако это возможно лишь при очень малом расстоянии между электродами, порядка 10 мкм (т.е. в микро-разрядах) [8–10] или при достаточно большом давлении рабочего газа, превосходящем 10^6 Па [11], что не характерно для многих типов газоразрядных приборов.

Один из способов увеличения $\gamma_{\text{эф}}$ и уменьшения U_c состоит в формировании на поверхности катода тонкой диэлектрической оксидной пленки [12–14]. Поэтому в состав материала электродов газоразрядных приборов часто включают оксиды металлов, являющиеся диэлектриками. В таком случае на поверхности металлического катода при его нагреве может формироваться тонкая диэлектрическая пленка, распыление материала которой ионами в разряде компенсируется его диффузией из объема электрода. В разряде в результате бомбардировки катода ионами на пленке накапливаются положительные заряды, что приводит к возникновению в ней электрического поля. Когда его напряженность достигает величины порядка 10^8 – 10^9 В/м, начинается полевая эмиссия электронов из металлической подложки катода в диэлектрик. Такие электроны двигаются в пленке и, достигая ее внешней границы, нейтрализуют поверхностный заряд. Некоторая доля δ_f электронов, которая называется эмиссионной эффективностью пленки [15], имеет энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера на поверхности пленки, и выходит из нее, увеличивая $\gamma_{\text{эф}}$ и снижая U_c [16]. При нагреве катода в разряде [17] полевая электронная эмиссия из подложки в диэлектрическую пленку должна переходить в усиленную температурой полевую, а затем в термополевую эмиссию при произвольном межэлектродном расстоянии и давлении рабочего газа в приборе.

Расчет эмиссионных свойств металлических катодов и характеристик разряда при различных температурах и напряженности электрического поля возле их поверхности проводили в большом количестве работ [5, 6, 11, 18–22]. Для катодов с тонкими поверхностными диэлектрическими пленками этот вопрос рассматривали в [23, 24] лишь при температуре порядка комнатной, когда вклад термополевого механизма электронной эмиссии достаточно мал. Исследования же влияния усиленной температурой полевой электрон-

ной эмиссии на эмиссионные свойства катода с тонкой диэлектрической пленкой на поверхности в тлеющем разряде и на характеристики тлеющего разряда в более широком интервале температур катода не проводили.

В настоящей работе представлена модель катодного слоя тлеющего разряда в случае наличия на поверхности катода диэлектрической пленки заданной толщины и исследовано ее влияние на эмиссионные свойства катода и характеристики разряда при температурах, существенно превосходящих комнатную. Изучено, в частности, влияние термополевого электронной эмиссии из катода на вид вольт-амперной характеристики тлеющего разряда.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Пусть на плоском металлическом катоде газоразрядного прибора, нагретом в разряде до температуры T , находится тонкая диэлектрическая пленка толщиной H_f . При бомбардировке катода ионами с плотностью тока j_i происходит эмиссия электронов с плотностью тока $f_{es}\gamma_i j_i$ [2, 25], где γ_i – коэффициент ионно-электронной эмиссии материала катода, $f_{es} = 1/(1 + v_e/4w_e)$ – доля эмиттированных с катода электронов, не возвращающихся на его поверхность вследствие рассеяния на атомах рабочего газа, v_e – средняя скорость эмиттируемых катодом электронов, w_e – дрейфовая скорость электронов в газе у катода. В результате происходит накопление на внешней поверхности пленки положительного заряда, создающего в пленке электрическое поле с напряженностью E_f . Когда она достигает величины порядка 10^8 – 10^9 В/м, ширина потенциального барьера на границе металл–диэлектрик становится достаточно малой, и начинается туннелирование через него электронов, т.е. возникает электронная эмиссия из металла в зону проводимости диэлектрика. При $E_f < 10^9$ В/м и толщине пленки около 10 нм падение напряжения на ней, обусловленное зарядкой ее поверхности, имеет порядок 10 В, в то время как катодное падение напряжения тлеющего разряда составляет 100–200 В [1, 2]. Следовательно, зарядка пленки не оказывает существенного влияния на напряженность поля у катода и на движение эмиттируемых с катода электронов. После того как E_f достигает значения, при котором макроскопическая (усредненная по поверхности катода) плотность тока полевой эмиссии становится равной плотности разрядного тока, дальнейшее накопление поверхностного заряда на пленке прекращается, и все параметры разряда перестают зависеть от времени, т.е. он переходит в стационарный режим.

Будем считать, что координата z направлена перпендикулярно поверхности катода, причем

граница его металлической подложки и пленки находится в плоскости $z = 0$, а внешняя граница пленки совпадает с плоскостью $z = H_f$. Распределение эмиттированных в пленку электронов по продольной компоненте их энергии ε_z определяется выражением [5, 6]:

$$f_t(\varepsilon_z) = N(\varepsilon_z, T) D(\varepsilon_z, E_f), \quad (1)$$

в котором $N(\varepsilon_z, T)$ – функция распределения по ε_z туннелирующих электронов, $D(\varepsilon_z, E_f)$ – коэффициент проницаемости барьера.

Функция $f_t(\varepsilon_z)$ имеет максимум при некотором значении $\varepsilon_z = \varepsilon_{z\max}$ из интервала от ε_F до $\varepsilon_F + \varphi_m$, где ε_F и φ_m – энергия Ферми и работа выхода материала подложки. Поэтому основной вклад в термополевую эмиссию из металла в диэлектрик вносят электроны с энергией вблизи $\varepsilon_{z\max}$ [18, 22], для которых ширина барьера H_t определяется выражением:

$$H_t = ((\varepsilon_F + \varphi_m - \chi_d - \varepsilon_{z\max})/2eE_f) \times (1 + (1 - y_m^2)^{1/2}), \quad (2)$$

где $y_m = (ke^3E_f)^{1/2}/(\varepsilon_F + \varphi_m - \chi_d - \varepsilon_{z\max})$, $k = 1/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_f)$, χ_d и ε_f – электронное сродство и высокочастотная диэлектрическая проницаемость материала пленки, e – заряд электрона, ε_0 – диэлектрическая постоянная.

На границе металл–диэлектрик обычно существует некоторый рельеф, на вершинах которого происходит увеличение напряженности электрического поля, характеризующееся коэффициентом усиления поля β [26, 27]. Так как плотность эмиссионного тока экспоненциально зависит от E_f [6], можно считать, что при не очень высокой температуре катода усиленная температурой полевая электронная эмиссия происходит лишь с некоторой малой доли поверхности s_f вблизи вершин рельефа [28]. Для диэлектрических оксидных пленок нанометровой толщины характерные поперечные размеры элементов рельефа обычно намного превосходят толщину пленки [29]. Поэтому распределение напряженности поля в пленке по ее толщине можно считать однородным, т.е. $E_f = \beta U_f/(\varepsilon_f H_f)$, где U_f – падение напряжения на пленке.

Следовательно, макроскопическая (средняя по поверхности катода) плотность тока термополевой электронной эмиссии из подложки электрода в зону проводимости диэлектрика определяется соотношением:

$$j_f(H_t) = es_f \int_0^\infty f_t(\varepsilon_z) d\varepsilon_z. \quad (3)$$

Подстановка в него выражения (1) для $f_t(\varepsilon_z)$ дает [5, 6, 11]:

$$j_f(H_t) = \frac{4\pi em_e^* s_f k_B T}{h^3} (I_1(\varepsilon_l) + I_2(\varepsilon_l)), \quad (4)$$

где

$$I_1(\varepsilon_l) = \int_0^{\varepsilon_l} \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{\varepsilon_z - \varepsilon_F}{k_B T} \right) \right) \times (1 + Q(\varepsilon_z, E_f))^{-1} d\varepsilon_z,$$

$$I_2(\varepsilon_l) = \int_{\varepsilon_l}^\infty \ln \left(1 + \exp \left(-\frac{\varepsilon_z - \varepsilon_F}{k_B T} \right) \right) d\varepsilon_z,$$

$$Q(\varepsilon_z, E_f) = \exp \left(\frac{8\sqrt{2}\pi}{3h} \left(\frac{k^3 e^5 (m_e^*)^2}{E_f} \right)^{1/4} \frac{v(y)}{y^{3/2}} \right),$$

$$\varepsilon_l = \varepsilon_F + \varphi_m - \chi_d - (ke^3 E_f / 2)^{1/2},$$

$$y = (ke^3 E_f)^{1/2} / (\varepsilon_F + \varphi_m - \chi_d - \varepsilon_z),$$

$v(y)$ – функция, выражающаяся через эллиптические интегралы, m_e^* – эффективная масса электрона в диэлектрике, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка.

Электроны, эмиттированные из металла в пленку, двигаются к ее внешней границе. Они ускоряются электрическим полем и тормозятся при рассеянии на фононах [15]. В результате, как показано в [23], функция распределения потока электронов в пленке $f_e(z, \varepsilon_z)$ по продольной компоненте ε_z их энергии определяется выражением:

$$f_e(z, \varepsilon_z) = \sum_{n=0}^\infty f_n(z, \varepsilon_z - e\varphi(z) + n\Delta\varepsilon) = \sum_{n=0}^\infty \frac{(z - H_t)^n}{n! \lambda_e^n} \exp \left(-\frac{z - H_t}{\lambda_e} \right) \times f_t(\varepsilon_z + n\Delta\varepsilon - e\varphi(z)), \quad (5)$$

где $f_n(z, \varepsilon_z)$ – энергетическое распределение электронов, претерпевших в пленке n столкновений до точки с координатой z , $\Delta\varepsilon$ и λ_e – энергия, теряемая электроном при столкновении с фононом, и средняя длина его пробега вдоль оси z между столкновениями.

Поэтому эмиссионная эффективность пленки, равная отношению плотностей электронного тока вне и внутри пленки $j_e(H_f)$ и $j_f(H_t)$, может быть найдена из соотношения [23]:

$$\delta_f = \frac{j_e(H_f)}{j_f(H_f)} = 1 - \exp\left(-\frac{H_0}{\lambda_e}\right) \times \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_0^n}{n! \lambda_e^n} \frac{\int_0^{\varepsilon_{0n}} f_l(\varepsilon_z) d\varepsilon_z}{\int_0^{\infty} f_l(\varepsilon_z) d\varepsilon_z}, \quad (6)$$

где $H_0 = H_f - H_i$, $\varepsilon_{0n} = \varepsilon_f + \varphi_m - (e\varphi(H_f) - n\Delta\varepsilon)$, $\varphi(z) = E_f z + ke/4z$ – распределение потенциала электрического поля в пленке. Если величина ε_{0n} получается отрицательной, нужно использовать значение $\varepsilon_{0n} = 0$, так как в рассматриваемых условиях электроны, испытавшие n столкновений при движении в пленке, имеют энергию, достаточную для выхода из нее в разряд.

После подстановки в (6) выражения (1) оно принимает вид [30]:

$$\delta_f = 1 - \exp\left(-\frac{H_0}{\lambda_e}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_0^n}{n! \lambda_e^n} \frac{B_n(E_f, T)}{A(E_f, T)}, \quad (7)$$

где

$$A(E_f, T) = I_1(\varepsilon_l) + I_2(\varepsilon_l),$$

$$B_n(E_f, T) =$$

$$= \begin{cases} 0 & \text{при } \varepsilon_{0n} < 0 \\ I_1(\varepsilon_{0n}) & \text{при } 0 < \varepsilon_{0n} < \varepsilon_l. \\ I_1(\varepsilon_l) + I_2(\varepsilon_l) - I_2(\varepsilon_{0n}) & \text{при } \varepsilon_{0n} > \varepsilon_l \end{cases}$$

Плотность тока туннелировавших в пленку электронов, которые выходят из нее в разряд, как следует из (6), равна:

$$j_e = j_e(H_f) = \delta_f j_f(H_f). \quad (8)$$

В результате возрастает эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода, который определяется выражением [16]:

$$\gamma_{\text{eff}} = (\gamma_{ie} + \delta_{ie}) / (1 - \delta_{ie}), \quad (9)$$

где $\delta_{ie} = f_{es} \delta_f$, $\gamma_{ie} = f_{es} \gamma_i$.

Напряженность электрического поля в пленке E_f в установившемся режиме разряда может быть найдена из условия равенства плотности разрядного тока $j = (1 + \gamma_{\text{eff}}) j_i$ и плотности тока электронной эмиссии из металлической подложки катода в пленку [24, 31]:

$$j = j_f(H_f). \quad (10)$$

Уравнения же катодного слоя тлеющего разряда имеют вид [1, 2, 24, 32–34]:

$$\int_{H_f}^{d_c + H_f} \alpha(z) dz = \ln(1 + 1/\gamma_{\text{eff}}), \quad (11)$$

$$j/p^2 = (1 + \gamma_{\text{eff}}) K U_c^{3/2} / (pd_c)^{5/2}, \quad (12)$$

$$U_c + E_f H_f + RSj = U_0, \quad (13)$$

где $K = 4\varepsilon_0(ep\lambda_c/M_i)^{1/2}$, λ_c – длина перезарядки иона в газе, M_i – масса иона, p – давление рабочего газа, $\alpha(z) = A p \exp(-Bp/E(z))$ – ионизационный коэффициент рабочего газа, A и B – постоянные для данного рода газа, $E(z) = 2U_c(d_c + H_f - z)/d_c^2$ – распределение напряженности электрического поля в катодном слое разряда, d_c – длина катодного слоя, S – площадь части поверхности катода, занятой разрядом, R – величина балластного сопротивления в разрядной цепи, U_0 – приложенное к разрядной цепи внешнее напряжение, от которого, как следует из (13), зависит плотность разрядного тока.

Соотношения (1)–(13) определяют характеристики катодного слоя тлеющего разряда при наличии на поверхности катода тонкой диэлектрической пленки и позволяют оценить влияние усиленной температурой полевой электронной эмиссии на их значения и на вольт-амперную характеристику разряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисления проводили для разряда в аргоне при $p = 133$ Па с алюминиевым катодом без диэлектрической пленки и с пленкой оксида алюминия при следующих значениях параметров [15, 23, 24]: $\varphi_m = 4.5$ эВ, $\chi_d = 2$ эВ, $\varepsilon_f = 3$, $\lambda_e = \lambda_{e0}(E_{f0}/E_f)^q$, $\lambda_{e0} = 0.3$ нм, $E_{f0} = 5 \times 10^8$ В/м, $q = 0.65$, $\Delta\varepsilon = 0.125$ эВ, $m_e^* = m_e$, $\gamma_i = \gamma_{i0}(E_c/n)^{0.6}$, $\gamma_{i0} = 0.025$, где m_e – масса электрона в вакууме, n – концентрация рабочего газа, $E_c = E(H_f)$ – напряженность электрического поля у поверхности катода в разряде, причем величина отношения E_c/n в выражении для γ_i берется в килоаунсендах ($1 \text{ кТд} = 10^{-18} \text{ В} \cdot \text{м}^2$). Использовали значения коэффициентов $\beta = 3.8$ и $s_f = 10^{-3}$ [23, 35], а также аналитические аппроксимации интегралов $I_1(\varepsilon_1)$, $I_2(\varepsilon_2)$ и функции $v(y)$, предложенные в [11, 36]. Толщину H_f диэлектрической пленки считали равной 6 нм, поскольку, как показано в [37], в разряде не происходит пробой таких тонких пленок, обусловленный образованием в них электронных лавин.

Расчитанные при $j/p^2 = 5 \times 10^{-4}$ А/(м · Па)² зависимости эмиссионной эффективности пленки δ_f , эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода γ_{eff} , напряженности электрического поля у поверхности катода в разряде E_c и в пленке E_f от температуры T катода с пленкой приведены на рис. 1. Из него следует, что при увеличении температуры до 500 К эмиссионные характеристики катода изменяются незначительно, так как механизм электронной эмиссии

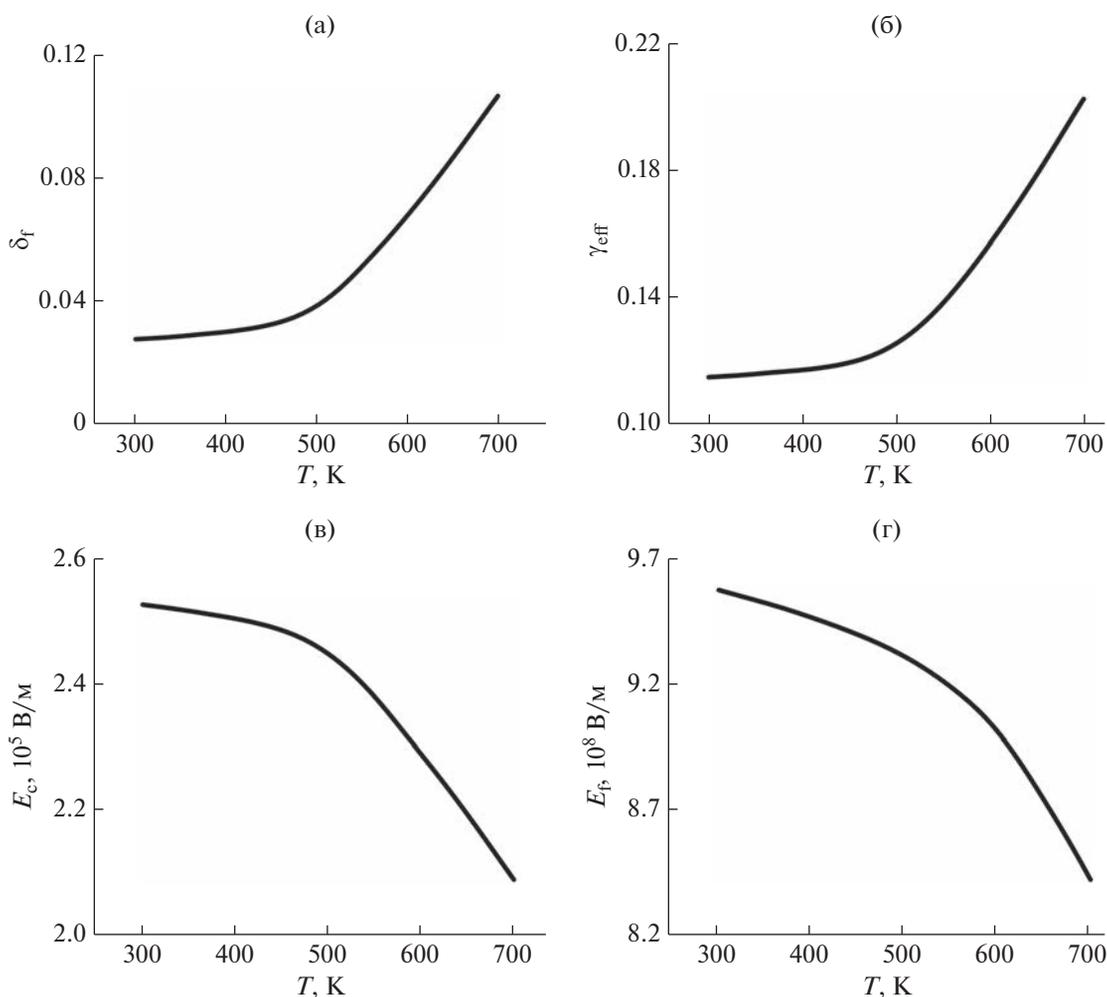


Рис. 1. Зависимости от температуры эмиссионной эффективности диэлектрической пленки (а), эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода (б), напряженности электрического поля у поверхности катода в разряде (в) и в диэлектрической пленке (г).

из подложки катода в пленку остается полевым. При дальнейшем же повышении температуры заметно возрастает энергия эмиттируемых в диэлектрик электронов, что приводит к увеличению эмиссионной эффективности пленки δ_f и, как следует из (9), к возрастанию эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода γ_{eff} . Это обуславливает некоторое уменьшение величины E_c , приводящее, как показывают расчеты, лишь к незначительному снижению доли f_{es} эмиттированных с катода электронов, которые не возвращаются на его поверхность, что не оказывает заметного влияния на γ_{eff} и U_c . Происходит также некоторое уменьшение E_f , поскольку при более высокой температуре катода вследствие усиления полевой электронной эмиссии условие (10) выполняется при меньшей напряженности электрического поля в пленке.

Из рис. 2, где изображены вольт-амперные характеристики разряда $U_c(j)$, видно, что в случае разряда с катодом без диэлектрической пленки имеет место согласие результатов расчета (штриховая линия) с экспериментальными данными [38] (точки), подтверждающее удовлетворительную точность использованной модели катодного слоя тлеющего разряда. Наличие же на катоде тонкой диэлектрической пленки обуславливает существенное снижение U_c при той же плотности разрядного тока вследствие большего значения γ_{eff} . С увеличением температуры катода величина снижения U_c , а значит и E_c , возрастает из-за увеличения вклада усиленной полевой электронной эмиссии в эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода. Это должно приводить к уменьшению энергии бомбардирующих катод ионов рабочего газа, к уменьшению интен-

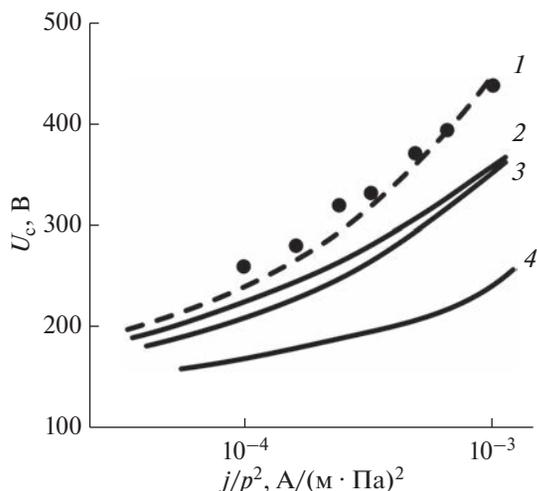


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика тлеющего разряда с катодом без диэлектрической пленки (штриховая линия) и с пленкой (сплошные линии) при 300 (1, 2), 500 (3) и 700 К (4). Точки – экспериментальные значения U_c в случае катода без пленки [38].

сивности его распыления в разряде и к увеличению долговечности прибора.

Таким образом, термополевой механизм эмиссии электронов из металлической подложки катода в его тонкую поверхностную диэлектрическую пленку может заметно влиять на процессы, протекающие у поверхности катода в газовом разряде, уже при температуре, превосходящей комнатную на несколько сотен градусов. Следовательно, его необходимо принимать во внимание при моделировании процессов в разрядах с такими катодами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сформулирована модель тлеющего газового разряда при наличии на катоде тонкой диэлектрической пленки заданной толщины. В ней наряду с ионно-электронной эмиссией с поверхности катода принимается во внимание также термополевая эмиссия электронов из металлической подложки катода в пленку под действием сильного электрического поля, создаваемого в условиях разряда накапливающимися в пленке положительными зарядами. Рассчитаны зависимости эмиссионных параметров катода и характеристик разряда от температуры. Показано, что уже при температуре катода, превышающей комнатную на несколько сотен градусов, термополевой механизм электронной эмиссии может обуславливать заметное улучшение его эмиссионных свойств и существенное снижение катодного падения напряжения разряда. Поэтому такой механизм необходимо учитывать при моделировании

характеристик тлеющего разряда в случае наличия на катоде тонких диэлектрических пленок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Научно-исследовательского университета “Высшая школа экономики”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Долгопрудный: ИД “Интеллект”, 2009. 736 с.
2. Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. Физика тлеющего разряда. С.-Пб.: Лань, 2010. 512 с.
3. Byszewski W.W., Li Y.M., Budinger A.B., Gregor P.D. // Plasma Sources Sci. Technol. 1996. V. 5. № 4. P. 720. <https://www.doi.org/10.1088/0963-0252/5/4/014>
4. Hadrath S., Beck M., Garner R.C., Lieder G., Ehlbeck J. // J. Phys. D. 2007. V. 40. № 1. P. 163. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/40/1/009>
5. Murphy E.L., Good R.H. // Phys. Rev. 1956. V. 102. № 6. P. 1464. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1464>
6. Modinos A. Field, Thermionic, and Secondary Electron Emission Spectroscopy. N.Y.: Springer Science, 1984. 376 p.
7. Ptitsin V.E. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012019. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012019>
8. Radmilović-Radjenović M., Radjenović B. // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17. № 2. P. 024005. <https://www.doi.org/10.1088/0963-0252/17/2/024005>
9. Venkatraman A. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. № 19. P. 194101. <https://www.doi.org/10.1063/1.4876606>
10. Haase J.R., Go D.B. // J. Phys. D. 2016. V. 49. № 5. P. 055206. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/49/5/055206>
11. Benilov M.S., Benilova L.G. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. № 6. 063307. <https://www.doi.org/10.1063/1.4818325>
12. Riedel M., Düsterhöft H., Nagel F. // Vacuum. 2001. V. 61. № 2–4. P. 169. [https://www.doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00112-9](https://www.doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00112-9)
13. Bondarenko G.G., Fisher M.R., Kristya V.I., Prassitski V.V. // Vacuum. 2004. V. 73. P. 155. <https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.004>
14. Hadrath S., Ehlbeck J., Lieder G., Sigener F. // J. Phys. D. 2005. V. 38. № 17. P. 3285. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/38/17/S33>
15. Suzuki M., Sagawa M., Kusunoki T., Nishimura E., Ike-da M., Tsuji K. // IEEE Trans. Electron Devices. 2012. V. 59. № 8. P. 2256. <https://www.doi.org/10.1109/TED.2012.2197625>
16. Bondarenko G.G., Fisher M.R., Kristya V.I. // Vacuum. 2016. V. 129. P. 188. <https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.01.008>
17. Doughty D.K., Den Hartog E.A., Lawler J.E. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. № 4. P. 352. <https://www.doi.org/10.1063/1.95628>

18. *Jensen K.L.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. № 2. P. 024911.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2752122>
19. *Dionne M., Coulombe S., Meunier J.-L.* // *J. Phys. D.* 2008. V. 41. № 24. P. 245304.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/41/24/245304>
20. *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 3. С. 5.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352817030088>
21. *Holgate J.T., Coppins M.* // *Phys. Rev. Appl.* 2017. V. 7. № 4. P. 044019.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.044019>
22. *Jensen K.L.* // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. № 6. P. 065302.
<https://doi.org/10.1063/1.5109676>
23. *Bondarenko G.G., Kristya V.I., Savichkin D.O.* // *Vacuum.* 2018. V. 149. P. 114.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.028>
24. *Крестя В.И., Мьо Ту Ха, Фишер М.Р.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 6. С. 846.
<https://www.doi.org/10.31857/S0367676520060149>
25. *Phelps A.V., Petrović Z.Lj.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999. V. 8. № 3. P. R21.
<https://www.doi.org/10.1088/0963-0252/8/3/201>
26. *Forbes R.G.* // *Solid-State Electronics.* 2001. V. 45. № 6. P. 779.
[https://www.doi.org/10.1016/S0038-1101\(00\)00208-2](https://www.doi.org/10.1016/S0038-1101(00)00208-2)
27. *Rumbach P., Go D.B.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. № 10. P. 103302.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4764344>
28. *Бондаренко Г.Г., Фишер М.Р., Мьо Ту Ха, Крестя В.И.* // *Изв. вузов. Физика.* 2019. Т. 62. № 1. С. 72.
29. *Kusunoki T., Sagawa M., Suzuki M., Ishizaka A., Tsuji K.* // *IEEE Trans. Electron Devices.* 2002. V. 49. № 6. P. 1059.
<https://www.doi.org/10.1109/TED.2002.1003743>
30. *Bondarenko G.G., Fisher M.R., Kristya V.I., Bondariev V.* // *High Temp. Material Proc.* 2022. V. 26. № 1. P. 17.
<https://www.doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2021041820>
31. *Крестя В.И., Мьо Ту Ха* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 5. С. 63.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096020030103>
32. *Arhipenko V.I., Kirillov A.A., Safronau Y.A., Simonchik L.V., Zgirouski S.M.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2009. V. 18. № 4. P. 045013.
<https://www.doi.org/10.1088/0963-0252/18/4/045013>
33. *Крестя В.И., Фишер М.Р.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2012. Т. 76. № 5. С. 673.
34. *Крестя В.И., Йе Хаунг Тун* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2014. Т. 78. № 6. С. 752.
<https://www.doi.org/10.7868/S0367676514060179>
35. *Крютченко О.Н., Маннанов А.Ф., Носов А.А., Степанов В.А., Чиркин М.В.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 6. С. 93.
36. *Forbes R.G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. № 11. P. 113122.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2354582>
37. *Зыкова Е.В., Кучеренко Е.Т., Айвазов В.Я.* // *Радиотехника и электроника.* 1979. Т. 24. № 7. С. 1464.
38. *Rózsa K., Gallagher A., Donkó Z.* // *Phys. Rev. E.* 1995. V. 52. № 1. P. 913.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevE.52.913>

Modeling of the Influence of Temperature on the Emission Properties of a Cathode with a Thin Insulating Film in a Glow Gas Discharge and the Discharge Voltage–Current Characteristic

G. G. Bondarenko^{1, *}, V. I. Kristya^{2, **}, M. R. Fisher^{2, ***}

¹National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

²Bauman Moscow State Technical University, Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia

*e-mail: gbondarenko@hse.ru

**e-mail: kristya@bmstu.ru

***e-mail: fishermr@bmstu.ru

A model of glow gas discharge in the presence of a thin insulating film on the cathode is formulated. It takes into account that under discharge current flow, due to the bombardment of the cathode by ions, positive charges accumulate on the film and generate strong electric field in it. As a result, field emission of electrons from the cathode metal substrate into the film starts, which, with an increase in its temperature, transforms into thermal-field emission. Electrons move in the film, being accelerated by the electric field and decelerated in collisions with phonons, and some of them leave the film into the discharge, increasing the effective ion-electron emission yield of the cathode. The electric field strength in the film is determined from the condition that the density of the discharge current and the density of the emission current from the cathode metal substrate into the film are equal. The dependences of the film emission efficiency, the effective ion-electron emission yield of the cathode, and the discharge characteristics on the cathode temperature are calculated. It is shown that already at a temperature exceeding room temperature by several hundred degrees, the temperature enhancement of field electron emission from the metal substrate into the film can noticeably influence the cathode emission properties and the discharge voltage-current characteristic.

Keywords: glow gas discharge, cathode voltage drop, insulating film, ion-electron emission, field electron emission, thermal-field electron emission, film emission efficiency, cathode effective electron emission yield, discharge voltage-current characteristic.

УДК 53.043

СКОЛЬЗЯЩЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПУЧКОВ УСКОРЕННЫХ ПРОТОНОВ С ИСКРИВЛЕННОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2023 г. Л. А. Жилияков^а, *, В. С. Куликаускас^а

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

*e-mail: zhiliakovla@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Работа направлена на продолжение исследования эффекта “гайдинга” в различных аспектах. Благодаря этому эффекту возможно организовать бесконтактное прохождение пучков ускоренных заряженных частиц вдоль диэлектрической поверхности. В частности, при взаимодействии с диэлектрической пластиной эффект гайдинга обеспечивает прохождение пучков протонов без ионизационных потерь энергии. Проведен эксперимент по скользящему взаимодействию пучков ускоренных протонов с искривленной диэлектрической стенкой, в котором пучки протонов прижимались к поверхности стенки внешним электрическим полем. Для пучков, испытавших такое взаимодействие, проводили измерения энергетического спектра. Сравнение энергетических спектров исходного пучка и пучка, прошедшего в скользящем режиме вдоль искривленной диэлектрической стенки, показало, что в этом взаимодействии так же, как и при скольжении вдоль плоской диэлектрической стенки, пучки протонов не испытывают ионизационных потерь энергии.

Ключевые слова: пучок протонов, эффект гайдинга, искривленная диэлектрическая стенка, ионизационные потери энергии, бесконтактное прохождение.

DOI: 10.31857/S1028096023010272, **EDN:** BLWNWR

ВВЕДЕНИЕ

Исследования протяженного (по длине капилляра) скользящего взаимодействия пучков ускоренных заряженных частиц с диэлектрическими капиллярами в последнее время привлекают внимание благодаря обнаруженному при таком взаимодействии эффекту “гайдинга” [1–3]. Этот эффект обусловлен самоорганизующейся электризацией диэлектрической поверхности. При этом наблюдается ряд интересных явлений. В частности, благодаря этому эффекту возможно бесконтактное прохождение пучков ускоренных заряженных частиц вдоль диэлектрической поверхности, когда не изменяется зарядовое состояние ионов [1] и не отмечается обмен энергией между частицами пучка и стенкой [2]. Наибольшее количество работ в этом направлении посвящено прохождению пучков заряженных частиц (электронов, ионов) через различные диэлектрические каналы – цилиндрические [1, 3–14] или конические трубки [15–22]. Также проводятся эксперименты по пропусканию пучков через изогнутые трубки [23, 24]. Эти работы носят не только фундаментальный характер, но и имеют практиче-

скую направленность – на основе наблюдаемых эффектов открываются возможности создания новых компактных устройств для транспортировки, фокусировки и управления пучками.

Цель настоящих исследований – выяснение характера движения протонов в пристенной области, а также исследование возможности управления пучком при пропускании его вдоль искривленной диэлектрической поверхности.

Ранее [2] при экспериментальных исследованиях скользящего взаимодействия пучков ускоренных протонов с поверхностью диэлектрической (стеклянной) пластины было отмечено, что энергетические спектры прямого и скользящего пучков в пределах погрешности эксперимента совпадают. Этот эксперимент показал, что пучки ускоренных протонов при скольжении вдоль диэлектрической пластины не испытывают ионизационных потерь энергии. В настоящей работе проведено сравнение энергетических спектров прямого пучка протонов и пучка протонов, испытавшего скользящее взаимодействие с искривленной диэлектрической поверхностью.

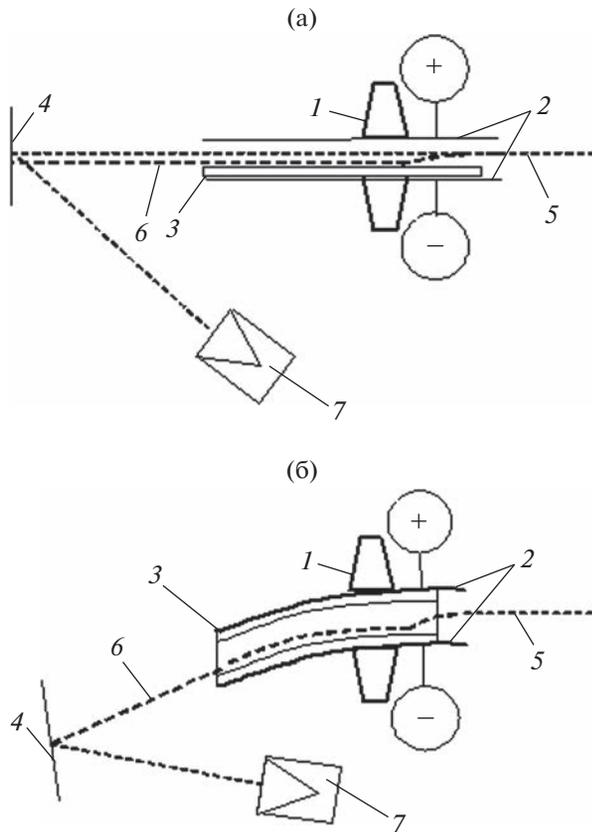


Рис. 1. Схема экспериментального участка с использованием плоской (а) или искривленной поверхности (б): 1 – гониометр; 2 – отклоняющий конденсатор; 3 – пластина из ПММА или искривленная стеклянная трубка; 4 – экран или мишень; 5 – исходный пучок протонов; 6 – скользящий пучок протонов; 7 – детектор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Схема рабочего участка показана на рис. 1. В качестве источника пучков ускоренных протонов использовали каскадный ускоритель КГ-500 НИИЯФ МГУ, позволяющий получать пучки с энергией 50–500 кэВ и током до 100 мкА. Пучок протонов от ускорителя по ионопроводу направлялся в вакуумную камеру, где был смонтирован рабочий участок. В вакуумной камере пучок протонов 5 направляется либо напрямую на экран 3, либо проходит через отклоняющий конденсатор 2, закрепленный на гониометре 1. Использовали как плоский, так и искривленный отклоняющие конденсаторы. В первом случае (рис. 1а) на отрицательно заряженной обкладке закрепляли диэлектрическую пластину. Во втором (рис. 1б) – искривленный конденсатор, который представлял собой искривленную стеклянную трубку с металлическими обкладками. В обоих случаях скольжение пучков протонов по диэлектрической стенке было обеспечено тем, что на конденсатор подавали отклоняющее напряжение до 5 кВ.

Вследствие этого поперечное электрическое поле прижимало пучок протонов к диэлектрической стенке. В то же время благодаря эффекту гайдинга, обусловленному тем, что поверхность диэлектрической стенки заряжалась одноименным зарядом с частицами пучка, они изолировались от контакта со стенкой. В результате совместных действий сил, прижимающих пучок к стенке и отталкивающих его от нее, пучок протонов двигался в скользящем режиме вдоль стенки 6. При настройке эксперимента визуальные наблюдения следа пучка осуществляли с помощью экрана 3, покрытого сцинтиллятором и установленного за отклоняющим конденсатором. В эксперименте, в котором измеряли энергетический спектр пучка, экран с сцинтиллятором заменяли мишенью, на которой происходило рассеивание пучка протонов. В качестве мишени использовали тонкую пленку золота (100 Å), напыленную на кремниевую пластину. Измерения проводили методом Резерфордского обратного рассеяния (РОР). Рассеянное излучение регистрировали с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора 7. Энергетическое разрешение детектора с предусилителем составляло 12 кэВ.

ЭКСПЕРИМЕНТ

С целью уточнения вопроса об обмене энергии между скользящим пучком и диэлектрической стенкой в качестве материала диэлектрика использовали полиметилметакрилат (ПММА) (оргстекло). Такой эксперимент позволяет провести качественный экспресс-тест на характер скользящего взаимодействия пучка ускоренных заряженных частиц, прижимаемого поперечным электрическим полем к стенке, с диэлектрической поверхностью. А именно, имеет ли место контакт пучка с поверхностью, или взаимодействие носит бесконтактный характер. Дело в том, что ПММА имеет низкую температуру размягчения (~150°C) и радиационно нестойкий. В контрольных экспериментах при нормальном падении пучка на поверхность эрозия пластины ПММА (ее прогорание) происходила за время менее 1 с даже при низкой энергии пучка (50 кэВ) и малой величине тока (1–2 мкА).

Эксперимент по скользящему взаимодействию пучка протонов с пластиной из ПММА проводили при энергии пучка от 100 до 400 кэВ и токе от 10 до 50 мкА. Расходимость пучка 0.1°. Направление распространения исходного пучка параллельно поверхности пластины. Диаметр пучка 2 мм. Расстояние от центра пучка до поверхности пластины 2 мм. Время взаимодействия пучка с пластиной составляло до 30 мин. После проведения скользящего облучения на пластине ПММА следов эрозии не отмечено. Данный эксперимент подтверждает принятую в настоящее время модель скользящего взаимодействия пучков заряженных частиц с диэлектрической стенкой. Со-

гласно этой модели, при скольжении пучка вдоль диэлектрической поверхности происходит изоляция частиц пучка от стенки за счет электростатического взаимодействия заряженных частиц со стенкой, одновременно заряженной в начальный момент самим пучком, и прохождение пучков вдоль стенки является бесконтактным. Кроме того, в экспериментах с пластиной из ПММА отмечено, что режим скольжения пучка без рассеяния наблюдается при поперечной энергии пучка до 1000 эВ, т.е. существенно более высокой, чем в случае использования стеклянной пластины (до 400 эВ) [2]. Отсюда можно оценить угол падения исходного пучка на поверхность пластины ПММА, при котором пучок переходит в скользящий режим без рассеяния – до 3°. Для стеклянной пластины этот угол составляет до 2°.

Предложенная модель [25] электродинамической изоляции пучка ускоренных заряженных частиц от диэлектрической стенки при воздействии на пучок внешнего поперечного электрического поля, прижимающего пучок к стенке, не исключает возможности того, что самоизоляция пучков от стенки должна происходить не только при скольжении пучка вдоль плоской поверхности, но и при скольжении вдоль искривленной поверхности. Были проведены эксперименты по сравнению РОР-спектров исходного пучка протонов и пучка протонов, испытавших скользящее взаимодействие с искривленной диэлектрической поверхностью.

Возможность скольжения по искривленной поверхности пучков протонов, прижимаемых электрическим полем к стенке, исследовали при энергии пучка 300 кэВ. В качестве искривленной диэлектрической поверхности использовали внутреннюю поверхность искривленной стеклянной трубки с радиусом кривизны $R = 50$ см, длина трубки 15 см, внешний диаметр 4 мм, внутренний 3 мм. На рис. 2 представлен РОР-спектр протонов, испытавших скользящее взаимодействие с искривленной поверхностью в сравнении со спектром исходного пучка. В данном эксперименте существенным являлся вопрос, насколько изменится энергия протонов, испытавших скользящее взаимодействие с искривленной поверхностью, по сравнению с энергией протонов исходного пучка (сдвиг пика). В экспериментах сдвиг пика составил не более одного канала (0.5 кэВ). Отсюда можно сделать вывод, что изменение энергии пучка протонов, испытавших скользящее взаимодействие с искривленной поверхностью, не превышает 0.5 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Если бы при описанном скользящем взаимодействии пучков протонов с поверхностью изогнутой стеклянной трубки они испытывали ионизационные потери энергии (т.е. происходил бы контакт частиц пучка с поверхностью диэлектрика и проникновение протонов вглубь материала стен-

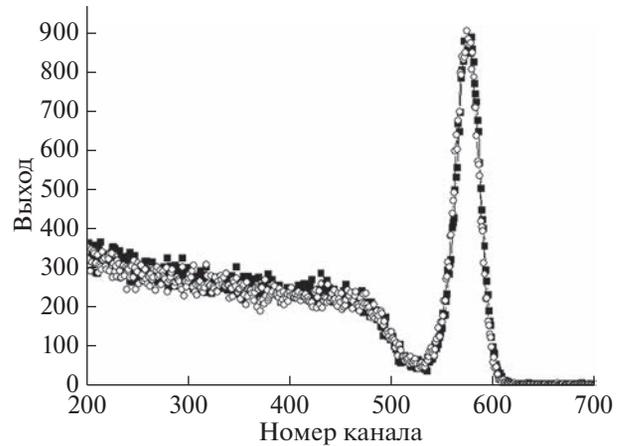


Рис. 2. РОР-спектры пучков протонов исходного (кружки) и скользящего по искривленной диэлектрической поверхности (квадраты).

ки), то длина их распространения не превышала бы длины пробега, обусловленной удельными ионизационными потерями энергии. В этом случае на расстоянии, превышающем длину пробега, пучок невозможно было бы зарегистрировать. Соответствующую длину пробега протона в стекле можно оценить по формуле Бете–Блоха для удельных ионизационных потерь энергии:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} Z_n \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{I_{\text{ион}}(1-\beta^2)} \right) - \beta^2 - \delta - U \right].$$

Используя упрощающие соотношения, связанные с тем, что при названной энергии пучок протонов можно считать нерелятивистским и эмпирические значения коэффициентов взяты из [26], эта длина не превышает 10 мкм. В эксперименте длина участка скольжения пучка протонов (от точки падения пучка на поверхность трубки до конца трубки) составляла около 10 см, т.е. на четыре порядка больше. Энергетический спектр скользящего пучка отличается от спектра исходного пучка с точностью до погрешности измерений (менее чем на 0.2%).

Таким образом, экспериментально показано, что скользящий режим бесконтактного прохождения пучков протонов, прижимаемых внешним поперечным электрическим полем к диэлектрической поверхности, возможен не только в случае плоской поверхности, но и в случае искривленной поверхности. И в том, и в другом случае скользящие пучки практически не испытывают ионизационных потерь энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stolterfoht N., Bremer J.-H., Hoffmann V., Hellhammer R., Fink D., Petrov A., Sulik B.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 133201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.133201>
2. *Жуляков Л.А., Костановский А.В., Иферов Г.А., Куликаускас В.С., Похил Г.П., Швей И.В.* // Поверх-

- ность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2002. № 11. С. 65.
3. *Stolterfoht N., Hoffmann V., Hellhammer R., Pesica Z.D., Finka D., Petrova A., Sulikab B.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 203. P. 246. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)02224-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)02224-3)
 4. *Sahana M.B., Skog P., Viktor Gy., Kumar R.T.R., Schuch R.* // Phys. Rev. A. 2006. V. 73. P. 040901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.73.040901>
 5. *Вохмянина К.А., Жилияков Л.А., Похил Г.П.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 6. С. 828.
 6. *Vokhmyanina K.A., Zhilyakov L.A., Kostanovsky A.V., Kulikauskas V.S., Petukhov V.P., Pokhil G.P.* // J. Phys. A. 2006. V. 39. P. 4775.
 7. *Stolterfoht N.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. P. 032901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.87.032901>
 8. *Lemella C., Burgdörfer J., Aumayr F.* // Prog. Surf. Sci. 2013. V. 88. № 3. P. 237. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2013.06.001>
 9. *Vikora Gy., Rajendrakumara R.T., Pešič Z.D., Stolterfoht N., Schucha R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2005. V. 233. P. 218. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.03.109>
 10. *Matefi-Tempfli S., Matefi-Tempfli M., Piraux L., Juhasz Z., Biri S., Fekete E., Ivan I., Gall F., Sulik B., Viktor Gy., Palinkas J., Stolterfoht N.* // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 3915. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/050>
 11. *Fursatz M., Meissl W., Pleschko S., Gebeshuber I.C., Stolterfoht N., Winter H.P., Aumayr F.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. V. 58. P. 319. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/58/1/071>
 12. *Skog P., Soroka I.L., Johansson A., Schuch R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 258. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.12.127>
 13. *Juhasz Z., Sulik B., Biri I.S., Tokesi K., Fekete E., Matefi-Tempfli S., Matefi-Tempfli M., Viktor G., Takacs E., Palinkas J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 321. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.10.017>
 14. *Li D.H., Wang Y.Y., Zhao Y.T., Xiao G.Q., Zhao D., Xu Z.F., Li F.L.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 469. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.11.041>
 15. *Nebiki T., Yamamoto T., Narusawa T., Breese M.B.H., Teo E.J., Watt F.* // J. Vac. Sci. Technol. A. V. 21. № 5. P. 1671. <https://doi.org/10.1116/1.1597889>
 16. *Hasegawa J., Shiba S., Fukuda H., Oguri Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 2125. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.02.051>
 17. *Sekiba D., Yonemura H., Nebiki T., Wilde M., Ogurae S., Yamashita H., Matsumoto M., Kasagi J., Iwamura Y., Itoh T., Matsuzaki H., Narusawa T., Fukutani K.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 4027. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.06.032>
 18. *Iwai Y., Ikeda T., Kojima T.M., Yamazaki Y., Maeshima K., Imamoto N., Kobayashi C.T., Nebiki T., Narusawa T., Pokhil G.P.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 023509 <https://doi.org/10.1063/1.2834695>
 19. *Nebiki T., Yamamoto T., Narusawa T., Breese M.B.H., Teo E.J., Watt F.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. P. 1671. <https://doi.org/10.1116/1.1597889>
 20. *Wickramarachchi S.J., Dassanayake B.S., Keerthisinghe D., Ayyad A., Tanis J.A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 1248. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.11.089>
 21. *Wang W., Chen J., Yu D.Y., Yang B., Wu Y.H., Zhang M.W., Ruan F.F., Cai X.H.* // Phys. Scripta. 2011. V. 144. P. 014023. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2011/T144/014023>
 22. *Gong Z., Yan S., Ma H., Nie R., Xue J., Wang Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 272. P. 370. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.01.103>
 23. *Kojima T.M., Ikeda T., Kanai Y., Yamazaki Y., Esaulov V.A.* // J. Phys. D. 2011. V. 44. P. 355201. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/35/355201>
 24. *Kojima T.M., Ikeda T., Kanai Y., Yamazaki Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 354. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.11.031>
 25. *Жилияков Л.А., Куликаускас В.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 6. С. 71. <https://doi.org/10.31857/S1028096022060188>
 26. *Черняев А.П.* Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом. М.: Физматлит, 2004. 152 с.

Sliding Interaction of Accelerated Proton Beams with Curved Dielectric Surface

L. A. Zhilyakov^{1, *}, V. S. Kulikauskas¹

¹Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: zhiliakovla@mail.ru

The work is aimed at continuing the study of the “guiding” effect in various aspects. Due to this effect, it is possible to organize contactless transmission of beams of accelerated charged particles along a dielectric surface. In particular, when interacting with a dielectric plate, the guiding effect ensures the transmission of proton beams without ionization energy losses. An experiment was carried out on the sliding interaction of accelerated proton beams with a curved dielectric wall, in which proton beams were pressed against the wall surface by an external electric field. For beams that experienced such an interaction, the energy spectrum was measured. Comparison of the energy spectra of the initial beam and the beam that passed in a sliding mode along a curved dielectric wall showed that in this interaction, as well as when sliding along a flat dielectric wall, proton beams do not experience ionization energy losses.

Keywords: proton beam, guiding effect, curved dielectric wall, ionization energy loss, non-contact transmission.

УДК 537.534

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И АТОМОМ ВОДОРОДА В ВОЗБУЖДЕННОМ p -СОСТОЯНИИ

© 2023 г. С. С. Москаленко^а, И. К. Гайнуллин^{а, *}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119992 Россия

*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 28.01.2022 г.

После доработки 27.02.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2022 г.

Численно изучены некоторые особенности электронного обмена между ионами и поверхностью металлов, обусловленные ее атомной структурой. Моделирование основано на трехмерной реализации метода распространения волновых пакетов. Изученная система состояла из металлической поверхности Al(110) и возбужденного атома водорода с электроном, находящимся в p -состоянии, которому не свойственна сферическая симметрия. При рассмотрении модельной статической задачи было показано, что электронный обмен более эффективен при ориентации оси симметрии p -орбитали перпендикулярно поверхности металла, нежели параллельно. Также анализ полученных данных показал, что зависимость заселенности энергетического уровня атома от времени имеет экспоненциальный спад. Рассмотрение динамической задачи показывает, что для движущегося вдоль поверхности металла возбужденного атома водорода электронный обмен не зависит от ориентации p -орбитали относительно направления движения атома. Исследование динамики электронного обмена с поверхностью позволяет наблюдать для p -орбиталей, ось симметрии которых направлена параллельно поверхности металла, расхождения двух частей электронной плотности переходящего на поверхность электрона относительно плоскости симметрии p -орбитали.

Ключевые слова: ионные пучки, электронный обмен, трехмерное моделирование, рассеяние медленных ионов.

DOI: 10.31857/S1028096022110152, EDN: BKJIQJ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и текущее состояние

Изучение взаимодействия ионных пучков с поверхностью твердых тел имеет большое значение для фундаментальной и прикладной физики. Эффектам, проявляющимся при таком взаимодействии, найдено широкое применение в диагностике твердых тел, контролируемой модификации свойств поверхности, лечении онкологических заболеваний и создании функциональных покрытий [1–3].

Процессы, происходящие при взаимодействии атомных частиц с поверхностью, можно разделить на упругие и неупругие. В случае первых полная кинетическая энергия системы сохраняется. К ним относятся такие процессы как распыление атомов твердого тела, рассеяние ионов и модификация кристаллической решетки. В свою очередь, к неупругим процессам относятся, например, электронная эмиссия, перестройка электронной подсистемы атомов и электронный обмен.

Среди неупругих процессов, происходящих при взаимодействии иона с поверхностью, рассмотрим зарядовый (электронный) обмен. Изучение механизмов зарядового обмена важно для физики твердого тела, атомной физики и смежных областей, поскольку данный процесс используют при диагностике химического состава поверхности, определении работы выхода металлов, создании газовых сенсоров и высокоэффективных источников отрицательных ионов [4–14].

Процессы электронного обмена бывают трех видов. Первый – это резонансный электронный обмен, то есть процесс обмена электронами, находящимися в зоне проводимости, с сохранением энергии электрона. Второй вид процессов – двухэлектронные оже-процессы. Третий вид – это квазирезонансный электронный обмен с участием электронов внутренней оболочки частиц системы. Последний из упомянутых процессов возможен только для определенной комбинации ионов инертных газов и металлической поверхности. Для него характерна осцилляция зарядового со-

стояния рассеянных ионов, которую можно объяснить с помощью модели Ландау–Зинера [15]. Так как при электронном обмене с металлами одноэлектронные процессы зарядового обмена доминируют над многоэлектронными, резонансный электронный обмен является наиболее важным, и его активно изучают в последнее время [16–41].

Стоит отметить, что резонансный электронный обмен играет немаловажную роль при диагностике состава поверхности методом рассеяния медленных ионов, обладающим наилучшей поверхностной чувствительностью [42–58], что позволяет изучать самый верхний слой поверхности (вплоть до 1–2 атомных слоев). Так как большинство экспериментальных установок регистрирует положительно заряженные ионы, необходимо определять такие характеристики как вероятность их нейтрализации и сечение рассеяния. В противном случае спектральный анализ рассеянных ионов приведет к неточным результатам определения состава поверхности.

Помимо экспериментального изучения зарядового обмена, немаловажно его численное моделирование, так как не все закономерности и физические величины могут быть непосредственно измерены в ходе эксперимента (например, распределение электронной плотности).

В настоящий момент относительно хорошо теоретически изучены закономерности зарядового обмена с участием электронов в состояниях со сферической симметрией (*s*-состояниях). Но большинство внешних орбиталей атомов не обладает сферической симметрией. Поэтому актуально построение расчетно-теоретических моделей электронного обмена и разработка численных методик, которые будут учитывать электронные состояния, не обладающие таким свойством.

Расчетно-теоретическое изучение электронного обмена

В общем случае электронный обмен описывают многоэлектронным уравнением Шредингера. Однако для его решения необходимы многоэлектронные волновые функции, которые невозможно использовать в силу большого объема требуемых вычислительных мощностей устройства для расчетов [59].

Чтобы численно моделировать физическую задачу необходимо использовать ряд упрощений. Часто применяют приближение Борна–Оппенгеймера, которое основано на том, что масса электрона на несколько порядков меньше массы атомного ядра, а значит, электронные процессы происходят намного быстрее взаимодействий с ядром и практически на них не влияют. Поэтому в данном приближении твердое тело рассматри-

вают как систему неподвижно закрепленных атомов, а движение налетающей частицы происходит по классической траектории. Иначе говоря, электронные переходы не влияют на траекторию частицы.

Также при численном моделировании используют адиабатическое приближение, в рамках которого эффективность электронного перехода не зависит от скорости и текущей заселенности электронного уровня иона или атома [60]. Изменение заселенности уровня иона/атома и вероятность электронного перехода в рамках этой модели можно получить путем интегрирования полуклассического кинетического уравнения.

Относительно строгое квантово-механическое описание резонансного электронного обмена основано на решении уравнения Шредингера с гамильтонианом Андерсона–Ньюнса [61]. Для расчета матричных элементов взаимодействия используют адиабатическое приближение. Несмотря на то, что многие экспериментальные данные и важные закономерности электронного обмена были объяснены с помощью адиабатического приближения и кинетического уравнения, учет неадиабатических эффектов оказывает существенное влияние на конечное зарядовое состояние [62].

Поэтому в последние десятилетия все чаще используют метод распространения волновых пакетов [63], в рамках которого необходимо найти решение нестационарного трехмерного уравнения Шредингера (более подробное описание ниже). И хотя в настоящее время происходит рост вычислительных возможностей современных компьютеров, прямое решение нестационарного уравнения Шредингера для крупных систем остается актуальной проблемой, поскольку моделирование процесса резонансного электронного обмена между атомной частицей и металлической поверхностью основано на численном решении в достаточно большой пространственной области (порядка 10^3 – 10^4 нм³).

Для решения трехмерного нестационарного уравнения Шредингера используют несколько подходов. Первый из них основан на спектральном разложении нестационарных волновых функций, но является неточным для некоторых моделируемых систем. Во втором подходе применяют расширение базиса в сферических или сферoidalных координатах. Третий подход заключается в прямых решениях нестационарного уравнения Шредингера в декартовых координатах с использованием метода конечных разностей, метода конечных объемов или метода конечных элементов. Так как реальные трехмерные вычисления весьма ресурсозатратны, необходимо использовать параллельные многопроцессорные вычисления. Такой способ расчета не применим для второго подхода (расширение базиса), но осуществим для методов

конечных разностей, конечных объемов или конечных элементов. Последние два имеют довольно сложную реализацию по сравнению с методом конечных разностей, к тому же недавно появившиеся подходы дают некоторое преимущество для метода конечных разностей, делая его более эффективным при параллельных вычислениях.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Постановка задачи

Модельная система состоит из атома Н в возбужденном p -состоянии и металлической поверхности Al(110) (рис. 1). Рассматриваемый атом Н был помещен в начало координат, ось Z направлена противоположно нормали к поверхности металла.

Рассмотрим два типа модельных задач: статическую, когда расстояние от атома до поверхности фиксировано, и динамическую, когда атом движется параллельно поверхности. В обоих случаях исследованию подлежит зависимость зарядового обмена от ориентации p -орбитали атома водорода относительно координатных осей: когда ось симметрии электронной плотности лежит в плоскости XU и когда направлена вдоль оси Z . Решение первой задачи, кроме этого, позволяет изучить электронный обмен при разных расстояниях между атомом и поверхностью. При решении динамической задачи разные ориентации p -орбитали рассмотрены относительно направления скорости движения атома вдоль поверхности.

Метод распространения волновых пакетов

В настоящей работе использована трехмерная реализация [64–67] метода распространения волновых пакетов, который не опирается на адиабатическое приближение, поэтому позволяет моделировать более сложные системы по сравнению с системами, опирающимися на адиабатическое приближение. Согласно квантовой механике, частицы можно представить в виде волнового пакета, частотные характеристики которого содержат информацию о состоянии частицы, а скорость распространения совпадает со скоростью частицы. В рамках метода распространения волновых пакетов изменение волнового пакета происходит под действием суперпозиции потенциалов частицы и поверхности. Задача заключается в нахождении эволюции волнового пакета, туннелирующего с атома на поверхность электрона $\psi(\mathbf{r}, t)$ путем численного решения нестационарного трехмерного уравнения Шредингера.

$$i \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{atom}}(\mathbf{r}, t) + V_{\text{surface}}(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

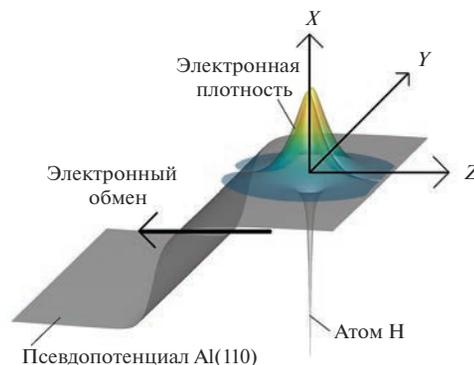


Рис. 1. Иллюстрация задачи электронного обмена между поверхностью металла и частицей.

Движущаяся частица и неподвижная металлическая поверхность могут быть описаны с помощью независимых псевдопотенциалов V_{atom} и V_{surface} соответственно. Псевдопотенциал металлической поверхности можно найти с помощью аналитического псевдопотенциала (например, Дженнинга [68] или Чулкова [69]), на основе теории функциональной плотности.

В настоящей работе для проведения вычислительного расчета решена задача Коши для трехмерного нестационарного уравнения Шредингера с нулевыми граничными условиями Дирихле. Размер области расчетов составлял $150 \times 150 \times 150$ ат. ед. Дополнительно к граничным условиям был введен искусственный потенциал вблизи грани расчетной сетки, необходимый для подавления небольших волн, образующихся при отражении волнового пакета от границ расчетной сетки.

В качестве начальной волновой функции была задана волновая функция возбужденного состояния электрона в атоме. Возбужденное состояние электрона, а также собственные состояния электрона можно определить путем численного решения стационарного уравнения Шредингера с модельным псевдопотенциалом. Для удобства была использована атомная система единиц: $m_e = \hbar = e = 1$. Численное решение уравнения Шредингера дает зависимость волновой функции туннелирующего электрона от координат и времени. Проецируя волновую функцию на основное состояние электрона в атоме, получаем автокорреляционную функцию системы:

$$A(t) = \langle \psi g(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (2)$$

Квадрат ее модуля дает вероятность нахождения в ионе/атоме электрона в основном состоянии (заселенность основного уровня энергии иона/атома).

$$P(t) = |A(t)|^2. \quad (3)$$

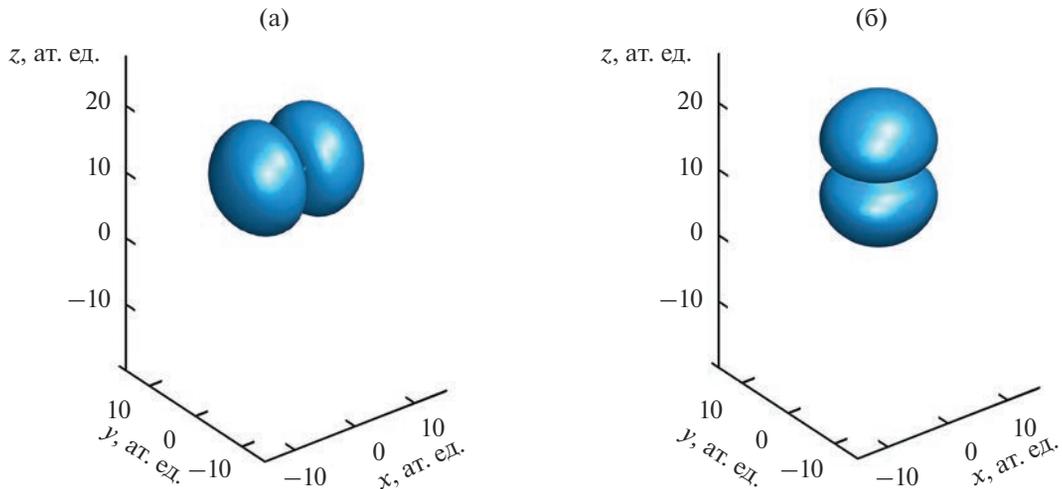


Рис. 2. Изоповерхности электронной плотности для p -орбитали, ось симметрии которой ориентирована вдоль оси X (а), оси Z (б).

Кроме того, важной характеристикой электронного обмена является ширина основного уровня энергии (Γ) иона или атома. Она характеризует эффективность перехода атома или иона в возбужденное состояние, т.е. скорость распада основного состояния. Ширина основного уровня энергии обратно пропорциональна времени жизни электрона в основном состоянии, ее можно найти из приближения:

$$A(t) = \langle \psi_g(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle \approx \exp(-iEt) \exp(-\Gamma t). \quad (4)$$

Из этого выражения можно сделать вывод, что ширина уровня представляет собой показатель степени затухания автокорреляционной функции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Статическая задача

В ходе рассмотрения модельной статической задачи возбужденный атом H был фиксирован над поверхностью Al(110). С изменением расстояния Z до поверхности Al(110) были изучены следующие характеристики резонансного электронного обмена: динамика электронной плотности, ширина уровня Γ , а также зависимость заселенности основного уровня энергии атома от времени $P(t)$.

На рис. 2 изображены изоповерхности распределения электронной плотности возбужденного атома водорода и металлическая поверхность в случаях, когда ось симметрии p -орбитали атома водорода ориентирована вдоль осей X и Z . Рис. 3 и 4 представлен результат моделирования динамики электронного обмена при разных ориентациях p -орбитали водорода. Видно “удлинение” электронной плотности в сторону поверхности металла. Для случая p -орбитали, ориентирован-

ной параллельно поверхности (рис. 3), электронный обмен проявляется в образовании двух отдельных “хвостов”, расходящихся относительно плоскости симметрии (ZX). Для случая p -орбитали, ориентированной перпендикулярно поверхности металла (рис. 4), результатом моделирования зарядового обмена стало “перетекание” электронной плотности на поверхность металла.

На рис. 5 изображена зависимость заселенности P от времени при разных расстояниях между H и поверхностью Al. Видно, что электронный обмен более эффективен, если ось симметрии p -орбитали направлена перпендикулярно к поверхности (рис. 5б), нежели параллельно (рис. 5а). Это объясняется тем, что распределение электронной плотности локализовано ближе к поверхности при нормальной ориентации p -орбитали, из-за чего потенциальный барьер между атомом и поверхностью меньше и туннелирование происходит более эффективно.

Следует отметить несколько общих закономерностей, справедливых для обеих ориентаций p -орбитали. Во-первых, выявлено экспоненциальное уменьшение заселенности основного состояния атома со временем. Во-вторых, степень зависимости увеличивается от расстояния между поверхностью и H: чем ближе атом к поверхности металла, тем круче график. Также при ориентации p -орбитали перпендикулярно поверхности на малых расстояниях (менее 10 ат. ед.) обнаружены осцилляции заселенности $P(t)$, которые происходят вследствие циклического перехода электрона с атома H на поверхность Al и в обратном направлении.

На рис. 6 показана ширина основного атомного уровня Γ , характеризующая эффективность электронного обмена, в зависимости от расстоя-

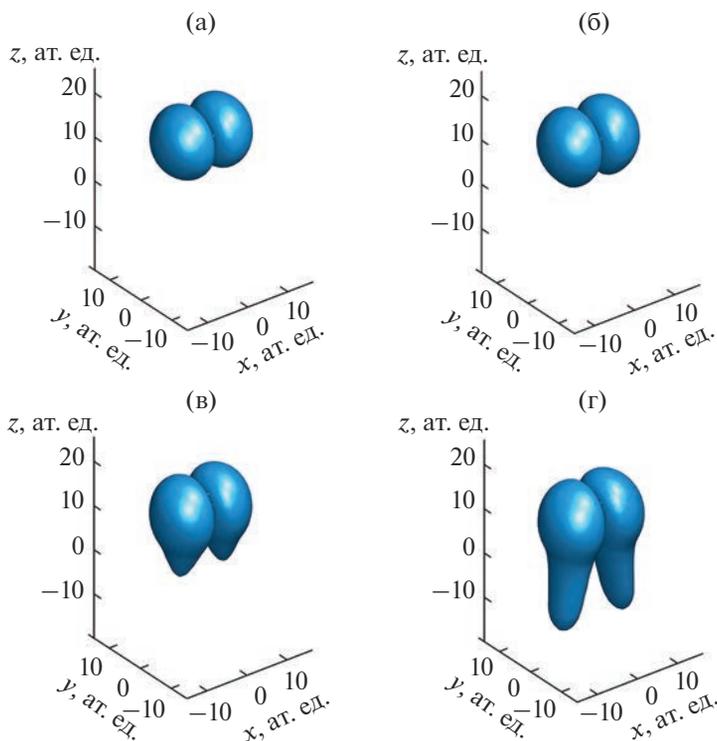


Рис. 3. Изоповерхности электронной плотности во время резонансного электронного обмена при ориентации оси симметрии p -орбитали атома H вдоль оси X в последовательные моменты времени $t = 20$ (а); 30 (б); 40 (в); 50 (г) ат. ед. Положение атома H зафиксировано на расстоянии $Z = 12$ ат. ед. от поверхности Al.

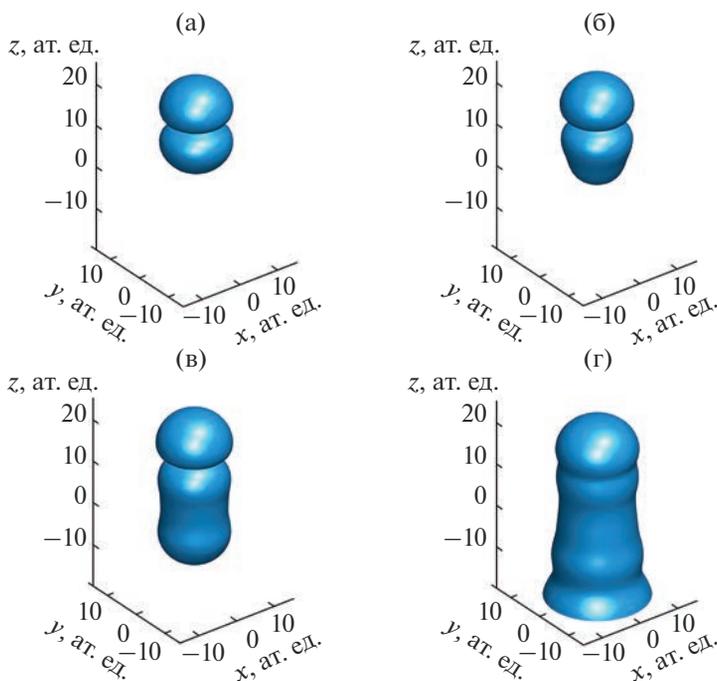


Рис. 4. Изоповерхности электронной плотности во время резонансного электронного обмена при ориентации оси симметрии p -орбитали атома H вдоль оси Z в последовательные моменты времени $t = 20$ (а); 30 (б); 40 (в); 50 (г) ат. ед. Положение атома H зафиксировано на расстоянии $Z = 12$ от поверхности Al. Момент времени $t = 50$ ат. ед. соответствует туннелированию электрона на поверхность металла.

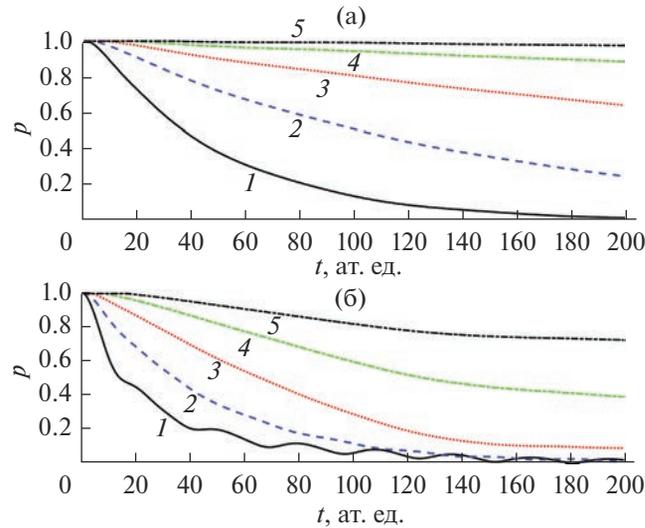


Рис. 5. Зависимость от времени заселенности уровня энергии атома H, находящегося на расстоянии $Z=8$ (1); 10 (2); 12 (3); 14 (4); 16 ат. ед. (5) от поверхности, при ориентации оси симметрии p -орбитали параллельно (а) и перпендикулярно (б) поверхности Al.

ния между атомом и поверхностью. Видно, что Γ уменьшается при увеличении расстояния между атомом и поверхностью. Также можно сделать вывод, что более эффективный электронный обмен происходит при нормальной ориентации оси симметрии p -орбитали атома H к поверхности Al, чем при параллельной (вдоль оси X).

Динамическая задача

Проанализирована эффективность электронного обмена для атома водорода, движущегося параллельно плоскости поверхности. Из рис. 7 видно, что электронный обмен не отличается при ориентации оси симметрии p -орбитали вдоль или перпендикулярно направлению движения атома. На рис. 8 и 9 изображены изоповерхности распределения электронной плотности движущегося атома водорода в возбужденном состоянии, с p -ор-

биталью, ориентированной осью симметрии вдоль осей X (рис. 8) и Y (рис. 9).

На рис. 10 представлена динамика электронного обмена возбужденного атома водорода с поверхностью. Как и в статическом случае, электронная плотность переходящего на поверхность металла электрона возбужденного атома H имеет две части, которые расходятся относительно плоскости симметрии (ZY). Вероятно, расходящиеся траектории туннелирования электрона, связаны со свойствами поверхности.

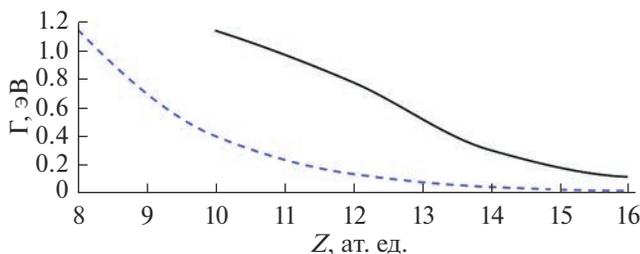


Рис. 6. Зависимость ширины уровня Γ от расстояния между атомом H и поверхностью Al при ориентации оси симметрии p -орбитали перпендикулярно (сплошная линия) или параллельно (штриховая линия) плоскости металла.

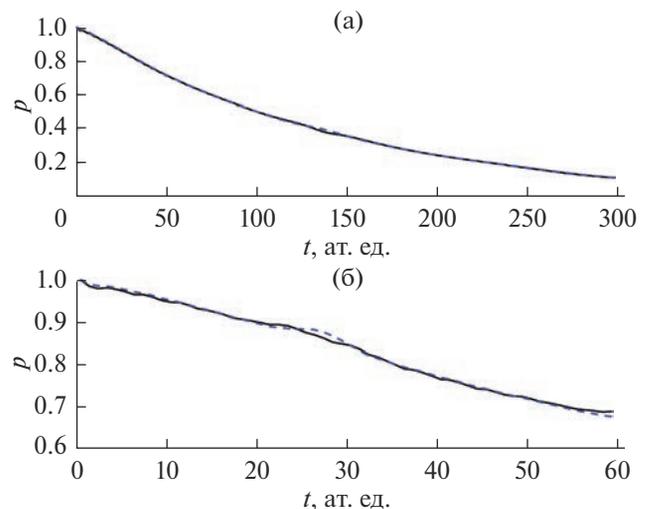


Рис. 7. Зависимость от времени заселенности уровня энергии атома H, движущегося со скоростью 0.2 (а); 1.0 ат. ед. (б) при ориентации оси симметрии p -орбитали вдоль (штриховая линия) или перпендикулярно (сплошная линия) направлению движения атома.

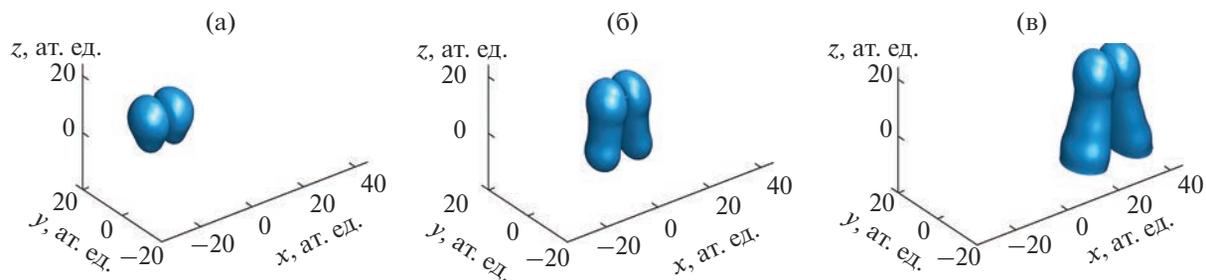


Рис. 8. Изоповерхности электронной плотности движущегося атома Н во время резонансного электронного обмена при ориентации оси симметрии p -орбитали вдоль оси X в последовательные моменты времени $t = 10$ (а); 30 (б); 60 (в) ат. ед.

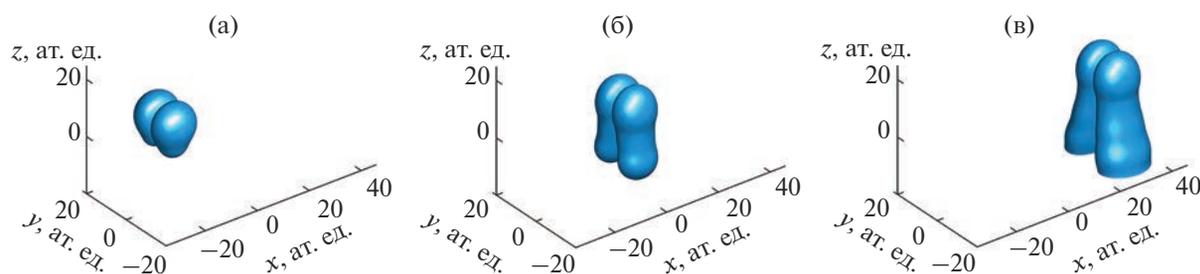


Рис. 9. Изоповерхности электронной плотности движущегося атома Н во время резонансного электронного обмена при ориентации оси симметрии p -орбитали вдоль оси Y в последовательные моменты времени $t = 10$ (а); 30 (б); 60 (в) ат. ед.

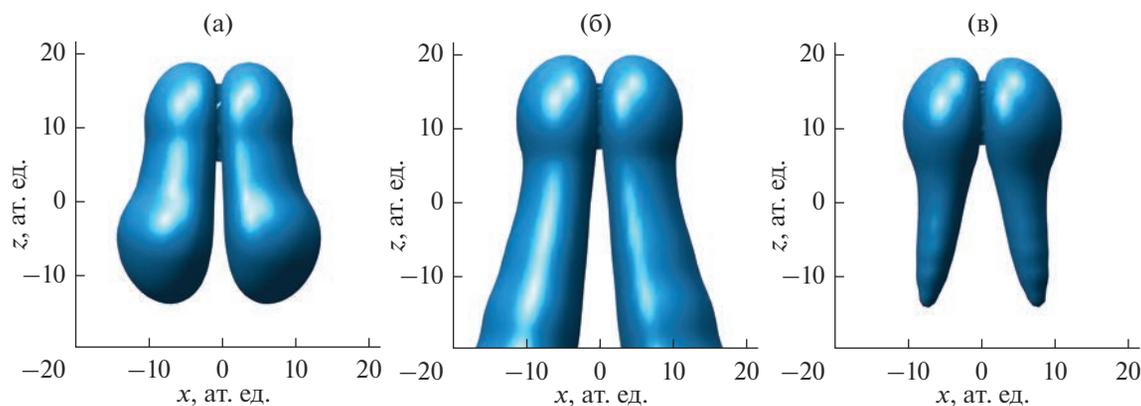


Рис. 10. Динамика электронного обмена возбужденного атома Н с поверхностью Al в моменты времени $t = 30$ (а); 80 (б); 200 ат. ед. (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование резонансного туннелирования электрона между атомом водорода в возбужденном p -состоянии (не обладающим сферической симметрией) и металлической поверхностью Al(110). Изучено влияние на электронный обмен ориентации оси симметрии p -орбитали относительно поверхности, а также расстояния между атомом и поверхностью.

Из полученных данных можно сделать вывод, что электронный обмен более эффективен при ориентации оси симметрии p -орбитали перпен-

дикулярно поверхности металла, нежели параллельно. Это объясняется тем, что распределение электронной плотности в p -состоянии локализовано ближе к поверхности при нормальной ориентации орбитали, поэтому меньше потенциальный барьер и туннелирование происходит более эффективно.

Также анализ полученных данных показывает, что заселенность основного состояния атома экспоненциально спадает со временем тем сильнее, чем ближе расположен атом водорода к поверхности алюминия.

Рассмотрение динамической задачи показало, что для движущегося вдоль поверхности металла возбужденного атома водорода электронный обмен не зависит от ориентации p -орбитали (параллельно или перпендикулярно вектору скорости движения атома). Исследование динамики электронного обмена с поверхностью показало, что при ориентации оси симметрии p -орбитали вдоль осей X и Y происходит расхождение “лепестков” электронного облака переходящего на поверхность электрона относительно плоскости симметрии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-02-00577).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hutchings G.J., Haruta M.* // Appl. Catal. A. 2005. V. 291. P. 2.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.044>
2. *Lai X., Clair T.P.St., Valden M., Goodman D.W.* // Prog. Surf. Sci. 1998. V. 59. P. 25.
[https://www.doi.org/10.1016/S0079-6816\(98\)00034-3](https://www.doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00034-3)
3. *Lai X., Clair T.P.St., Goodman D.W.* // Faraday Discuss. 1999. V. 114. P. 279.
<https://www.doi.org/10.1039/A902795E>
4. *Bacal M., Wada M.* // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 021305.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4921298>
5. *Gainullin I.K.* // Surf. Sci. 2018. V. 677. P. 324.
<https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2018.08.007>
6. *Usman E.Yu., Urazgil'din I.F., Borisov A.G., Gauyacq J.P.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 205405.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.205405>
7. *Amanbaev E.R., Shestakov D.K., Gainullin I.K.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2009. V. 3. P. 865.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451009060032>
8. *Magunov A.A., Shestakov D.K., Gainullin I.K., Urazgil'din I.F.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2008. V. 2. P. 764.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451008050170>
9. *Gainullin I.K., Usman E.Yu., Song Y.W., Urazgil'din I.F.* // Vacuum. 2003. V. 72. P. 263.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.07.001>
10. *Zykova E.Y., Khaidarov A.A., Ivanenko I.P., Gainullin I.K.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2012. V. 6. P. 877.
<https://www.doi.org/10.1134/S102745101211016X>
11. *Klavsyuk A.L., Kolesnikov S.V., Gainullin I.K., Saletsky A.M.* // Eur. Phys. J. B. 2012. V. 85. P. 331.
<https://www.doi.org/10.1140/epjb/e2012-30352-3>
12. *Amanbaev E.R., Gainullin I.K., Zykova E.Yu., Urazgil'din I.F.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4737.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.026>
13. *Obreshkov B., Thumm U.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. P. 022903.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.87.022903>
14. *Bryukvina L.I., Lipko S.V., Martynovich E.F.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 4. P. 617.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451013040071>
15. *Stueckelberg E.C.G.* // Helvetica Physica Acta. 1932. V. 5. P. 369.
16. *Gainullin I.K.* // UFN. 2020. V. 63. P. 888.
<https://www.doi.org/10.3367/UFNe.2019.11.038691>
17. *Yin C., Guo Z., Gellman A.J.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 10605.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02058>
18. *Bruckner B., Bauer P., Primetzhofer D.* // Surf. Sci. 2020. V. 691. P. 121491.
<https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2019.121491>
19. *Oohara W., Kaji T., Hirose K. et al.* // AIP Advances. 2020. V. 10. P. 095006.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0020697>
20. *Oohara W., Fujii M., Watai M., Hiraoka Y., Egawa M., Morinaga Y., Takamori S., Yoshida M.* // AIP Advances. 2019. V. 9. P. 085303.
<https://www.doi.org/10.1063/1.5109805>
21. *Gao L., Zhu Y., Shi Y., Liu P., Xiao Y., Li G., Liu Y., Esaulov V.A., Chen X., Chen L., Guo Y.* // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. P. 052705.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.96.052705>
22. *Shaw J., Zhang Y., Doerr D., Chakraborty H., Monismith D.* // Phys. Rev. A. 2019. V. 98. P. 052705.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.98.052705>
23. *Shaw J., Monismith D., Zhang Y., Doerr D., Chakraborty H.S.* // Atoms. 2020. V. 7. P. 89.
<https://www.doi.org/10.3390/atoms7030089>
24. *Iglesias-García A., Romero M.A., García E.A., Goldberg E.C.* // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 115406.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.102.115406>
25. *Liu J. et al.* // Phys. Rev. A. 2020. V. 101. P. 032706.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.101.032706>
26. *Xiao Y., Shi Y., Liu P., Zhu Y., Gao L., Guo Y., Chen L., Chen X., Esaulov V.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2019. V. 450. P. 73.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2018.11.022>
27. *Mamedov N.V., Mamedov I.M.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2020. V. 84 P. 713.
<https://www.doi.org/10.3103/S1062873820060155>
28. *Balakshin Y.V., Kozhemiako A.V., Evseev A.P., Minnebaev D.K., Elsehly E.M.* // Moscow University Phys. Bull. 2020. V. 75. P. 218.
<https://www.doi.org/10.3103/S0027134920030030>
29. *Shemukhin A.A., Smirnov A.M., Evseev A.P., Vorobyeva E.A., Kozhemiako A.V., Minnebaev D.K., Balakshin Y.V., Nazarov A.V., Chernysh V.S.* // Moscow University Phys. Bull. 2020. V. 75. P. 133.
<https://www.doi.org/10.3103/S0027134920020113>
30. *Sereda I., Tseluyko A., Ryabchikov D., Hrechko Y., Azarenkov N.* // Vacuum. 2019. V. 162. P. 163.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.01.046>
31. *Aleksandrov A.F., Gainullin I.K., Sonkin M.A.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. 791.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451020040205>
32. *Gainullin I.K.* // Moscow University Phys. Bull. 2019. V. 74. P. 585.
<https://www.doi.org/10.3103/S0027134919060158>
33. *Majorosi S., Czírják A.* // Comp. Phys. Comm. 2016. V. 208. P. 9.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cpc.2016.07.006>
34. *Fu Y., Zeng J., Yuan J.* // Comp. Phys. Comm. 2017. V. 210. P. 181.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cpc.2016.09.016>

35. Lüdde H.J., Horbatsch M., Kirchner T. // Eur. Phys. J. B. 2018. V. 91. P. 99.
<https://www.doi.org/10.1140/epjb/e2018-90165-x>
36. Zhou S.P., Liu A.H., Liu F.C., Wang C.C., Ding D.J. // Chinese Phys. B. 2019. V. 28. P. 083101.
<https://www.doi.org/10.1088/1674-1056/28/8/083101>
37. Liu Q., Liu F., Hou C. // Procedia Computer Sci. 2020. V. 171. P. 312.
<https://www.doi.org/10.1016/j.procs.2020.04.032>
38. Gainullin I.K., Klavsyuk A.L. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. P. 542.
<https://www.doi.org/10.3103/S1062873812050115>
39. Riascos V.Q. et al. // Phys. Rev. A. 2021. V. 103. № 6. P. 062805.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.103.062805>
40. Fu-Ming T. et al. // Acta Physica Sinica. 2020. V. 69. № 23. P. 234202.
<https://www.doi.org/10.7498/aps.69.20200700>
41. Wang L., Sun G., Liu X. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2021. V. 497. P. 10.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2021.03.022>
42. Salvo C., Karmakar P., Yarmoff J. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 035437.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.98.035437>
43. Urazgil'din I.F. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 4139.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.4139>
44. Tolstogouзов A., Daolio S., Pagura C. // Surf. Sci. 1999. V. 441. P. 213.
[https://www.doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00881-X](https://www.doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00881-X)
45. Elovikov S.S., Zykova E.Yu., Mosunov A.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2002. V. 66. P. 558.
46. Mashkova E.S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 212. P. 164.
47. Zinoviev A.N., Babenko P.Y., Meluzova D.S., Shergin A.P. // JETP Letters. 2018. V. 108. P. 633.
48. Brongersma H.H., Draxler M., de Ridder M., Bauer P. // Surf. Sci. 2007. V. 62. P. 63.
49. He X., Zhou W., Wang Z.Y., Zhang Y.N., Shi J., Wu R.Q., Yarmoff J.A. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 156101.
50. Souda R., Ayzawa T., Hayami W., Otani S., Ishizawa Y. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 7761.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.7761>
51. Gainullin I.K., Usman E.Yu., Song Y.W., Urazgil'din I.F. // Vacuum. 2004. V. 72. P. 263.
52. Gainullin I.K., Usman E.Y., Urazgil'din I.F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2005. V. 232. P. 22.
53. Gainullin I.K., Urazgil'din I.F. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 20. P. 205403.
54. Shestakov D.K., Polivnikova T.Yu., Gainullin I.K., Urazgil'din I.F. // Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 2596.
55. Gainullin I.K. // Surf. Sci. 2019. V. 681. P. 158.
56. Гайнуллин И.К. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2019. № 5. С. 67.
57. Gainullin I.K. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. P. 032712.
58. Гайнуллин И.К. // Успехи физических наук. Т. 190. С. 950.
<https://www.doi.org/10.3367/UFNr.2019.11.038691>
59. Martynenko Yu.V. // Rad. Eff. Defects. Solids. 1973. V. 20. P. 211.
60. Winter H. // Phys. Rep. 2002. V. 367. P. 387.
61. Los J., Geerlings J.J.C. // Phys. Rep. 1990. V. 190. P. 133.
62. Canario A.R. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 12. P. 121401.
63. Ermoshin V.A., Kazansky A.K. // Phys. Lett. A. 1996. V. 218. P. 99.
64. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. P. 022710.
65. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Computer Phys. Commun. 2015. V. 188. P. 68.
66. Gainullin I.K. // Computer Phys. Commun. 2017. V. 210. P. 72.
67. Gainullin I.K. // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. № 5. P. 052705.
68. Jennings P.J., Jones R.O., Weinert M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6113.
69. Chulkov E.V., Silkin V.M., Echenique P.M. // Surf. Sci. 1999. V. 437. P. 330.

Theoretical Study of Charge Transfer between a Metal Surface and a Hydrogen Atom in the Excited p -State

S. S. Moskalenko¹, I. K. Gainullin¹, *

¹Moscow State University, Moscow, 119992 Russia

*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

Some features of the charge transfer between ions and the metal surface, which are due to its atomic structure, were numerically investigated. The simulation was based on a three-dimensional implementation of the wave packet propagation method. The studied system consisted of an Al(110) metal surface and an excited hydrogen atom with an electron in the p -state, which does not have spherical symmetry. When considering a model static problem, it was shown that electron exchange is more efficient when the symmetry axis of the p -orbital was oriented perpendicular to the Al surface, rather than parallel. Also, analysis of the obtained data showed that the time dependence of the atomic population function has an exponential decay. The solution of the “dynamic” problem showed that for an excited hydrogen atom moving along the metal surface, the electron exchange does not depend on the orientation of the p -orbital symmetry axis with respect to the direction of motion of the atom. The study of the dynamics of the charge transfer with a metal surface made it possible to observe for p -orbitals, the symmetry axis of which was directed parallel to the metal surface, the separation of the electron density passing to the surface into two parts, which diverge relative to the p -orbital symmetry plane.

Keywords: ion beams, charge transfer, three-dimensional simulation, low energy ion scattering.

ОПЕЧАТКА

DOI: 10.31857/S1028096023010284, EDN: BRNKOU

**Журнал “Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования”
2022 г., № 12, с. 53–64.**

Аффилиации авторов в статье следует читать:

**“ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ВИХРЕВОГО ДВИЖЕНИЯ ВОЛНАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ
МЕЛКОЙ И ГЛУБОКОЙ ВОДЫ”**

**С. В. Филатов^{a, c}, А. В. Поплевин^{a, c, *}, А. М. Лихтер^b, О. Г. Королев^b, В. И. Сербин^b, А. В. Рыбаков^b,
Д. Д. Тумачев^{a, c}, А. А. Левченко^{a, c, **}**

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

^b*Астраханский государственный университет, Астрахань, 414056 Россия*

^c*Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, Черноголовка, 142432 Россия*

DOI: 10.31857/S1028096022120123

Erattum

**Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques,
2022. Vol. 16, № 6. P. 1135–1145.**

Author affiliations in the article should:

Features of the Generation of Vortex Motion by Waves on the Surface of Shallow and Deep Water

**S. V. Filatov^{a, c}, A. V. Poplevin^{a, c, *}, A. M. Likhter^b, O. G. Korolev^b, V. I. Serbin^b, A. V. Rybakov^b,
D. D. Tumachev^{a, c}, and A. A. Levchenko^{a, c, **}**

^a*Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b*Astrakhan State University, Astrakhan, 414056 Russia*

^c*Landau Institute for Theoretical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

DOI: 10.1134/S1027451022060374