

Номер 10

ISSN 1028-0960

Октябрь 2023



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 10, 2023

Тонкая кристаллическая структура, спектральные свойства и микроморфология поверхности пленок 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола, 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена и бензотрифуроксана, полученных методом кристаллизации из газовой фазы	
<i>А. В. Станкевич, А. В. Соболевская, А. Н. Грецова, М. С. Стрельцова, О. А. Фролова</i>	3
Наблюдение поверхностного плазмонного резонанса в монохроматическом терагерцевом излучении на антимиониде индия	
<i>И. Ш. Хасанов, В. В. Герасимов, О. Э. Камешков, А. К. Никитин, В. В. Кассандров</i>	13
Изменение частоты поля при плазмохимическом осаждении кремний-углеродных пленок как метод их структурной модификации	
<i>А. И. Попов, А. Д. Баринев, В. М. Емец, М. Ю. Пресняков, Т. С. Чуканова</i>	22
Плазменное напыление силицидных покрытий для защиты сплавов циркония от окисления	
<i>И. Б. Гнесин, Д. В. Прохоров, Н. И. Гнесина, А. Н. Некрасов, Б. А. Гнесин, В. И. Внуков, М. И. Карпов, И. С. Желтякова, Т. С. Строганова</i>	27
Защитные покрытия W–Re-термопар для применений в агрессивных средах	
<i>Г. В. Киричук, А. А. Козлов, П. А. Прокопович, А. Ю. Гойхман, К. Ю. Максимова</i>	36
Влияние условий отжига на формирование нанокристаллической фазы в пленках TiO_x	
<i>А. В. Нежданов, А. О. Жуков, Д. В. Шестаков, Л. М. Виноградова, А. А. Скрылев, А. В. Ершов, Д. А. Павлов, А. И. Андрианов, А. С. Маркелов, G. De Filpo, M. Baratta, А. И. Машин</i>	41
Приложение методик дифракции синхротронного излучения при оптимизации траектории спекания композитных керамик Al_2O_3 –Ce:(Y,Gd)AG	
<i>А. П. Завьялов, Д. Ю. Косьянов</i>	47
Технологическая станция синхротронного излучения на накопителе ВЭПП-4М	
<i>Б. Г. Гольденберг, И. С. Гусев, Я. В. Зубавичус</i>	52
Метод определения ориентации монокристаллов и калибровки энергии рентгеновских лучей при помощи спектра дифракционных потерь	
<i>Н. Б. Климова, А. А. Снигирев</i>	59
Изменение оптических свойств при последовательном и раздельном облучении квантами солнечного спектра и протонами порошка $BaSO_4$, модифицированного наночастицами SiO_2	
<i>М. М. Михайлов, А. Н. Лапин, С. А. Юрьев</i>	69
Магнитотранспортные исследования $(Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$ при высоких давлениях	
<i>Л. А. Сайпулаева, В. С. Захвалинский, А. Г. Алибеков, З. Ш. Пирмагомедов, М. М. Гаджиалиев, С. Ф. Маренкин, А. И. Риль, А. В. Кочура</i>	76
Влияние импульсного магнитного поля на гетеродиффузию олова в альфа-железе в парамагнитной области температур	
<i>А. А. Федотов, С. В. Воронин, А. В. Покоев</i>	83
Влияние структурной перестройки поверхностного слоя в мембранах АМН-П и ОПМН-П на транспортные характеристики электронанофильтрационного разделения водного раствора хлорида аммония	
<i>С. И. Лазарев, Д. Н. Коновалов, И. В. Хорохорина, П. Луа</i>	88
Серебрение поверхности и обогащение серебром приповерхностного слоя боспорских статеров 253/254 г. н.э.: данные рентгеноспектрального микроанализа	
<i>М. Г. Абрамзон, Ю. Ю. Ефимова, Н. В. Копцева, Д. А. Горленко, И. А. Сапрыкина, Т. Н. Смекалова</i>	96
Исследование морфологии и электрических свойств структур на основе гетероперехода монокристаллический Si/микрорекристаллический ZnO	
<i>А. Р. Семенов, В. Г. Литвинов, Т. А. Холомина, А. В. Ермачихин, Н. Б. Рыбин</i>	103

Contents

No. 10, 2023

Fine Crystal Structure, Spectral Properties and Surface Micromorphology of 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene, 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene, and Benzotrifuroxane Films Obtained by Crystallization from a Gas Phase <i>A. V. Stankevich, A. V. Sobolevskaya, A. N. Gretsova, M. S. Streltsova, O. A. Frolova</i>	3
Observation of Surface Plasmon Resonance in Monochromatic Terahertz Radiation on Indium Antimonide <i>I. Sh. Khasanov, V. V. Gerasimov, O. E. Kameshkov, A. K. Nikitin, V. V. Kassandrov</i>	13
Field Frequency Variation during Plasma-Chemical Deposition of Silicon-Carbon Films as a Method for Their Structural Modification <i>A. I. Popov, A. D. Barinov, V. M. Yemets, M. Yu. Presnyakov, T. S. Chukanova</i>	22
Plasma Spraying of Silicide Coatings to Protect Zirconium Alloys from Oxidation <i>I. B. Gnesin, D. V. Prokhorov, N. I. Gnesina, A. N. Nekrasov, B. A. Gnesin, V. I. Vnukov, M. I. Karpov, I. S. Zheltyakova, T. S. Stroganova</i>	27
Protective Coatings of W–Re Thermocouples for Use in Aggressive Environments <i>G. V. Kirichuk, A. A. Kozlov, P. A. Prokopovich, A. Yu. Goikhman, K. Yu. Maksimova</i>	36
Effect of Annealing Conditions on the Formation of a Nanocrystalline Phase in TiO_x Films <i>A. V. Nezhdanov, A. O. Zhukov, D. V. Shestakov, L. M. Vinogradova, A. A. Skrylev, A. V. Ershov, D. A. Pavlov, A. I. Andrianov, A. S. Markelov, G. De Filpo, M. Baratta, A. I. Mashin</i>	41
Application of Synchrotron Radiation Diffraction Techniques for Optimizing the Sintering Trajectory of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce:(Y,Gd)AG}$ Composite Ceramics <i>A. P. Zavjalov, D. Yu. Kosyanov</i>	47
Synchrotron Radiation Technological Station at the VEPP-4M Storage Ring <i>B. G. Goldenberg, I. S. Gusev, Y. V. Zubavichus</i>	52
The Method for Determining the Exact Single Crystal Orientation with Simultaneous X-Ray Energy Correction Using the Spectrum of Diffraction Losses <i>N. B. Klimova, A. A. Snigirev</i>	59
Changes in the Optical Properties under Sequential and Separate Irradiation with Solar Spectrum and Protons of a BaSO_4 Powder Modified with SiO_2 Nanoparticles <i>M. M. Mikhailov, A. N. Lapin, S. A. Yuryev</i>	69
Magnetotransport Studies of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ at High Pressures <i>L. A. Saypulaeva, V. S. Zakhvalinskii, A. G. Alibekov, Z. Sh. Pirmagomedov, M. M. Gadzhialiev, S. F. Marenkin, A. I. Ril, A. V. Kochura</i>	76
Effect of a Pulsed Magnetic Field on Heterodiffusion of Sn in $\alpha\text{-Fe}$ in the Paramagnetic Temperature Range <i>A. A. Fedotov, S. V. Voronin, A. V. Pokoev</i>	83
Effect of Structural Reorganization of the Surface Layer in AMN-P and OPMN-P Membranes on the Transport Characteristics of the Electronanofiltration Separation of Aqueous Ammonium Chloride Solution <i>S. I. Lazarev, D. N. Konovalov, I. V. Khorokhorina, P. Lua</i>	88
Detection of Surface-Silvering and Near-Surface Silver Enrichment on AD 253/254 Bosporan Staters by Electron Probe Micro-Analysis <i>M. G. Abramzon, Yu. Yu. Efimova, N. V. Koptseva, D. A. Gorlenko, I. A. Saprykina, T. N. Smekalova</i>	96
Investigation of Morphology and Electrical Properties of Structures Based on the Heterojunction Monocrystalline Si/Microcrystalline ZnO <i>A. R. Semenov, V. G. Litvinov, T. A. Kholomina, A. V. Ermachikhin, N. B. Rybin</i>	103

УДК 539.2:543.42:544.22:548.3

ТОНКАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК 1,3,5-ТРИАМИНО-2,4,6-ТРИНИТРОБЕНЗОЛА, 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА И БЕНЗОТРИФУРОКСАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2023 г. А. В. Станкевич^а, *, А. В. Соболевская^а, А. Н. Грецова^а,
М. С. Стрельцова^а, О. А. Фролова^а

^аРоссийский федеральный ядерный центр – Всероссийский НИИ технической физики
имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, 456770 Россия

*e-mail: A.V.Stankevich@vniitf.ru

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Проведены исследования структуры тонких пленок различной толщины из бензотрифуроксана, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена, полученных методом кристаллизации из газовой фазы на различных подложках: алюминия, полиэтилентерефталата, подпергамента, кварцевого стекла, полимерной смолы, кремния и сапфира. Проведена предварительная подготовка газообразных продуктов, которые были получены методом термовакuumной сублимации. Установлено, что молекулярное строение получаемых тонких пленок соответствует исследуемым веществам. Определена текстура пленок. В основной массе их морфология определяется частицами, имеющими столбчатую форму, неравновесную огранку и развитую поверхность. Измерения проводили методами рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии, спектрофотометрии в видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях, оптической и электронной микроскопии. Проведены исследования топологии поверхности и электронных свойств полученных текстурированных пленок.

Ключевые слова: структура поверхности, текстура, микроморфометрические характеристики, габитус, микродисторсия, сверхчистые вещества, бензотрифуроксан, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол, 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, эпитаксия, газофазное осаждение, спектральные свойства.

DOI: 10.31857/S1028096023100205, EDN: PWYIGZ

ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальные основы процессов кристаллизации веществ из газовой фазы [1] имеют практическое значение при изготовлении сверхчистых материалов и различных калибровок для физико-химических методов анализа, отвечающих определенным требованиям, предъявляемым к геометрическим размерам, чистоте и структуре. В данном направлении пробоподготовка в виде тонких пленок, содержащих несколько десятков или сотен молекулярных слоев, актуальна для изучения склонности веществ к образованию различного вида текстуры: молекулярной и/или кристаллической. Кроме того, получение сверхчистых веществ позволяет верифицировать физико-математические модели, построенные из первых принципов без учета примесей и текстуры, для понимания природы строения и взаимо-

связи структуры со свойствами. Практическое приложение данных работ обусловлено необходимостью развития микроэлектронной базы и полупроводниковых устройств [2], а также построения моделей инициирования химических превращений в веществах [3].

В настоящей работе интерес, проявленный к формированию молекулярных кристаллов энергоемких соединений из газовой фазы, обусловлен прежде всего возможностью получения сверхчистых образцов равновесной огранки, а также высокодефектных образцов и калибровок для различных методов анализа. Очевидно, что параметры технологических процессов, в которых получают сверхчистые бездефектные вещества и высокодефектные кристаллические образования, могут существенно различаться. Известные работы по исследованию свойств и морфологии энергети-

ческих веществ [4–7], полученных методом осаждения из газовой фазы, указывают на формирование кристаллических структур, образованных по большей части сростками частиц, имеющих неравновесную огранку. Авторы [4–6] указывают на возможность изменения некоторых энергетических свойств за счет наблюдаемых структурных изменений – формирования дефектов различной природы.

Стоит отметить, что в значительной степени отклонения кристаллической структуры от равновесного состояния в процессах кристаллизации из газовой фазы обусловлены множеством термодинамических, молекулярно-кинетических и структурно-физических параметров, среди которых немаловажную роль играют материал и строение подложки. Зачастую микроискажения (микродисторсия) кристаллической структуры и трансляционной симметрии (блочного строения) вещества формируются за счет различия параметров элементарной ячейки материалов подложки и субстрата. Тем не менее прямой учет дальнедействующих сил и образование текстуры при росте кристаллов так же важны, как и химический состав исходного вещества. Поэтому при получении веществ заданной структуры и химического состава поле анализируемых параметров в значительной степени расширяется.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Тонкие пленки различной толщины из бензотрифуроксана (БТФ), 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТБ) и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (ДАДНЭ) были получены методом кристаллизации из газовой фазы на различных подложках: алюминия, меди, полиэтилентерефталата, подпергамента, кварцевого стекла, полимерной смолы, кремния и сапфира.

Предварительную подготовку газообразных продуктов, которые были получены методом термовакuumной сублимации в ячейках Кнудсена, проводили с минимальной степенью переохлаждения. Температуру в зоне кристаллизации контролировали в диапазоне от 20 до 30°C. Снижения вклада влаги в процесс кристаллизации достигали путем предварительной подготовки высоковакуумных ростовых камер с помощью отжига при температурах до 150°C и выдерживании в вакууме при давлении ниже 10^{-7} Па.

Внешний вид образцов, полученных при исследованиях технологии изготовления тонких пленок молекулярных кристаллов энергоемких соединений, различался по цвету: образцы, содержащие БТФ, имели белый и бледно-розовый цвет, а ТАТБ и ДАДНЭ – оттенки желтого.

Стоит отметить, что при увеличении толщины слоя вещества в процессе напыления на подлож-

ку растут микронапряжения в зоне контакта подложки и слоя вещества после извлечения пленок, что через непродолжительное время в случае фиксации краев пленки приводит к локальному отслаиванию и появлению характерных полос на поверхности слоя вещества. Если пленка находится в свободном состоянии, то она скручивается, и отслаивание не происходит. В данном случае отслаивание не приводит к растрескиванию. Подобная картина наблюдается при локальности анализа более 3 мм, т.е. методами статической фоторегистрации.

Подготовленные образцы диаметром от 25 до 100 мм позволяют выполнять прямые измерения электронного строения, текстуры и зонной структуры веществ разными методами. Применение различных сочетаний методик рентгеновского рассеяния и дифракции, спектроскопии и микроскопии, дало возможность получить достаточную информацию для предварительных оценок влияния структуры на свойства.

В работе измерения проводили методами рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA, ThermoFisher), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), поверхностного картирования и отражения (Интегра-Спектра, НТ-МДТ), ИК-фурье-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer), спектrophотометрии в видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях (УФ-Вид-БИК-спектrophотометрии) (Perkin Elmer), оптической (Leica) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Lyra, Tescan).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав, молекулярная и кристаллическая структура пленок

Исследования химического состава, молекулярного строения и фазового анализа проводили методами ИК-фурье-спектроскопии, спектроскопии КРС и рентгеновской дифрактометрии. В ходе исследований существенных отклонений спектральных данных, указывающих на изменение молекулярного строения изготовленных образцов пленок, по сравнению с исходными продуктами не зафиксировано (рис. 1, 2). Полученные ИК-фурье-спектры и спектры КРС исследуемых веществ сильно коррелируют (95–98%) со спектрами известных чистых порошкообразных веществ [8–15] в части положения основных полос поглощения. Это свидетельствует о целостности молекулярного строения исследуемых веществ в виде тонких пленок и идентичности их химического состава.

Стоит также отметить, что авторы не исключают присутствия продуктов частичного молекулярного распада в образцах при протекании процесса

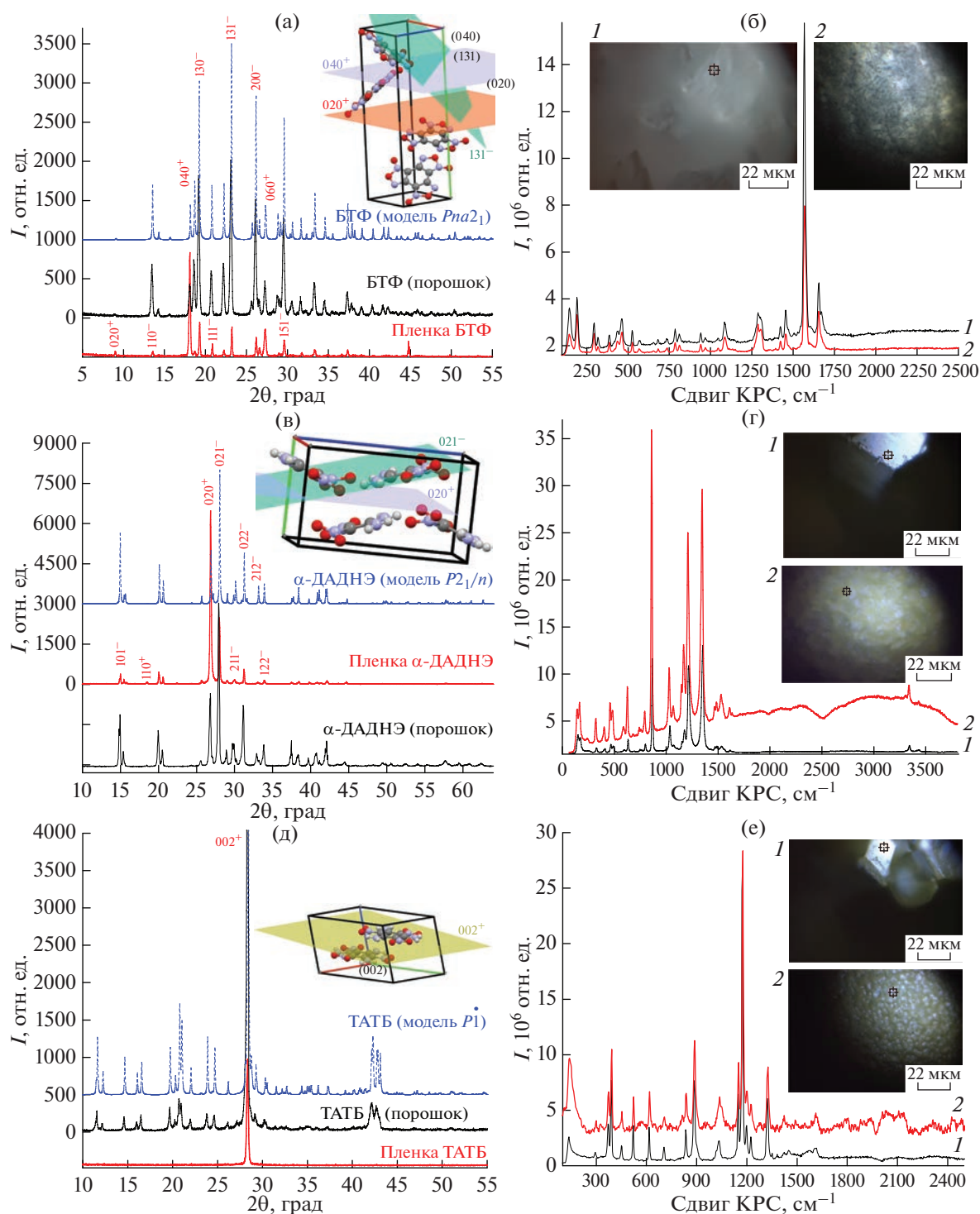


Рис. 1. Дифрактограммы и структуры образцов БТФ (а), ДАНЭ (в), ТАТБ (д) и спектры КРС (длина волны 532 нм) порошков (1) и пленок (2) БТФ (б), α -ДАНЭ (г), ТАТБ (е). На вставках – фотографии поверхности пленок и частиц порошка в местах регистрации сигнала КРС, полученные с помощью оптического микроскопа.

кристаллизации из газовой фазы на подложке. Выявленные отклонения в данных ИК-фурье-спектроскопии могут быть причиной различных процессов, в том числе изменения химического

состава, а также текстуры, образовавшейся в процессе изготовления образцов. Данный факт требует дальнейшей проработки и более детального анализа спектральных свойств с привлечением

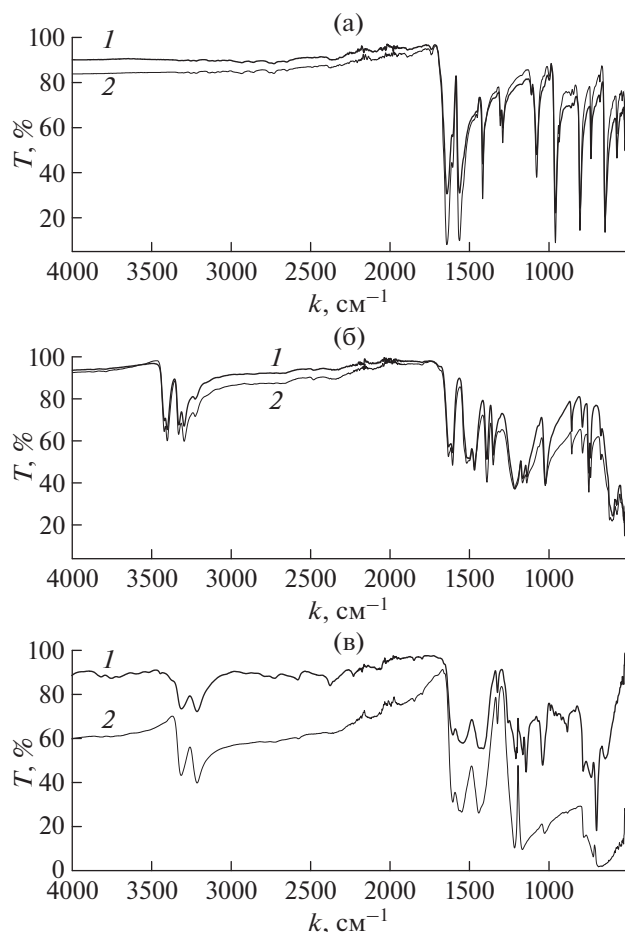


Рис. 2. ИК-фурье-спектры пленок (1) БТФ (а), α -ДАДНЭ (б) и ТАТБ (в) в сравнении с порошкообразными веществами (2).

расчетно-теоретических моделей, и постановки других экспериментов.

В дальнейшем планируется провести исследование методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, а также теоретическими методами квантово-химического анализа для разделения влияния химических примесей и структуры на спектральные свойства пленок.

Методами КРС и рентгеновской дифрактометрии была зарегистрирована кристаллическая текстура (рис. 1в, 1г) в образцах пленок из ДАДНЭ, однако отклонений в молекулярном строении выявлено не было (рис. 2б). При высоких температурах паров (более 140°C) появляются различные полиморфные модификации.

Данные спектроскопии (рис. 1е, 2в) и дифракции (рис. 1д) пленок ТАТБ существенно отличаются по интенсивности отражения электромагнитного излучения от чистых порошкообразных веществ в рентгеновском, инфракрасном и видимом диапазонах, что, вероятно, свидетельствует о

проявлении как кристаллической, так и молекулярной текстуры. В текстурированной по грани (002) пленке ТАТБ отчетливо просматривается плоскостная деформация групп NH_2 и деформация связи $\text{C}-\text{NO}_2$, о чем свидетельствует увеличение максимумов полос поглощения 697, 780 cm^{-1} , а также большое разрешение дублета 1270–1240 cm^{-1} . Связано это, по-видимому, с постановкой эксперимента, нарушенного полного внутреннего отражения и подготовкой образцов к исследованию в виде пленок. В результате происходила регистрация спектров тонких плоскопараллельных слоев ТАТБ подобно регистрации спектров на просвет, что позволило разрешить ряд пиков полос поглощения и более точно определить их положение в сравнении со спектрами объемных порошков (рис. 2в). При выполнении измерений авторами было отмечено проявление как молекулярной, так и кристаллической текстуры.

Проведенные исследования тонкой кристаллической структуры пленок методом порошковой рентгеновской дифрактометрии показали идентичность кристаллографической системы образцов, полученных методами эпитаксии, и порошков (рис. 1). Однако было установлено, что образцы, полученные методом термовакuumного испарения и десублимации на алюминиевую подложку, склонны к образованию кристаллической текстуры (ТАТБ {002}; БТФ {040}; α -ДАДНЭ {101}, {021}), причем текстура является комплексной величиной (может иметь знак “+” и “–”) и остается в образцах, подверженных измельчению в агатовой ступке. Текстура может влиять на некоторые свойства вещества, в том числе и спектральные.

Методом спектрофотометрии в УФ-диапазоне получены электронные спектры (рис. 3) исследуемых образцов и определены основные энергетические уровни кристаллического состояния вещества. Проводили анализ адсорбции электромагнитного излучения по результатам измерения пропускания и многократного полного внутреннего отражения от тонких пленок вещества и подложки. Стоит отметить, что зонная структура кристаллов некоторых веществ, полученных в виде пленок на поверхности подложки, имеет неоднородную конфигурацию. Например, кристаллы ТАТБ в своей основе можно отнести к полупроводникам, однако запрещенная зона может быть разбита на участки с различной кинетикой движения электронов (рис. 3).

В целом по результатам исследования электронных спектров можно сделать вывод, что БТФ является диэлектриком. Однако α -ДАДНЭ и ТАТБ могут проявлять свойства полупроводников, по-видимому, из-за наличия плотных сеток водородных связей, обеспечивающих транспорт

электронов и снижение энергетического барьера в запрещенной зоне (E_g). В табл. 1 приведены результаты структурного анализа исследуемых образцов.

На начальном этапе обработка картины дифракции рентгеновских лучей на тонких пленках ТАТБ, БТФ и ДАДНЭ выполнена методом Ле Бея [23] и Паули [24] без учета молекулярного и атомного строения вещества. Далее структура была уточнена методом Ритвельда [25], затем с помощью процедуры Whole Powder Pattern Modeling (WPPM) [26]. После выявления первичных признаков изменения молекулярного строения произведен квантово-химический анализ на предмет оптимизации геометрии молекул при конкретных температурах. Далее в алгоритм метода Ритвельда и WPPM внедрен цикл квантовой обработки и создан скрипт в программе GNU Ostate [27], проведен полный анализ всех дифрактограмм сопряженным методом [28, 29]. Вклад текстуры учитывали при разложении структурного фактора рассеяния на сферические гармоники и методом построения сверхъядейки.

Принятые начальные условия для расчета дифрактограмм рентгеновских лучей: кристаллографическая модель — результат первичного рентгеноструктурного анализа [16–22], источник излучения — рентгеновская трубка с медным анодом ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), детектор полупроводниковый, профильная функция Псевдо-Войта и Пирсон-VII, моделируемый диапазон $2\theta 5^\circ\text{--}60^\circ$, начальный параметр полуширины на полувысоте 0.01.

Полученные образцы имеют различные толщину и адгезию к подложке. Кроме того, пленки имеют многоосную кристаллическую текстуру. Детальный анализ влияния текстуры и полиморфных модификаций на спектральные и другие свойства образцов является целью дальнейших исследований.

Стоит также отметить, что кристаллическая текстура проявляется у всех образцов, а молекулярная характерна только для ТАТБ. Авторы связывают данный факт с упаковкой и ориентацией молекул внутри кристаллической решетки: в ТАТБ она плоскопараллельная, в БТФ — торсионное centrosymmetric смещение, а в ДАДНЭ — ступенчато-параллельная. Экспериментальная регистрация молекулярной текстуры возможна только при строгой укладке молекулярных слоев, состоящих преимущественно из симметричных плоских молекул, при тепловом колебании которых отсутствует или минимален аддитивный вклад смежных и энергетически подобных фрагментов молекул.

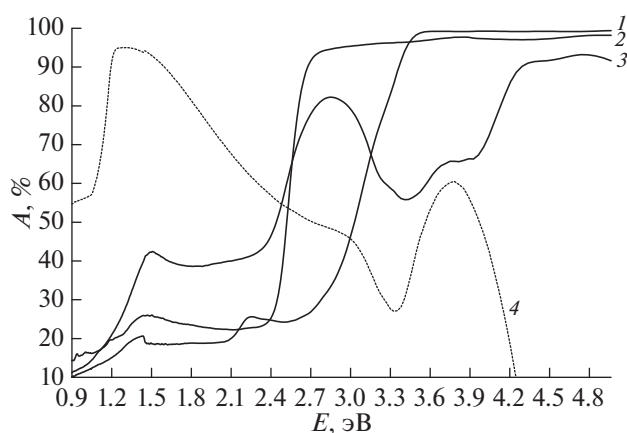


Рис. 3. Электронные спектры образцов БТФ (1), ДАДНЭ (2), ТАТБ (3) и Si (4) (для калибровки).

Микроморфология полученных тонких пленок

Морфологию тонких пленок и частиц порошков, изготовленных методом кристаллизации из газовой фазы, исследовали, последовательно анализируя данные измерений с различной локальностью методами статической фоторегистрации ($G > 500 \text{ мкм}$), оптической микроскопии ($G = 20\text{--}500 \text{ мкм}$) (рис. 4) и электронной микроскопии ($G = 0.5\text{--}200 \text{ мкм}$) (рис. 5, 6). G — локальная однородность анализа, показывающая минимально возможное определение неоднородностей прямо пропорционально разрешающей способности метода.

Анализ морфологии тонких пленок исследуемых веществ показал, что они представляют собой тонкие сплошные массы, образованные сросшимися кристаллами различной формы. Во всех исследованных образцах тонких пленок, выращенных на алюминиевых подложках, у поверхности раздела веществ наблюдается столбчатая зона, состоящая из узких кристаллов, вытянутых преимущественно вдоль нормали к поверхности. Таким образом, полученные пленки поликристаллические. Кроме того, морфология поверхности пленок определяется типом и строением подложки, а также технологическими параметрами, механизмом и стадией роста пленки (образование зародышей—рост зародышей—образование и рост агломератов). В работе также фиксировали процесс зародышеобразования, формирования сростков и образования тонких пленок, например, БТФ (рис. 6).

Внешняя поверхность пленки ТАТБ сильно развита и представляет собой сросстки удлиненных, столбчатых кристаллов, принимающих гексагональную форму у поверхности (рис. 5в), в объеме пленки присутствуют как кристаллы, имеющие некоторую слоистость, так и кристаллы с гладкой поверхностью граней и равновесной огранкой.

Таблица 1. Результаты структурного анализа исследуемых пленок

Вещество	Кристаллографическая система, пр. гр.	Модель		Уточнение (после снятия с подложки)				Ширина запрещенной зоны, эВ
		параметры ячейки	плотность, г/см ³	параметры ячейки	текстура	кристаллическая плотность, г/см ³	средний размер кристаллитов, нм; микроискажений	
ТАТБ	Триклинная $P\bar{1}$ (2)	$a = 9.0112 \text{ \AA}$ $b = 9.0307 \text{ \AA}$ $c = 6.8123 \text{ \AA}$ $\alpha = 108.603^\circ$ $\beta = 91.821^\circ$ $\gamma = 120.017^\circ$ $Z = 2$ $V = 442.392 \text{ \AA}^3$	1.937 $R = 2.8\%$ [16–18] (100–550 K)	$a = 9.023 \text{ \AA}$ $b = 9.030 \text{ \AA}$ $c = 6.812 \text{ \AA}$ $\alpha = 108.60^\circ$ $\beta = 91.82^\circ$ $\gamma = 120.02^\circ$ $Z = 2$ $V = 442.916 \text{ \AA}^3$	99% {002 ⁺ } ~1% ср	1.936 ± 0.002	476.0 ± 9.8 (4.17 ± 0.2) × 10 ^{−3}	2.85 (4.79)
БТФ	Ромбическая $Pna2_1$ (33)	$a = 6.923(1) \text{ \AA}$ $b = 19.516(1) \text{ \AA}$ $c = 6.518(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $Z = 4$ $V = 880.642 \text{ \AA}^3$	1.9013 $R = 1.43\%$ [19, 20] (140–450 K)	$a = 6.926 \text{ \AA}$ $b = 19.515 \text{ \AA}$ $c = 6.541 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $Z = 4$ $V = 884.09 \text{ \AA}^3$	48% {040 ⁺ } 52% ср	1.895 ± 0.002	243.0 ± 7.6 (8.34 ± 0.5) × 10 ^{−3}	3.58
α -ДАДНЭ	Моноклиная $P2_1/n$ (14)	$a = 6.9410(10) \text{ \AA}$ $b = 6.5690(10) \text{ \AA}$ $c = 11.315(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 90.55(2)^\circ$ $Z = 4$ $V = 515.889 \text{ \AA}^3$	1.907 $R = 3.12\%$ [21, 22] (140–480 K)	$a = 6.950 \text{ \AA}$ $b = 6.561 \text{ \AA}$ $c = 11.373 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 91.09^\circ$ $Z = 4$ $V = 518.289 \text{ \AA}^3$	49% {020 ⁺ } 34% {101 [−] }; {021 [−] }; {212 [−] }; 17% ср	1.898 ± 0.005	293.0 ± 6.2 (5.47 ± 0.8) × 10 ^{−3}	2.87

Примечание. Пр. гр. – пространственная группа, R – R -фактор, ср – остаточная текстура, относительный показатель текстурированного материала по остаточным отражающим плоскостям, отличным от основной плоскости. Для пленки ТАТБ в скобках указана часть запрещенной зоны (4.79 эВ), энергетического барьера. В сложных неоднородных кристаллах со смещением трансляционной симметрии может следовать за зоной наведенной проводимости.

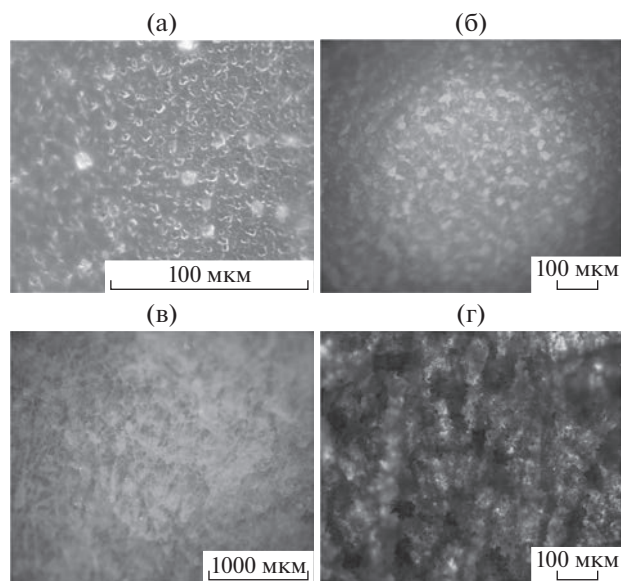


Рис. 4. Фотографии, сделанные с помощью оптического микроскопа, поверхности образцов пленок ТАТБ (а), ДАДНЭ (б) и БТФ (в, г), изготовленных на алюминиевой и медной подложках. Фото получены в режимах отражения (а–в) и на просвет (г).

На поверхности пленок ДАДНЭ (рис. 5б, 5г) наблюдаются конусные и пирамидальные образования, представляющие собой дендриты и дру- зы кристаллов таблитчатой и столбчатой форм, не имеющих равновесной огранки и габитуса. Поверхность высокопористая и шероховатая.

Внешняя поверхность пленки БТФ (рис. 5а) сильно развита и представляет собой дру- зу удли- ненных пластинчатых и игольчатых кристаллов с неравновесной огранкой. Пленки из БТФ раз- личной толщины на разных подложках из алюми- ния, фторопласта и подпергамента (рис. 6, 7, табл. 2) представляют собой тонкие сплошные массы, образованные сросшимися кристаллами БТФ. Зародыши кристаллов на подложке ориен- тированы хаотично, однако в процессе роста “вы- живают” те из них, у которых направление макси- мальной скорости роста перпендикулярно под- ложке. В результате у поверхности наблюдается столбчатая зона, состоящая из узких кристаллов,

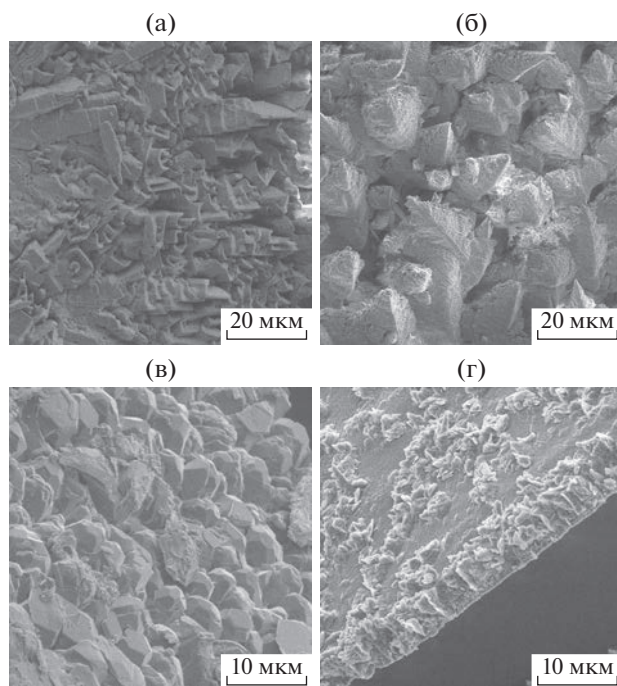


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности образцов пленок БТФ (а), ДАДНЭ (б, г) и ТАТБ (в) при увели- чении: а, б – $\times 2500$; в, г – $\times 5000$.

вытянутых преимущественно вдоль нормали к поверхности.

Внешняя поверхность пленок из БТФ, выра- щенных на подложках из фторопласта, полимер- ной смолы, алюминия и меди, имеет зернистую структуру и схожую морфологию: кристаллы внешней поверхности гладкие, имеют различную форму и размер (от 1 до 10 мкм), огранка плохо выражена, присутствуют дефекты в виде углуб- лений.

Внешняя поверхность пленки из БТФ на под- пергаменте по сравнению с пленками БТФ на алюминии и фторопласте более развита (наблю- дается хаотичный рост кристаллов): крупные, хо- рошо образованные кристаллы имеют удлинен- ную пластинчатую форму, характерную для ром- бической системы БТФ, размером от 10 до 30 мкм, поверхность кристаллов шероховатая.

Таблица 2. Измеренные толщины пленок

Измерения	Толщина пленок, мкм			
	Ал	ТФ	Ал	ТП
РЭМ1	6.957	8.050	24.051	28.306
РЭМ2	6.559	9.037	23.700	26.108
Микрогравиметрия	6.32	10.08	24.73	30.15

Примечание. ТФ – подложка из тонкого слоя фторопласта (10–20 мкм); ТП – подложка из тонкого слоя подпергамента (15–30 мкм); Ал – подложка из тонкого слоя алюминия (10–15 мкм).

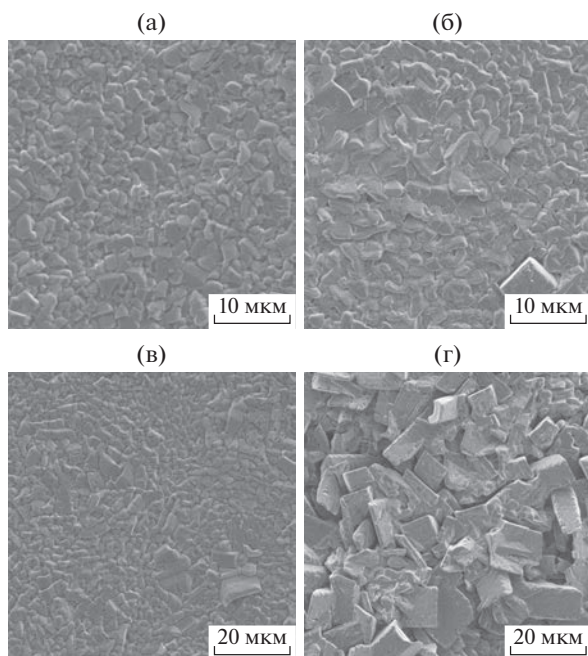


Рис. 6. РЭМ-изображения поверхности пленок БТФ на подложках: а – алюминия; б – фторопласта; в – меди; г – подпергамента.

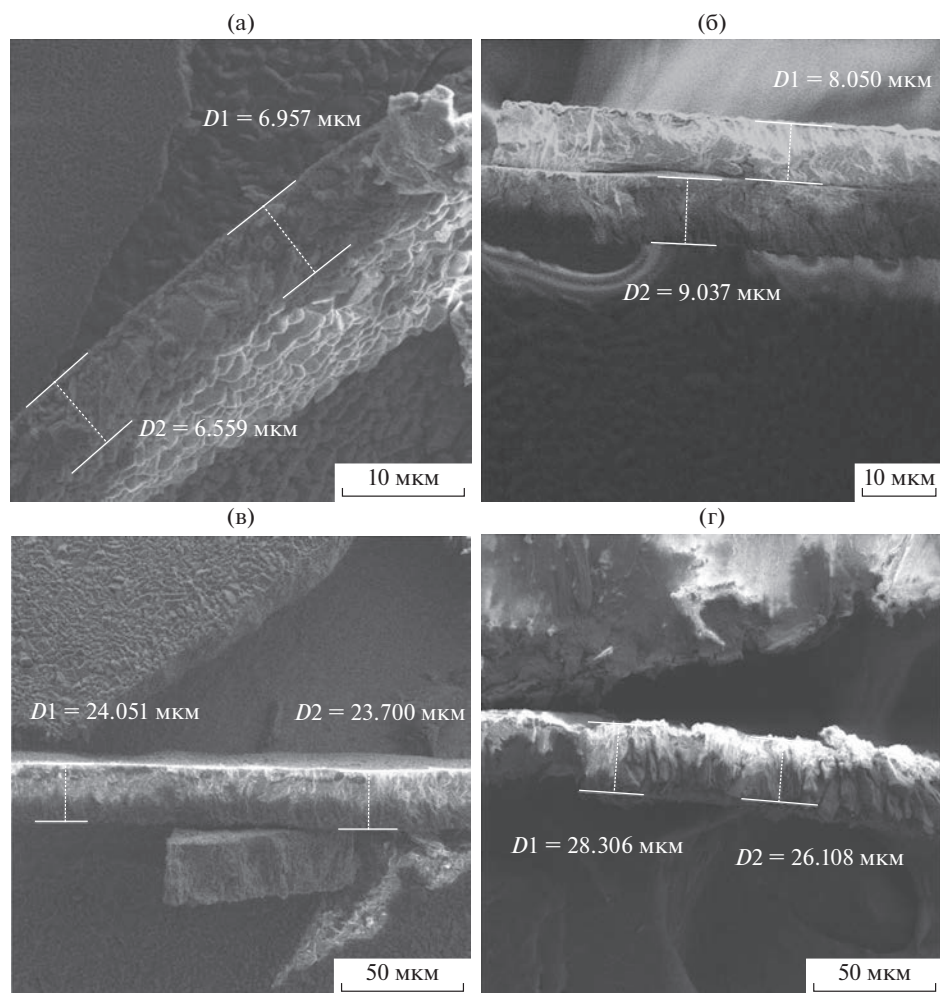


Рис. 7. Оценка толщины D тонких пленок из БТФ на подложках: а – алюминия; б – фторопласта; в – меди; г – подпергамента.

Толщину пленок оценивали методом микро-взвешивания и определяли путем анализа изображений, полученных с помощью РЭМ (рис. 7). Результаты измерений толщины пленок представлены в табл. 2. Неоднородность пленок по толщине от центра к периферии не превышала 7%. Стоит отметить, что по мере увеличения толщины пленок частицы вещества приобретают характерный габитус и огранку, что указывает на соответствие минимума энергии кристаллов в глубоком вакууме и при атмосферном давлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химические исследования тонких пленок из сверхчистых энергетических материалов позволяют получать новые данные о различном состоянии и свойствах веществ, в том числе изучать электронное строение и наличие в материалах зон проводимости, обусловленных текстурой и суперпозицией электронных состояний. Полученные в работе результаты могут найти применение при калибровках в спектральных и дифракционных методах измерения, развитии моделей физики молекулярных кристаллов и процессов кристаллизации веществ на поверхности различных материалов.

Установлено, что молекулярное строение получаемых тонких пленок соответствует исследуемым веществам. Наличие кристаллической текстуры в ромбическом БТФ и моноклинном α -ДАДНЭ не гарантирует появление молекулярной текстуры из-за отсутствия плоскопараллельной укладки молекул в объеме элементарной ячейки. Плоскопараллельная укладка молекул ТАТБ позволила провести экспериментальное исследование влияния молекулярной текстуры на спектральные свойства пленок. Морфология поверхности полученных пленок на ранних стадиях роста представлена поликристаллами неравновесной огранки, на более поздних стадиях появляются характерный габитус и огранка, столбчатые кристаллы образуют друзы и конгломераты. В основной массе морфология пленок определяется частицами, имеющими столбчатую форму, неравновесную огранку и развитую поверхность. По мере роста кристаллов различима огранка, близкая к равновесной. Наиболее равновесные кристаллы были получены на поверхности аморфных субстратов из стекла и сапфира. Кроме того, проведены исследования топологии поверхности и электронных свойств текстурированных пленок. Предположительно, ДАДНЭ, как и ТАТБ, может проявлять полупроводниковые свойства, а БТФ является диэлектриком.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия паробразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
2. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Кн. 6. М.: Высшая школа, 1989. 110 с.
3. Гребенкин К.Ф. Полупроводниковая модель иницирования детонации ТАТБ // Тр. V междунар. конф. "Забабахинские научные чтения", Снежинск, 21–25 сентября, 1998. Ч. 1. С. 189.
4. Мильченко Д.В., Губачев В.А., Андриевских Л.А., Вахмистров С.А., Михайлов А.Л., Бурнашов В.А., Халдеев Е.В., Пятойкина А.И., Журавлев С.С., Герман В.Н. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 96.
5. German V.N., Fisenko A.K., Khokhlov N.P. Laser Radiation Induced Detonation in HE Samples Produced by Thermovacuum Deposition // Proc. 1998 Life Cycles of Energetic Material Conf. USA, 1998. P. 67.
6. Мильченко Д.В., Губачев В.А., Михайлов А.Л., Вахмистров С.А., Титова Н.Н. Перспективы применения аддитивных технологий в ИФВ РФЯЦ-ВНИИЭФ для изготовления изделий, содержащих взрывчатые материалы // Науч.-практ. конф. "Аддитивные технологии в российской промышленности". Москва, 10 февраля 2015. С. 197.
7. Тайбинов Н.П., Станкевич А.В., Костицын О.В., Лобойко Б.Г., Гармашев А.Ю. Перспективы развития комплекса аддитивные технологии для энергетических материалов на базе РФЯЦ-ВНИИТФ // Науч.-практ. конф. "Аддитивные технологии в российской промышленности". Москва, 10 февраля 2015. С. 217.
8. Deopura B.L., Gupta V.D. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 4013.
<https://doi.org/10.1063/1.1675458>
9. Towns T.G. // Spectrochim. Acta. A. 1983. V. A. P. 801.
10. Vergoten G., Fleury G., Blain M., Odier S. // J. Raman Spectr. 1985. V. 16. P. 143.
11. Latypov N.V., Bergman J., Langlet A., Wellmar U., Beermann U. // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 11525.
12. Bishop M.M., Chellappa R.S., Pravica M., Coe J., Liu Zh., Dattlebaum D., Vohra Y., Velisavljevic N. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 174304.
13. Gao B., Wu P., Huang B. // New J. Chem. 2014. V. 38. Iss. 6. P. 2334.
14. Zhao X., He D., Ma X., Liu X., Xu Z., Chen L., Wang J. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 33522.
15. Chugunova E.A., Timasheva R.E., Gibadullina E.M., Burilov A.R., Goumont R. // Propellants Explos. Pyrotech. 2012. V. 37. P. 390.
<https://doi.org/10.1002/prep.201200080>
16. Cady H.H., Larson A.C. // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. P. 485.
17. Станкевич А.В., Смирнов Е.Б., Костицын О.В., Тэн К.А., Шмаков А.Н., Толочко Б.П. Анизотропное тепловое расширение молекулярного кристалла 1,3,5-триамино 2,4,6-тринитробензола при нормальном давлении // Тез. Школы по подготовке молодых

- специалистов “Использование синхротронного и терагерцового излучения для исследования высокоэнергетических материалов”. Новосибирск, 15–20 сентября 2015. С. 46.
18. Станкевич А.В., Слепыхин П.А., Лобойко Б.Г., Русин Г.Л., Костицын О.В., Тайбинов Н.П. Совмещенный рентгеноструктурный анализ термического расширения кристаллов ТАТБ // Тез. междунар. конф. “XIII Забалахинские научные чтения”. Снежинск, 20–24 марта, 2017. С. 99.
 19. Cady H.H., Larson A.C., Cromer D.T. // *Acta Crystallogr.* 1966. V. 20. P. 336.
 20. Stankevich A.V., Loboilko B.G., Garmashev A.Yu., Kostitsyn O.V., Taibinov N.P. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1147. P. 012009.
 21. Bemm U., Ostmark H. // *Acta Crystallogr. C.* 1998. V. 54. P. 1997.
 22. Stankevich A.V., Kostitsyn O.V., Taibinov N.P., Garmashev A.Yu., Petrov D.V. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1787. P. 012006.
 23. Le Bail A. // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 83. P. 267.
 24. Pawley G.S. // *J. Appl. Crystallogr.* 1981. V. 14. P. 357.
 25. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.* Kluwer Academic Publishers, 2003. 703 p.
 26. Scardi P., Leoni M. // *Acta Crystallogr. A.* 2002. V. 58. P. 190.
 27. Eaton J.W., Bateman D., Hauberg S., Wehbring R. GNU Octave. A High-Level Interactive Language for Numerical Computations. Ed. 4 for Octave Version 4.2.1. CARLOS ALBERTO SANTOS UMAÑA, 2017. 1004 p.
 28. Патент 2566399 (РФ). МПК G01N 23/20. Способ определения структуры молекулярных кристаллов / ФГУП РФЯЦ–ВНИИТФ. Станкевич А.В., Костицын О.В., Тайбинов Н.П. // 17.04.2014. 13 с.
 29. Станкевич А.В., Тайбинов Н.П., Костицын О.В., Лобойко Б.Г. Модельно-усиленный анализ дифракционных спектров рентгеновского излучения для определения структуры веществ в порошкообразном виде // Матер. Всеросс. науч. конф. с междунар. участием “II Байкальский материаловедческий форум”. Улан-Удэ, 29 июня–5 июля 2015 г. Ч. 2. С. 195.

Fine Crystal Structure, Spectral Properties and Surface Micromorphology of 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene, 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene, and Benzotrifuroxane Films Obtained by Crystallization from a Gas Phase

A. V. Stankevich¹*, A. V. Sobolevskaya¹, A. N. Gretsova¹, M. S. Streltsova¹, O. A. Frolova¹

¹Russian Federal Nuclear Center – Zababakhin All-Russia Scientific Research Institute of Technical Physics, Snezhinsk, 456770 Russia

*e-mail: A.V.Stankevich@vniitf.ru

We studied the structure of thin films of various thicknesses made of benzotrifuroxan, triaminotrinitrobenzene, diaminodinitroethylene, obtained by crystallization from the gas phase on various substrates: polyethylene terephthalate, parchment, aluminum, quartz glass, polymer resin, silicon and sapphire. Preliminary preparation of gaseous products, which were obtained by the method of thermal vacuum sublimation, was carried out. It has been established that the molecular structure of the obtained thin films corresponds to the studied substances. The texture of the films has been determined. In the bulk, their morphology is determined by particles having a columnar shape, nonequilibrium faceting, and a developed surface. The measurements were carried out by X-ray powder diffraction, Raman spectroscopy, IR spectroscopy, spectrophotometry in the visible, ultraviolet, and near infrared regions, optical and electron microscopy. The surface topology and electronic properties of the obtained textured films were studied.

Keywords: surface structure, texture, micromorphometric characteristics, habit, microdistortion, ultrapure substances, benzotrifuroxan, triaminotrinitrobenzene, diaminodinitroethylene, epitaxy, gas-phase deposition, spectral properties.

УДК 535.01:538.95:535-1

НАБЛЮДЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В МОНОХРОМАТИЧЕСКОМ ТЕРАГЕРЦЕВОМ ИЗЛУЧЕНИИ НА АНТИМОНИДЕ ИНДИЯ

© 2023 г. И. Ш. Хасанов^{a, *}, В. В. Герасимов^{b, c, **}, О. Э. Камешков^{b, c},
А. К. Никитин^a, В. В. Кассандров^d

^aНаучно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Москва, 117342 Россия

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

^cНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

^dРоссийский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

*e-mail: khasanov@ntcup.ru

**e-mail: v.v.gerasimov3@gmail.com

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 05.02.2023 г.

Принята к публикации 05.02.2023 г.

В настоящее время интенсивно осваивается терагерцевый диапазон частот, находящийся на границе микроволнового и оптического диапазонов. Одним из широко используемых материалов в терагерцевой оптике является антимонид индия (InSb), чья плазменная частота ω_p зависит от степени легирования, температуры и освещенности поверхности. Обсуждается возможность генерации на поверхности образца InSb поверхностных плазмон-поляритонов — разновидности поверхностных электромагнитных волн — методом нарушенного полного внешнего отражения (НПВО) (схема Отто). При помощи формализма матриц рассеяния установлены условия наибольшей эффективности возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов. В случае применения для этого терагерцевого излучения с частотой ω немного меньше ω_p длина распространения таких плазмон-поляритонов и глубина проникновения их поля в окружающую среду (воздух) сравнимы с длиной волны излучения. Возможно достижение поверхностного плазмонного резонанса в виде резкого уменьшения интенсивности отраженного от основания призмы НПВО монохроматического излучения при изменении угла падения и величины воздушного зазора. Были выполнены тестовые эксперименты по наблюдению поверхностного плазмонного резонанса на пластине InSb с использованием призмы из высокоомного кремния и монохроматического излучения ($\lambda = 141$ мкм) Новосибирского лазера на свободных электронах. Исследована зависимость резонансного провала от величины воздушного зазора, отделяющего призму от поверхности образца, и установлено его оптимальное (в случае резонанса) значение для полупроводников с плазменной частотой в терагерцевом диапазоне.

Ключевые слова: терагерцевое излучение, поверхностные плазмон-поляритоны, антимонид индия, поверхностные электромагнитные волны, поверхностный плазмонный резонанс, метод нарушенного полного внешнего отражения, лазер на свободных электронах.

DOI: 10.31857/S1028096023100072, EDN: OMSWFG

ВВЕДЕНИЕ

Явление поверхностного плазмонного резонанса (ППР) позволяет концентрировать энергию электромагнитного поля на субволновых расстояниях ($\delta \ll \lambda$) вблизи проводящей поверхности, что существенно повышает эффективность взаимодействия света с веществом. Этот эффект лежит в основе плазмоники — перспективной области исследований, направленной на миниатюризацию оптических устройств для управления, генерации и регистрации света на масштабах меньше, чем длина волны света. Методы плазмон-

ники крайне эффективны для создания высокочувствительных сенсоров [1, 2] миниатюрных лазерных источников [3], высокоскоростных модуляторов света [4] для получения изображений со сверхразрешением [5]. Плазмоника зарекомендовала себя в таких прикладных областях, как телекоммуникация [6] и медицина, включая, например, задачи обнаружения вирусов [7], патогенов в пищевых продуктах [8], определения концентрации глюкозы [9]. Однако подавляющая часть исследований по плазмонике относится к оптическому диапазону, так как традиционные плазмонные материалы (благородные металлы) не

позволяют возбуждать поверхностные плазмоны с малой длиной распространения, ввиду того что их плазменная частота принадлежит коротковолновой области спектра. Перенос (экстраполяция) методов плазмоники на терагерцевый (ТГц) диапазон может повысить качество результатов, которые ранее были получены в ТГц-диапазоне с помощью методов рефлектометрии: в частности, возможность идентификации сложных биомолекул [10], медицинских применений для обнаружения раковых клеток [11]. Одной из возможностей для этого является использование в качестве терагерцевого плазмонного материала узкощелевых полупроводников [12], плазменная частота которых лежит в ТГц-области спектра. Один из наиболее перспективных полупроводников — антимонид индия (InSb) [13]. Кроме того, возможность легирования полупроводников примесями дает возможность управлять оптическим откликом поверхности и оптимизировать плазмонные сенсоры [14, 15] с использованием гетероструктур.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

ППР на антимониде индия

Явление ППР состоит в возбуждении поверхностной электромагнитной волны на границе раздела проводящий материал—изолятор. Напряженность электрического поля поверхностной электромагнитной волны экспоненциально возрастает при приближении к направляющей волну поверхности. Это свойство позволяет добиться высокой чувствительности ППР к изменениям оптических свойств как поверхности, так и ее покрытия. Для каждого проводящего материала существует собственная резонансная частота, выше которой резонанс не наблюдается, и при которой он наиболее сильный. Она зависит от плазменной частоты ω_p материала. В видимом диапазоне плазмонными материалами являются металлы. Однако в ТГц-диапазоне поверхностные электромагнитные волны на металлах слабо локализованы [16], поэтому более перспективными для наблюдения ППР являются полупроводники. В частности, резонансные частоты узкощелевых полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ лежат в ТГц-диапазоне [17]. Наиболее перспективным материалом для ТГц-плазмоники является InSb благодаря наименьшей среди полупроводников III—V групп эффективной массе $m^* \approx 0.014m_e$. Поэтому InSb обладает очень высокой подвижностью электронов. Антимонид индия — хорошо изученный полупроводник, бесприемные кристаллы которого можно вырастить с достаточно высокой степенью чистоты [18], вплоть до 99.9999%. В легированных полупроводниках (имеющих различную концентрацию носителей заряда p - и

n -типа) свой вклад в волну зарядов на поверхности образца, сопряженную с поверхностной электромагнитной волной, вносят нескомпенсированные носители заряда — такой комплекс называют “поверхностные плазмон-поляритоны” [19]. В случае генерации плазмон-поляритонов с применением призмы (схема Кречманна—Райтера [20] или схема Отто [21]) — более предпочтительна в ТГц-диапазоне [22]) колебания поверхностных электромагнитных волн и нескомпенсированных носителей заряда резонансным образом усиливаются при равенстве (близости) волнового вектора поверхностных плазмон-поляритонов (ППП) $k_{\chi}^{\text{ППП}}$ и тангенциальной составляющей излучения k_{χ} , падающего на основание призмы под углом $\theta > \arcsin(1/n_1)$, который превышает критический угол θ_{crit} материала призмы. Энергия излучения переходит в энергию поверхностных электромагнитных волн, что проявляется в виде резкого уменьшения интенсивности отраженного излучения (как резонансный провал) при угловом или частотном сканировании падающего излучения. Угловая (частотная) ширина резонансного провала пропорциональна затуханию поверхностных плазмон-поляритонов, которое чрезвычайно чувствительно к состоянию поверхности [23] и ее переходного слоя, и тем больше, чем ближе частота излучения ω к плазменной частоте ω_p материала образца. Если длина распространения поверхностных электромагнитных волн L (расстояние, на котором интенсивность волны уменьшается в $e \approx 2.718$ раз) значительно превышает длину волны излучения λ , то форма резонансного провала искажается вследствие переизлучения поверхностных электромагнитных волн в призму как в пределах пучка падающего излучения, так и за его пределами. В случае металлов значения ω_p относятся в основном к ближнему ультрафиолету, поэтому для них величина L сравнима с λ только в видимом диапазоне, где благодаря высокой локализации их применяют для наблюдения ППР. В случае полупроводников значения ω_p относятся в основном к ТГц-диапазону (частота от 1 до 10 ТГц), что открывает возможность наблюдения и использования явления ППР на поверхности таких полупроводников и их соединений. Различные уровни легирования позволяют управлять плазменной частотой ω_p . Например, повышение концентрации свободных носителей N смещает значение плазменной частоты $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^*}}$ в коротковолновую область.

Это позволяет определять по оптическому спектру концентрацию носителей N . Электрические методы измерения N часто дают результаты, от-

личные от результатов, полученных оптическими методами [24]. Это связано с тем, что излучательные (оптические) методы более чувствительны к областям, локализованным на поверхности, и менее чувствительны к концентрации носителей в глубине полупроводника, так как глубина проникновения электромагнитного поля для падающего излучения на порядки меньше, чем глубина скин-слоя для тока при электрических измерениях.

Известно, что оптические свойства поверхности полупроводника отличаются от объемных ввиду наличия на ней оксидов [25]. Знание комплексной диэлектрической проницаемости при различных степенях легирования позволяет подбирать оптимальные параметры при создании гетероструктур. В [26] мы предположили, что схема Отто перспективна для неразрушающего контроля поверхности полупроводников, а они могут служить в качестве подложек для микроскопии ППР в ТГц-диапазоне [27].

Ранее для возбуждения терагерцевых электромагнитных волн на поверхности полупроводников использовали установки ТГц-спектроскопии во временной области [28]. С помощью схемы Отто в ТГц-диапазоне исследовали другие узкощелевые полупроводники, например, арсенид индия (InAs) [29], либо полуметаллы, такие как кремний [30]. В настоящей работе использовали монохроматическое излучение ТГц-лазера на свободных электронах.

Для низких частот ТГц-диапазона $\omega < \omega_L/\sqrt{2}$ ($\omega_L = 179.5 \text{ см}^{-1}$ [17]), т.е. в случае частот $\omega < 127 \text{ см}^{-1}$ модели Друде и Друде–Лоренца для описания оптических свойств InSb приблизительно совпадают. Лоренцева частота ω_L соответствует максимуму поглощения на собственной частоте фононов кристаллической решетки. Поэтому комплексную диэлектрическую проницаемость антимонида индия в ТГц-области спектра можно с хорошим приближением описать моделью Друде:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2} + j \frac{\omega_p^2 \omega_\tau}{\omega(\omega^2 + \omega_\tau^2)}. \quad (1)$$

Из литературы известны оптические константы в ТГц-области для чистого InSb, измеренные рефлектометрическими методами. Выпишем параметры антимонида индия, выделив жирным используемые в настоящем численном анализе: $\varepsilon_\infty = 15.4$ [31], 15.6 [32], **15.68** [17, 33, 34], 15.7 [35], 15.75 [36]; $\omega_\tau = 3.3$ [37], 8.6 [31], 9.6 [33], **10.3** [17], 10.7 см^{-1} [34]; $\omega_p = 244.2$ [37], 292.2 [33], 296 [31], **302.4** [17], 320.7 см^{-1} [34]; $N = 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$

(при низких T) [34], 10^{16} см^{-3} (при комнатной температуре) [35, 38], $3.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [32], $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (при внешнем освещении) [37]; $\mu_e \left(10^4 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \right) = 6.66$ [33, 39], 7.6 [37, 38], 7.7 [35], 9 [32]; $\frac{m^*}{m_e} = 0.014$ [32, 35], 0.0169 [40].

Измеренные концентрации N для InSb лежат в достаточно широких пределах, что, видимо, связано с различной степенью чистоты использованных образцов, различной обработкой их поверхности [41], а также различной температурой, при которой измеряли концентрацию. Так, известна эмпирическая зависимость концентрации носителей в антимониде индия от температуры [42]:

$$N = 5.76 \times 10^{14} T^{1.5} \exp\left(-\frac{0.129}{kT}\right) \text{ см}^{-3}.$$

Благодаря такой температурной зависимости антимонид индия используется в качестве основы для детекторов на горячих электронах [43]. Он обладает высокой магнитной восприимчивостью, что позволяет применять его в датчиках Холла. Восприимчивость InSb используют для магнитной модуляции плазмонов в магнитоплазмонике [44]. Высокая чувствительность антимонида индия к температуре, напряженности магнитного поля и освещенности, с одной стороны, требует строгого контроля состояния образца, а с другой — открывает возможность использовать модуляционные схемы измерений, что позволяет добиться высокого отношения сигнал/шум.

Для столкновительной частоты $\omega_\tau = \frac{m^* \mu_e}{e}$ известны зависимости подвижности электронов μ_e от концентрации носителей N [39]. Эффективная масса m^* InSb также имеет нелинейную зависимость от концентрации носителей [45]:

$$m^*(N) = m^* \left(1 + \frac{1}{2} \frac{3^{2/3}}{\pi} \frac{h^2}{E_g m^*} N^{2/3} \right), \text{ где } E_g \approx 0.17 \text{ эВ}$$

при 300 К. Исходя из вышесказанного представляется возможным оценить электронные свойства N , μ_e , m^* антимонида индия по значениям частот ω_p и ω_τ , которые, свою очередь, можно определить из оптического спектра $\varepsilon(\omega)$ (1).

Расчет оптимальных параметров для наблюдения резонанса на антимониде индия

Для нахождения оптических констант $\varepsilon(\omega)$ из измерений коэффициента отражения R используем формализм матриц переноса для расчета распространения электромагнитных волн через слоистые среды [46]. Этот метод основан на уравнениях Френеля, записанных с использованием

S -матриц рассеяния. Вид S -матрицы выберем в следующей форме:

$$S = \prod_{i=1}^N \begin{bmatrix} \frac{\exp(-jk_{zi}d_i)}{1-r_i} & \frac{r_i \exp(-jk_{zi}d_i)}{1-r_i} \\ \frac{r_i \exp(-jk_{zi}d_i)}{1-r_i} & \frac{\exp(-jk_{zi}d_i)}{1-r_i} \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где i — номер слоя (для схемы Отто: 1 — призма, 2 — воздушный зазор, 3 — полупроводник), j — комплексная единица, d_i — толщина слоя, волновой вектор в i -м слое может быть определен как $k_i^2 = k_x^2 + k_{zi}^2$, где k_x — тангенциальная составляющая, $k_{zi} = k_0 \sqrt{\epsilon_i - \epsilon_i \sin^2(\theta)}$ — нормальная компонента, а комплексные коэффициенты отражения на границах слоя $r_i = r_{i,i+1}$ равны:

$$r_{i,i+1} = \frac{\epsilon_{i+1}k_{zi} - \epsilon_i k_{zi+1}}{\epsilon_{i+1}k_{zi} + \epsilon_i k_{zi+1}}. \quad (3)$$

Отсюда коэффициент отражения можно найти

$$\text{как } R = \left| \frac{S_{21}}{S_{11}} \right|^2 = |r|^2.$$

Плазмонный резонанс наблюдается, если у комплекснозначной матрицы S возникает полюс. Аналитическое рассмотрение в таком случае затруднено, поэтому задачу нахождения полюсов обычно решают численно. В [21] приведен подробный анализ для схемы Отто. Комплексный коэффициент отражения можно записать как:

$$R_{123} = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(2jk_{z2}d)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(2jk_{z2}d)} \right|^2. \quad (4)$$

Выражение для оптимальной величины воздушного зазора d ($\epsilon_2 = 1$), пригодного для численного анализа [14]:

$$d = -\frac{j}{2k_{z2}} \ln \left(-\frac{(k_{z1} - \epsilon_1 k_{z2})(\epsilon_3 k_{z2} + k_{z3})}{(\epsilon_3 k_{z2} - k_{z3})(k_{z1} + \epsilon_1 k_{z2})} \right). \quad (5)$$

Так как аргумент логарифма в (5) комплексный, уравнение (5) является трансцендентным, имеющим множество комплексных решений $d = d' + jd''$. Физическим решением (5) может быть только вещественное значение d , которое может быть недостижимо при всех значениях угла θ и частоты излучения ω . Однако, если мнимая часть d'' мала, то может возникнуть слабый резонанс, когда минимум коэффициента отражения $R_{\min}$ не равен нулю, т.е. поверхностная электромагнитная волна при данных величинах вещественной части воздушного зазора d' возбуждается, но неэффективно ($R_{\min} > 0$). Отметим, что метод ППР может быть значительно чувствительнее рефлектометрии, но только в случае эффективного

возбуждения поверхностных электромагнитных волн. В случае использования метода ППР при неоптимальных параметрах чувствительность метода может значительно снизиться.

Из условия существования ППР следует, что вещественная часть $\epsilon'_3 < 0$ должна быть меньше нуля. Для чистого и легированного InSb n -типа столкновительная частота обычно много меньше плазмонной $\omega_c \ll \omega_p$. Тогда, используя модель Друде (1), можно показать, что ППР существуют только при частотах $\omega < \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$. Для чистого

InSb $\frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty}} = 76.4 \text{ см}^{-1}$. В случае InSb p -типа поверхностная электромагнитная волна эффективно не возбуждается, так как столкновительная частота ω_c становится на порядок выше, т.е. проводимость InSb p -типа невысокая.

Вторым важным признаком для ППР является наблюдение минимума коэффициента отражения при углах больше критического $\theta > \arcsin(1/\sqrt{\epsilon_1})$, так как это необходимо для создания эванесцентной волны. Если минимумы R наблюдаются при меньших углах θ , то они вызваны интерференцией света в воздушном зазоре и не связаны с порождением электромагнитной волны на поверхности полупроводника.

Рассмотрим схему Отто с использованием призмы из высокоомного кремния Si ($n = 3.41$) на различных частотах: $\omega < \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$ (63 см^{-1}), $\omega \approx \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$ (например, $\omega = 71 \text{ см}^{-1}$) и $\omega > \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$ (80 см^{-1}). Найдем оптимальные параметры для наблюдения ППР на InSb, построив диаграмму для $d(\theta)$ и соответствующие им резонансные кривые $R_p(\theta)$ для найденных с помощью диаграммы $d(\theta)$ оптимальных параметров $d_{\text{ППР}}$ и $\theta_{\text{ППР}}$.

Из анализа диаграмм можно сделать вывод, что резонанс эффективно не возбуждается вблизи частот $\omega \approx \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$ (рис. 1), т.е. d'' не равно нулю при всех значениях углов θ . Но при некоторых значениях углов $d''' \approx 0$ и $d' \gg d''$ слабый резонанс все-таки наблюдается, так как мы находимся вблизи полюса матрицы S . В этом случае резонанс наиболее эффективно возбуждается при угле $\theta_{\text{ППР}}$, когда графики $d_{\min}$ и $\theta_{\min}$ пересекаются.

При меньших частотах $\omega < \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$ (рис. 2), пока диэлектрическая проницаемость невелика $|\epsilon(\omega)| \approx 1 - 100$, резонанс может эффективно достигаться (т.е. $R(\theta_{\text{ППР}}) = 0$), когда $d''(\theta_{\text{ППР}}) = 0$.

При высоких частотах $\omega > \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$ плазмонный резонанс не наблюдается (рис. 3), так как $d' \ll d''$.

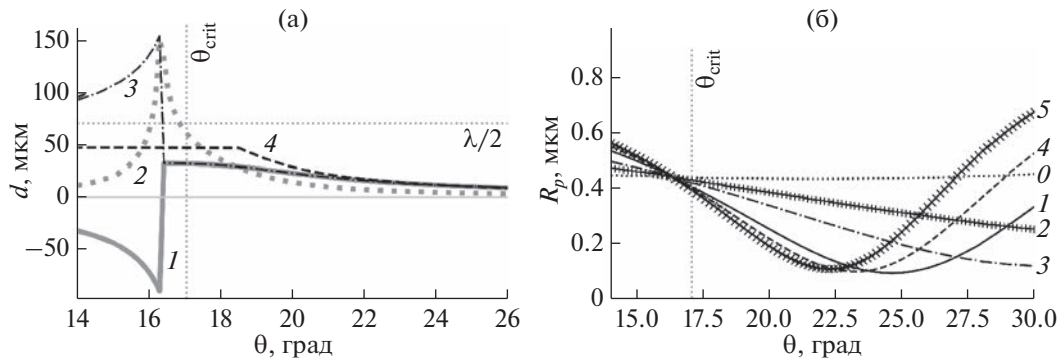


Рис. 1. Зависимости $d(\theta)$ (а) и $R_p(\theta)$ (б) для InSb при частоте $\omega = 71 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 141 \text{ мкм}$): а — диаграмма вещественной d' (1) и мнимой d'' (2) части оптимальной величины зазора, оптимальные параметры (при которых наблюдается минимум отражения R_p) $d_{\min}$ (3) при $\theta = \text{const}$ и $\theta_{\min}$ (4) при $d = \text{const}$; б — для различных величин воздушного зазора с отклонением от оптимального значения $d_{\text{ППР}} = 11 \text{ мкм}$ (1) ($\theta_{\text{ППР}} = 24^\circ 37'$): 0 (0), 0.25 d (2), 0.50 d (3), 1.25 d (4), 1.50 (5).

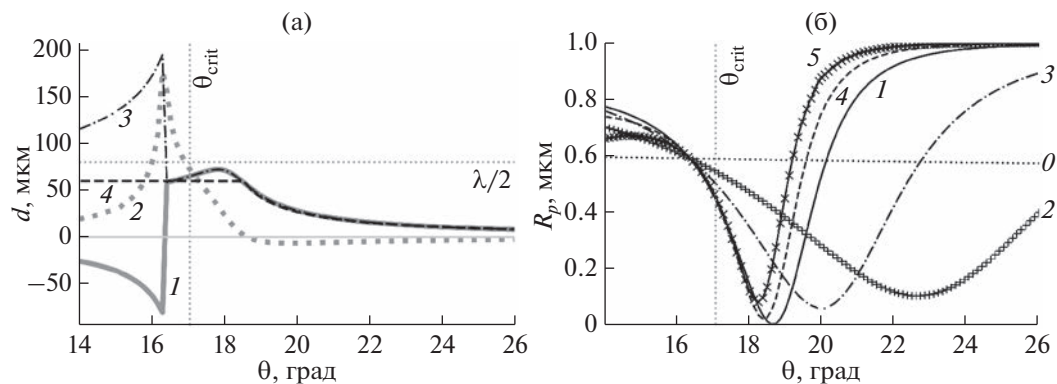


Рис. 2. Зависимости $d(\theta)$ (а) и $R_p(\theta)$ (б) для InSb при частоте $\omega = 63 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 159 \text{ мкм}$): а — диаграмма вещественной d' (1) и мнимой d'' (2) части оптимальной величины зазора, оптимальные параметры (при которых наблюдается минимум отражения R_p) $d_{\min}$ (3) при $\theta = \text{const}$ и $\theta_{\min}$ (4) при $d = \text{const}$; б — для различных величин воздушного зазора с отклонением от оптимального значения $d_{\text{ППР}} = 54.4 \text{ мкм}$ (1) ($\theta_{\text{ППР}} = 18^\circ 39'$): 0 (0), 0.25 d (2), 0.50 d (3), 1.25 d (4), 1.50 (5).

В таком случае минимум отражения вызван поглощением полупроводниковой подложкой эванесцентной волны за критическим углом θ_{crit} . То есть нельзя добиться меньших значений R_p при увеличении зазора d ; наоборот, эффективность поглощения с увеличением зазора падает.

На графиках резонансных кривых штрихпунктирная линия в случае $d = 0$ (т.е. в случае, когда призма касается подложки) демонстрирует поглощение эванесцентной волны в объеме полупроводника, т.е. измерения выполняются в режиме рефлектометрии. В случае наблюдения ППР (рис. 1, 2) минимум отражения, как правило, ниже, чем при рефлектометрии и этих углах наблюдения.

Для формирования представления о точности метода ППР при определении оптических констант InSb рассчитаем их с учетом погрешности

измерений. Большинство рефлектометрических установок (включая созданную авторами) работают в диапазоне угла падения от 10° до 75° . В случае рефлектометрии коэффициент отражения вычисляется как $R_{12} = |r_{12}|^2$. Примем, что погрешность измерения R составляет 1%, погрешность измерения угла θ , а величины зазора 1 мкм. С помощью метода Монте-Карло (т.е. рандомизируя истинные значения d , θ , R согласно заданным погрешностям) и алгоритма восстановления оптических констант [47] найдем погрешность определения диэлектрической проницаемости ϵ (табл. 1). Из таблицы можно сделать вывод, что точности обоих методов сравнимы.

Однако метод ППР более чувствителен к значению диэлектрической проницаемости приповерхностного слоя вещества. Рассмотрим образец чистого InSb, в который внедрен слой n -InSb тол-

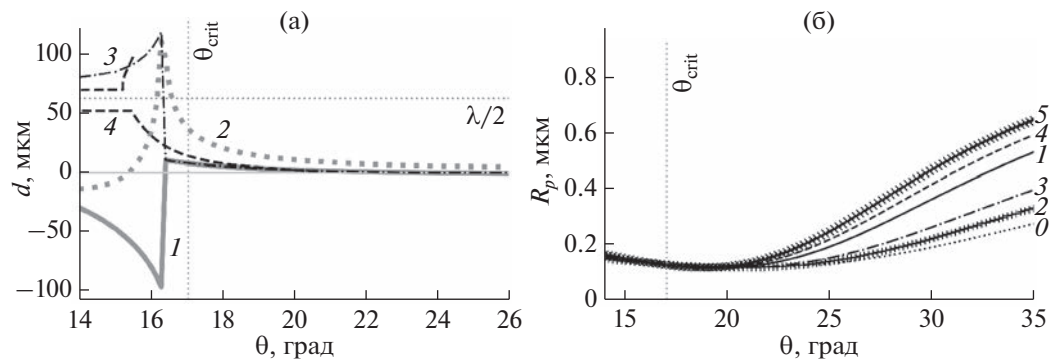


Рис. 3. Зависимости $d(\theta)$ (а) и $R_p(\theta)$ (б) для InSb при частоте $\omega = 80 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 125 \text{ мкм}$): а — диаграмма вещественной d' (1) и мнимой d'' (2) части оптимальной величины зазора, оптимальные параметры (при которых наблюдается минимум отражения R_p) $d_{\min}$ (3) при $\theta = \text{const}$ и $\theta_{\min}$ (4) при $d = \text{const}$; б — для различных величин воздушного зазора, $d = 3 \text{ мкм}$ (1), ППР не наблюдается: 0 (0), 0.25d (2); 0.50d (3), 1.25d (4), 1.50 (5).

щиной $d_4 = 1 \text{ нм}$ на глубине δ . Сравним максимальные изменения $\max(\Delta R)/\Delta \delta$, которые вызовут перемещение этого слоя по глубине, чтобы оценить чувствительность метода (рис. 4). Хотя глубина проникновения поля $1/2k_z''$ для оптических методов одна и та же, при ППР поле более интенсивное вблизи поверхности, благодаря чему этот метод почти на порядок чувствительнее к примесям в глубине слоя полупроводника.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для наблюдения ППР на антимониде индия в ТГц-диапазоне была собрана экспериментальная установка на основе схемы Отто (рис. 5), позволяющая проводить сканирование по углу и по величине воздушного зазора. В качестве источника монохроматического излучения был использован Новосибирский лазер на свободных электронах, представляющий собой перестраиваемый в широком диапазоне источник излучения. На нем ранее проводили работы по ТГц-плазмонике с применением металлов в качестве подложки с различными диэлектрическими покрытиями [13, 48–50] для возбуждения электромагнитной волны на поверхности открытого волновода. В качестве рабочей длины волны была выбрана $\lambda = 141 \text{ мкм}$ как наиболее мощная и стабильная линия ТГц-излучения, не поглощаемая атмосферными парами воды. Мощность ТГц-излучения

регулировали с помощью фильтра 1. Для повышения чувствительности измерений ТГц-излучение модулировали с использованием оптомеханического модулятора 2, сопряженного с синхронным детектором Stanford Research SR830. Исходный пучок диаметром 12 мм направляли с помощью системы зеркал 3 и ограничивали диафрагмой 4 с диаметром щели $\approx 8 \text{ мм}$, после чего сужали в четыре раза, используя телескопическую систему 6. В качестве призмы НПВО была выбрана цилиндрическая призма из высокоомного кремния Si ($n = 3.41$). ТГц-излучение p -поляризовано в плоскости падения на основании призмы с помощью поляризатора 5. Отраженное излучение регистрировали с помощью оптоакустического приемника Голея 7 (Tydex GC-1P). Сканирование по углу осуществляли с помощью гониометрического столика 8, точность установки — до $36''$. Установка обеспечивала рабочий диапазон сканирования по углу от 10° до 75° . Сканирование по величине воздушного зазора проводили с помощью моторизованного микромеханического транслятора 9 (Standa), обеспечивающего точность установки до 1 мкм . В качестве образца использован нелегированный антимонид индия InSb, изготовленный АО “Гиредмет”. Кристалл InSb обладает электронным типом электропроводности, ориентирован в плоскости (100), имеет форму круглой пластины диаметром 65 мм и толщиной 1.8 мм, шероховатость составляет 0.5 мкм.

Таблица 1. Сравнение точности метода ППР и рефлектометрии при восстановлении диэлектрической проницаемости ϵ ($\omega = 63 \text{ см}^{-1}$)

Параметры	Истинное значение	ППР	Рефлектометрия
ϵ'	−6.83	$−6.82 \pm 0.07$	$−6.83 \pm 0.08$
ϵ''	3.69	3.68 ± 0.05	3.67 ± 0.05

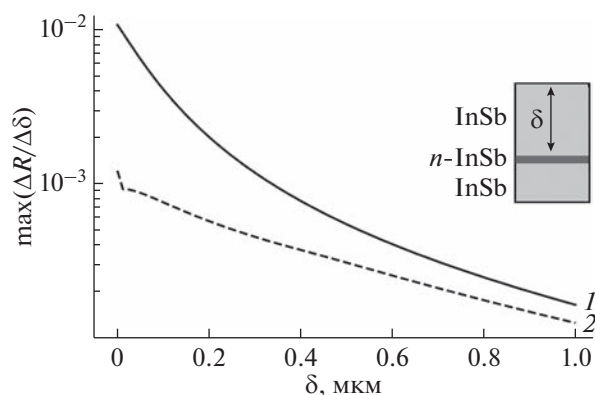


Рис. 4. Чувствительность метода ППР (1) и рефлектометрии (2) по глубине при $\omega = 63 \text{ см}^{-1}$.

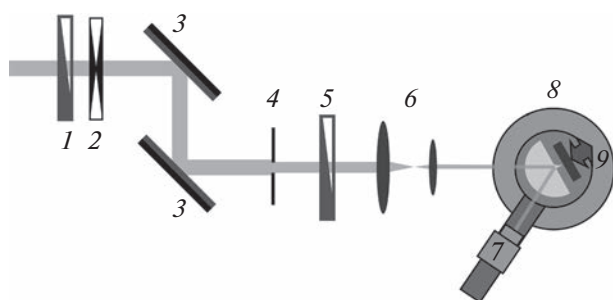


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для наблюдения ППР в ТГц-диапазоне: 1 – фильтр; 2 – оптомеханический модулятор; 3 – зеркала; 4 – диафрагма; 5 – поляризатор; 6 – телескопическая система; 7 – приемник; 8 – гониометр; 9 – транслятор.

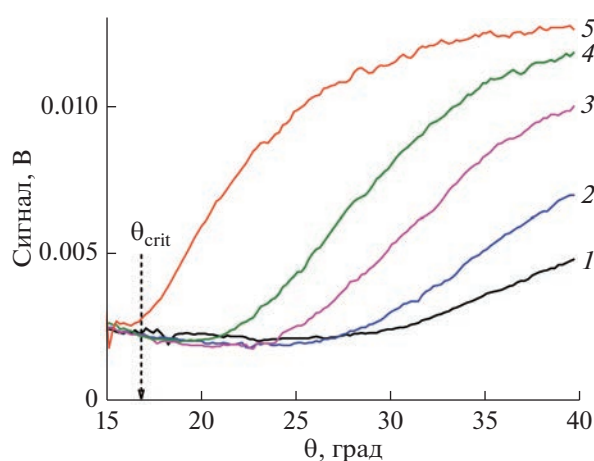


Рис. 6. Зависимость интенсивности отраженного p -поляризованного излучения с длиной волны $\lambda = 141 \text{ мкм}$ от угла падения θ , измеренная для структуры “кремниевая призма – воздушный зазор величиной d – поверхность пластины InSb” при величине d : 70 (1); 100 (2); 120 (3); 130 (4); 170 мкм (5).

Был проведен ряд угловых сканирований при различных фиксированных расстояниях от основания призмы до подложки и зафиксирован минимум отражения при углах, превышающих критический угол призмы $\theta_{\text{crit}} = 17^\circ$ (рис. 6), что свидетельствует о возбуждении плазмон-поляритонов на поверхности антимида индия.

ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные на рис. 6 экспериментальные результаты качественно демонстрируют поведение резонансной кривой при изменении величины воздушного зазора, которое соответствует ожидаемому. Наблюдается минимум отражения за критическим углом, что интерпретируется как ППР. Однако при измерениях был использован недостаточно достоверный способ определения величины воздушного зазора: за $d = 0 \text{ мкм}$ принимали значение при визуальной фиксации контакта поверхности призмы с подложкой, что могло привести к ошибке задания абсолютного значения зазора в несколько десятков микрон. По этой причине не представляется возможным из имеющихся экспериментальных данных восстановить оптические константы для антимида индия. К тому же, для схемы с цилиндрической призмой становится крайне важным иметь тонкий пучок излучения по отношению к размерам призмы, чтобы исключить эффекты самофокусировки. Более удачным вариантом юстировки схемы является использование призм с плоскими гранями, например, прямоугольной призмы.

Тем не менее выполненные измерения подтверждают работоспособность собранной экспериментальной схемы и после устранения отмеченных недостатков позволяют определять оптические константы антимида индия и проводить другие измерения с помощью явления ППР. Можно утверждать, что схема Отто с терагерцевым лазерным излучением перспективна для изучения полупроводников, а также их гетероструктур. Метод ППР вследствие экспоненциального распределения энергии поля поверхностной электромагнитной волны более чувствителен к поверхностным свойствам, чем рефлектометрия. Разрабатываемый метод ТГц-плазмоники должен позволить измерять тонкие эпитаксиальные слои и различать тонкие гетероструктуры вблизи поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически и экспериментально показано, что в ТГц-диапазоне с использованием лазерного излучения возможно наблюдать поверхностный плазмонный резонанс на антимида индия с помощью схемы Отто. Предусмотренные в экспериментальной установке возможности проведения

сканирования как по углу, так и по величине воздушного зазора, а также возможность перестройки лазерного источника позволяют подстраивать параметры схемы Отто, чтобы эффективно возбуждать ППР на подложке InSb, в том числе легированной до высоких концентраций свободных носителей.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовано оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Новосибирский ЛСЭ» в ИЯФ СО РАН. Теоретический анализ выполнен при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках госзадания FFNS-2022-0009. В.В.К. признателен за поддержку от Проекта № FSSF-2023-0003.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soler M., Lechuga L.M. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. № 11. P. 111102.
<https://doi.org/10.1063/5.0042811>
2. Surface Plasmon Resonance Sensors. A Materials Guide to Design, Characterization, Optimization, and Usage, 2019.
3. Berini P., De Leon I. // Nature Photon. 2012. V. 6. № 1. P. 16.
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.285>
4. Ayata M., Fedoryshyn Y., Heni W., Baeuerle B., Josten A., Zahner M., Koch U., Salamin Y., Hoessbacher C., Haffner C., Elder D.L., Dalton L.R., Leuthold J. // Science. 2017. V. 358. № 6363. P. 630.
<https://doi.org/10.1126/science.aan5953>
5. Plasmonics and Super-Resolution Imaging. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2017. p. 482.
6. Carvalho W.O.F., Mejía-Salazar J.R. // Sensors (Basel). 2020. V. 20. № 9. P. 2488.
<https://doi.org/10.3390/s20092488>
7. Shrivastav A.M., Cvelbar U., Abdulhalim I. // Commun. Biol. 2021. V. 4. № 1. P. 70.
<https://doi.org/10.1038/s42003-020-01615-8>
8. Balbinot S., Srivastav A.M., Vidic J., Abdulhalim I., Manzano M. // Trends Food Sci. Technol. 2021. V. 111. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.057>
9. Phan Q.-H., Phan Q.-H., Lai Y.-R., Xiao W.-Z., Pham T.-T.-H., Lien C.-H., Lien C.-H. // Opt. Express. 2020. V. 28. № 17. P. 24889.
<https://doi.org/10.1364/OE.400721>
10. Chen X., Lindley-Hatcher H., Stantchev R.I., Wang J., Li K., Hernandez Serrano A., Taylor Z.D., Castro-Camus E., Pickwell-MacPherson E. // Chem. Phys. Rev. 2022. V. 3. № 1. P. 011311.
<https://doi.org/10.1063/5.0068979>
11. Banerjee A., Chakraborty B., Inokawa H., Nath Roy J. Terahertz Biomedical and Healthcare Technologies: Materials to Devices. Elsevier, 2020.
12. Krotkus A. // J. Phys. D. 2010. V. 43. № 27. P. 273001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/27/273001>
13. Ranjana J.S. Investigations on InSb Plasmonic Devices for Sensor Applications at Terahertz Frequencies. PhD Thesis. National Institute of Technology Karnataka, Surathkal, 2017.
14. Barchiesi D. // New Perspectives in Biosensors Technology and Applications. / Ed. Serra P.A. 2011. Ch. 5. P. 105.
<https://doi.org/10.5772/16657>
15. Kameshkov O., Gerasimov V., Knyazev B. // Sensors. 2021. V. 22. № 1. P. 172.
<https://doi.org/10.3390/s22010172>
16. Gerasimov V.V., Knyazev B.A., Kotelnikov I.A., Nikitin A.K., Cherkassky V.S., Kulipanov G.N., Zhizhin G.N. // J. Opt. Soc. Am. B. 2013. V. 30. № 8. P. 2182.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.30.002182>
17. Chochol J., Postava K., Čada M., Vanwolleghem M., Mičica M., Halagačka L., Lampin J.-F., Pištora J. // J. Eur. Opt. Soc.-Rapid Publ. 2017. V. 13. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.1186/s41476-017-0044-x>
18. Levinshtein M., Rumyantsev S., Shur M. Handbook Series on Semiconductor Parameters. Si, Ge, C (Diamond), GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb. World Scientific, 2000. 218 p.
19. Агранович В.М., Миллс Д.Л. Поверхностные поляритоны: электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред. М.: Наука, 1985. 525 с.
20. Raether H. // Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings, 1988.
<https://doi.org/10.1007/BFb0048319>
21. Barchiesi D., Otto A. // Riv. del Nuovo Cim. 2013. V. 36. № 5. P. 173.
<https://doi.org/10.1393/ncr/i2013-10088-9>
22. Shibayama J., Mitsutake K., Yamauchi J., Nakano H. // Microwave Opt. Technol. Lett. 2021. V. 63. № 1. P. 103.
<https://doi.org/10.1002/mop.32581>
23. Nazarov M.M., Bezus E.A., Shkurinov A.P. // Laser Phys. 2013. V. 23. № 5. P. 056008.
24. Hilal M., Rashid B., Khan S.H., Khan A. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 184. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.09.009>
25. Комков О.С., Фирсов Д.Д., Львова Т.В., Седова И.В., Семенов А.Н., Соловьев В.А., Иванов С.В. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 12. С. 2307.
26. Nikitin A.K., Gerasimov V.V., Knyazev B.A., Lien N.T.H., Trang T.T. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1636. P. 012036.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1636/1/012036>
27. Khasanov I.Sh., Zylova L.A., Nikitin A.K., Knyazev B.A., Gerasimov V.V., Trang T.T. Terahertz Surface Plasmon Resonance Microscopy Based on Ghost Imaging with Pseudo-Thermal Speckle Light. 2020 45th Int. Conf. on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), Buffalo, NY, USA, 2020. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz46771.2020.9370795>
28. Chochol J., Mičica M., Postava K., Vanwolleghem M., Lampin J.-F., Čada M., Pištora J. Demonstration of Magnetoplasmon Polariton at InSb/Dielectric Interface. 2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), Nagoya, Japan, 2018. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2018.8510484>
29. Hirori H., Nagai M., Tanaka K. // Opt. Express. 2005. V. 13. № 26. P. 10801.
<https://doi.org/10.1364/OPEX.13.010801>
30. Nazarov M.M., Shkurinov A.P., Garef F., Coutaz J.-L. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. 2015. V. 5. № 4.

- P. 680.
<https://doi.org/10.1109/TTHZ.2015.2443562>
31. Postava K., Chochol J., Mičica M., Vanwolleghem M., Kolejak P., Halagačka L., Cada M., Pištora J., Lampin J.-F. // *Proc. SPIE*. 2016. V. 10142. P. 1014207.
<https://doi.org/10.1117/12.2264550>
 32. Howells S.C., Schlie L.A. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. № 4. P. 550.
<https://doi.org/10.1063/1.117783>
 33. Chochol J., Postava K., Čada M., Vanwolleghem M., Halagačka L., Lampin J.-F., Pištora J. // *AIP Adv.* 2016. V. 6. № 11. P. 115021.
<https://doi.org/10.1063/1.4968178>
 34. Palik E. *Handbook of Optical Constants of Solids* [Vols. 1–4 combined]. AP, 1998.
 35. Wang Q., Tang Q., Zhang D., Wang Z., Huang Y. // *Superlattices and Microstructures*. 2014. V. 75. P. 955.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.09.015>
 36. Tao J., Hu B., He X.Y., Wang Q.J. // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2013. V. 12. № 6. P. 1191.
<https://doi.org/10.1109/TNANO.2013.2285127>
 37. Isaac T.H., Gómez Rivas J., Sambles J.R., Barnes W.L., Hendry E. // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. № 11. P. 113411.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.113411>
 38. Gu P., Tani M., Kono S., Sakai K., Zhang X.-C. // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 9. P. 5533.
<https://doi.org/10.1063/1.1465507>
 39. Litwin-Staszewska E., Szymańska W., Piotrkowski R. // *Phys. Stat. Sol. B*. 1981. V. 106. № 2. P. 551.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221060217>
 40. Chochol J., Postava K., Čada M., Pištora J. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 13117.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-13394-0>
 41. Львова Т.В., Дунаевский М.С., Лебедев М.В., Шахмин А.Л., Седова И.В., Иванов С.В. // *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47. Вып. 5. С. 710.
 42. Cunningham R.W., Gruber J.B. // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. № 4. P. 1804.
<https://doi.org/10.1063/1.1659107>
 43. Putley E.H. // *Appl. Opt.* 1965. V. 4. № 6. P. 649.
<https://doi.org/10.1364/AO.4.000649>
 44. Fan F., Chen S., Chang S.-J. // *IEEE J. Selected Topics Quantum Electronics*. 2017. V. 23. № 4.
<https://doi.org/10.1109/JSTQE.2016.2537259>
 45. Byszewski P., Kołodziejczak J., Zukotyński S. // *Phys. Stat. Sol. B*. 1963. V. 3. № 10. P. 1880.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19630031014>
 46. Byrnes S.J. // *arXiv:1603.02720 [physics]*. 2020
 47. Anisimov A.V., Khasanov I.Sh. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2091. № 1. P. 012067.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2091/1/012067>
 48. Gerasimov V.V. // *J. Opt. Technol.* 2010. V. 77. № 8. P. 465.
<https://doi.org/10.1364/JOT.77.000465>
 49. Gerasimov V.V., Zhizhin G.N., Knyazev B.A., Kotelnikov I.A., Mitina N.A., Nikitin A.K. // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2013. V. 77. № 9. P. 1167.
<https://doi.org/10.3103/S1062873813090141>
 50. Knyazev B.A. // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2299. № 1. P. 030001.
<https://doi.org/10.1063/5.0030349>

Observation of Surface Plasmon Resonance in Monochromatic Terahertz Radiation on Indium Antimonide

I. Sh. Khasanov^{1, *}, V. V. Gerasimov^{2, 3, **}, O. E. Kameshkov^{2, 3}, A. K. Nikitin¹, V. V. Kassandrov⁴

¹Scientific and Technological Centre of Unique Instrumentation RAS, Moscow, 117342 Russia

²Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

³Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

⁴Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba, Moscow, 117198 Russia

*e-mail: khasanov@ntcup.ru

**e-mail: v.v.gerasimov3@gmail.com

Currently, the terahertz frequency range, which is on the border of the microwave and optical ranges, is being intensively mastered. One of the widely used materials in terahertz optics is indium antimonide (InSb), the plasma frequency ω_p of which depends on the degree of doping, temperature, and surface illumination. The possibility of generating surface plasmon polaritons, a type of surface electromagnetic waves, on the surface of an InSb sample using the attenuated total reflectance method (ATR) (Otto scheme) is discussed. Using the scattering matrix formalism, the conditions for the highest efficiency of excitation of surface plasmon polaritons are established. If terahertz radiation with a frequency slightly less than ω_p is used for this, the propagation length of such plasmons and the depth of their field penetration into the environment (air) are comparable to the radiation wavelength. It is possible to achieve surface plasmon resonance in the form of a sharp decrease in the intensity of monochromatic radiation reflected from the base of the ATR prism with a change in the angle of incidence and the size of the air gap. Test experiments were performed to observe surface plasmon resonance on an InSb wafer using a high-resistance silicon prism and monochromatic radiation ($\lambda = 141 \mu\text{m}$) from the Novosibirsk free electron laser. The dependence of the resonant dip on the size of the air gap separating the prism from the sample surface is studied, and its optimal (in the case of resonance) value is established for semiconductors with a plasma frequency in the terahertz range.

Keywords: terahertz radiation, surface plasmon polaritons, indium antimonide, surface electromagnetic waves, surface plasmon resonance, attenuated total reflectance method, free electron laser.

УДК 539.23:544.23

ИЗМЕНЕНИЕ ЧАСТОТЫ ПОЛЯ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК КАК МЕТОД ИХ СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ

© 2023 г. А. И. Попов^{a, b, *}, А. Д. Баринов^{a, b, **}, В. М. Емец^a,
М. Ю. Пресняков^c, Т. С. Чуканова^a

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

^bИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: popovai2009@gmail.com

**e-mail: barinovad@mpei.ru

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 25.02.2023 г.

Принята к публикации 25.02.2023 г.

Исследовано влияние частоты электрического поля в диапазоне от 0.1 до 2.0 МГц при плазмохимическом осаждении алмазоподобных кремний-углеродных пленок на их химический состав, структуру и электрофизические свойства. Показано, что пленки, получаемые во всем исследованном диапазоне частот, имеют аморфную структуру с постоянным, в пределах точности измерений, химическим составом. Вместе с тем морфология поверхности пленок и их электрофизические свойства существенным образом зависят от частоты электрического поля при плазмохимическом осаждении. Это позволяет использовать изменение частоты поля при изготовлении пленок в качестве метода управления их свойствами. Определен диапазон частот, обеспечивающий наиболее эффективную модификацию электрофизических свойств.

Ключевые слова: кремний-углеродные пленки, модификация свойств, частота, структура, состав, морфология, электропроводность.

DOI: 10.31857/S1028096023100175, **EDN:** GVECJN

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные алмазоподобные кремний-углеродные пленки изготавливают методом высокочастотного плазмохимического осаждения кремнийорганических соединений [1, 2]. Благодаря наличию в них атомов углерода, кремния, кислорода и водорода значительно возрастает стабильность аморфного состояния этих материалов по сравнению с алмазоподобными углеродными пленками [3]. Этот факт, с одной стороны, обеспечивает повышенную термостабильность аморфных кремний-углеродных пленок [4], а с другой стороны, допускает введение в них значительного количества примесных атомов (например, металлов более 30 ат. % [5]) без нарушения аморфного состояния. Это открывает возможность управления механическими [6, 7], электрофизическими [8, 9] и другими свойствами аморфных кремний-углеродных пленок. Наиболее эффективного управления электрофизическими свойствами можно достичь при введении в пленки карбидообразующих переходных металлов: тантала, вольфрама,

молибдена и других [7–9]. Вводимый металл взаимодействует с атомами углерода, содержащимися в пленке, формируя нанокристаллы карбида металла размером единиц нанометров и создавая нанокompозитную систему, состоящую из диэлектрической кремний-углеродной матрицы и проводящих нанокристаллов, концентрация которых определяется количеством введенного металла [4]. Электропроводность материала изменяется на шесть–восемь порядков величины [9].

Однако введение примесей, или химическая модификация, является не единственным методом управления свойствами нанопорядоченных систем в целом и алмазоподобных кремний-углеродных пленок в частности. Не менее эффективный метод — структурная модификация, т.е. управление свойствами путем изменения структуры материала в процессе или по окончании его изготовления [10, 11]. Для изменения структуры в процессе изготовления материала либо модифицируют технологические режимы изготовления пленок (например, изменяют напряжение сме-

щения на держателе подложки), либо воздействуют дополнительными факторами (например, бомбардировкой поверхности растущей пленки ионами инертного газа) [12]. Для изменения структуры пленок, кроме того, используют различные исходные прекурсоры [13], воздействуют на изготовленную пленку лазерным излучением [14].

Как указано выше, исследуемые алмазоподобные кремний-углеродные пленки изготавливают методом высокочастотного плазмохимического разложения кремнийорганического прекурсора (как правило, при частоте 1.76 МГц). Однако достаточно очевидно, что частота электрического поля в данном методе может оказывать существенное влияние на структуру и свойства получаемых пленок, поскольку она определяет параметры электронной и ионной подсистем плазмы, величину отрицательного самосмещения держателя подложки.

Вместе с тем необходимо отметить, что исследований влияния этого фактора на свойства пленок весьма мало. В [15, 16] изучали пленки гидрогенизированного аморфного кремния и пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, изготовленные методом низкочастотного плазмохимического осаждения (при частоте 55 кГц). В [17] пленки SiO_x получали методом газофазного осаждения при частотах в единицы килогерц, а в [18] тем же методом при частоте 50 Гц были изготовлены пленки SiN_x . Во всех случаях было обнаружено существенное влияние частоты аксиального электрического поля в методе плазмохимического разложения на свойства получаемых пленок. В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию влияния частоты электрического поля при плазмохимическом осаждении алмазоподобных кремний-углеродных пленок на их структуру и свойства.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кремний-углеродные пленки изготавливали плазмохимическим разложением полифенилметилсилоксана $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Для изготовления пленок использовали установку, описанную в [12], которая была модернизирована для обеспечения возможности плазмохимического осаждения при различных частотах аксиального электрического поля. В результате модернизации установка обеспечивала возможность изменения частоты поля от 0.1 до 2.5 МГц при напряжении смещения на держателе подложки от 100 до 2000 В. При напряжениях смещения менее 100 В наблюдалась неудовлетворительная адгезия пленок к подложке. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний, ситалл и стекло. Толщина пленок составляла от 0.5 до 2.0 мкм. Для проведения электрофи-

зических измерений на поверхность подложек и пленок напыляли металлические электроды.

Исследования структуры, фазового и химического составов пленок осуществляли в растровом электронном микроскопе Vega II SBV с энергодисперсионным детектором Inca x-Act и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Titan 80-300. Морфологию поверхности пленок исследовали в атомно-силовом микроскопе (АСМ) NteGRA Prima в полуконтактном режиме. Обработку АСМ-изображений осуществляли с помощью программы Gwyddion [19]. Для определения толщины пленки использовали профилометр М 130. Электрофизические свойства измеряли с помощью автоматизированной системы электрофизических исследований ASEC-03 E в диапазоне напряжений, соответствующих участку омической проводимости.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ

Кремний-углеродные пленки, изготовленные плазмохимическим разложением полифенилметилсилоксана при различных частотах электрического поля в диапазоне от 100 кГц до 1.9 МГц, имели аморфную структуру без каких-либо кристаллических включений. Типичное ПЭМ-изображение высокого разрешения и электронограмма в виде размытых диффузных гало приведены на рис. 1. Результаты исследования химического состава пленок, изготовленных при разных частотах электрического поля, представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, во всех исследованных пленках содержание атомов углерода составляет 72–75 ат. %, кремния 13–14 ат. %, кислорода 12–13 ат. %, соотношение между содержанием атомов углерода и кислорода 5.3–5.7 и в пределах погрешности измерений не зависит от частоты поля при изготовлении пленок.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом АСМ. Следуя [20], для характеристики

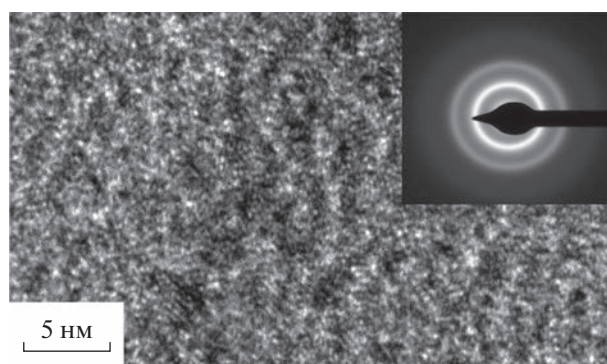


Рис. 1. ПЭМ-изображение и электронограмма (на вставке) кремний-углеродной пленки.

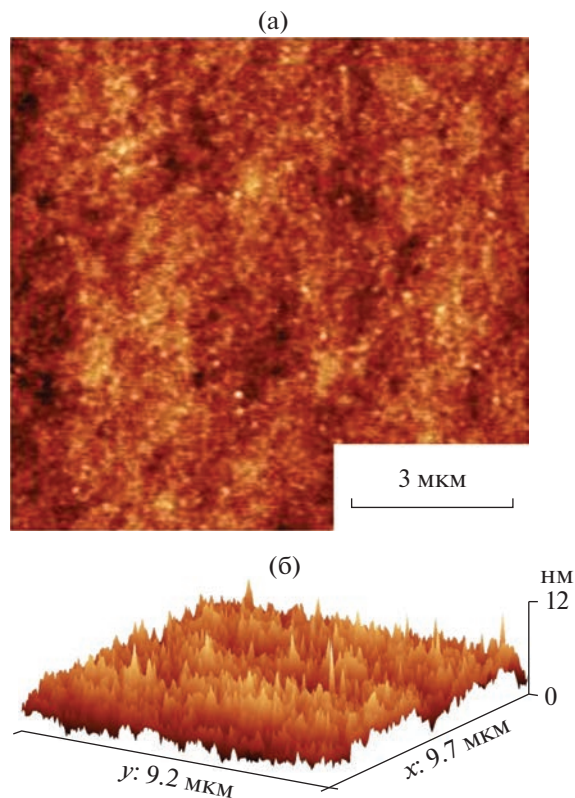


Рис. 2. Двух- (а) и трехмерное (б) АСМ-изображения поверхности кремний-углеродной пленки, осажденной при частоте электрического поля 0.1 МГц.

рельефа поверхности в нанометровом диапазоне использовали параметр волнистость поверхности. Типичные двух- и трехмерное изображения поверхности кремний-углеродных пленок показаны на рис. 2, а на рис. 3 приведена зависимость волнистости поверхности от частоты электрического поля при осаждении пленок. Значения волнистости определяли, как среднее из пяти измерений для каждого образца. Как видно из рисунка, при увеличении частоты поля от 100 до 800 кГц волнистость поверхности пленок уменьшается более чем на 30%, а при дальнейшем увеличении частота стабилизируется на значениях около 0.4 нм.

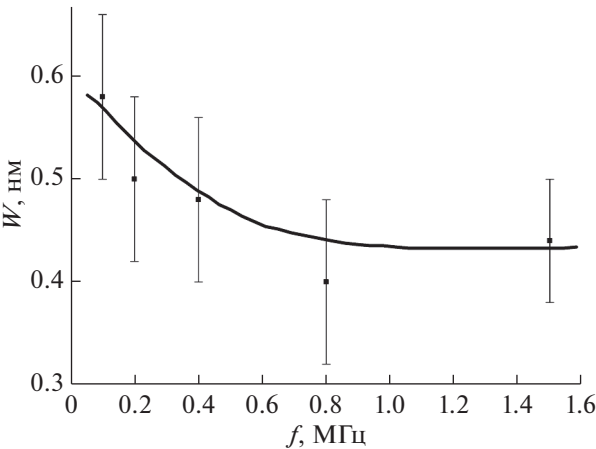


Рис. 3. Зависимость волнистости поверхности пленок W от частоты электрического поля f при их осаждении.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Механизм электропроводности в некристаллических материалах, как правило, оценивается по характеру частотной зависимости электропроводности. При переносе носителей по нелокализованным состояниям в разрешенных зонах электропроводность в широком диапазоне не зависит от частоты. В противоположность этому наличие частотной зависимости проводимости с наклоном около единицы свидетельствует о прыжковом характере проводимости по локализованным состояниям в хвостах разрешенных зон [21]. Именно такой вид частотной зависимости электропроводности начиная с частот единицы—десятки герц наблюдается в алмазоподобных кремний-углеродных пленках, изготовленных методом высокочастотного (1.76 МГц) плазмохимического разложения (например, [3]). В настоящей работе такой же вид частотной зависимости электропроводности наблюдался для пленок, изготовленных при частотах поля более 1 МГц. Однако в случае пленок, изготовленных при частоте плазмохимического разложения от 200 до 800 кГц, электропроводность не зависела от частоты измерений вплоть до частот 10^4 — 10^5 Гц, что свидетельствует об изменении механизма проводимости.

Таблица 1. Содержание химических элементов в пленках, изготовленных при разных частотах электрического поля

Частота поля, МГц	Содержание элементов, ат. %			Отношение C/Si
	C	Si	O	
0.4	72.6 ± 1.0	13.7 ± 0.8	13.7 ± 0.7	5.3 ± 0.3
0.7	73.2 ± 1.8	12.8 ± 0.7	14.0 ± 1.6	5.7 ± 0.2
1.0	72.4 ± 1.5	13.2 ± 0.8	14.4 ± 1.3	5.5 ± 0.2
1.3	74.5 ± 2.4	14.0 ± 1.6	11.4 ± 1.4	5.3 ± 0.4
1.5	74.3 ± 1.7	13.3 ± 0.6	12.4 ± 1.8	5.6 ± 0.2

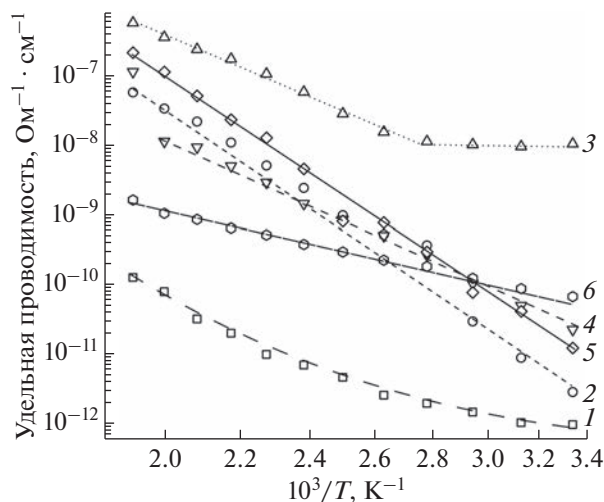


Рис. 4. Зависимости от обратной температуры электропроводности пленок, изготовленных при частоте электрического поля: 0.1 (1); 0.2 (2); 0.4 (3); 0.8 (4); 1 (5); 1.9 МГц (6).

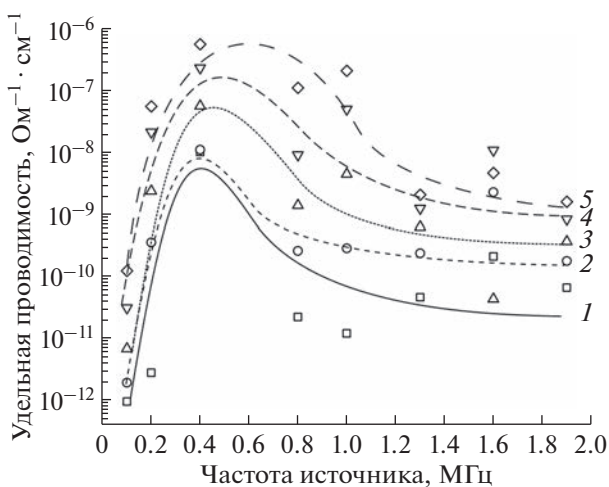


Рис. 5. Зависимости электропроводности пленок от частоты поля при их изготовлении, температура измерения: 300 (1); 360 (2); 420 (3); 480 (4); 520 К (5).

Таблица 2. Зависимость энергии активации электропроводности кремний-углеродных пленок от частоты поля при их осаждении

Частота, МГц	0.1	0.2	0.4	0.8	1.3	1.6	1.9
ΔE , эВ	0.98	1.21	0.88	0.80	0.43	0.50	0.39

Температурные зависимости электропроводности пленок, изготовленных при разных частотах аксиального электрического поля, представлены на рис. 4. Из рисунка виден активационный характер электропроводности, ее зависимость от частоты поля при осаждении пленок носит немо-

нотонный характер: в диапазоне частот поля при осаждении пленок от 100 до 400 кГц их электропроводность возрастает на четыре порядка величины, а при дальнейшем увеличении этого параметра она уменьшается примерно на два порядка (рис. 5). Энергия активации проводимости уменьшается от значений 1.0–1.2 эВ при частотах изготовления пленок 100–200 кГц до 0.4–0.5 эВ при частотах более 1 МГц, т.е. в два–три раза (табл. 2). Это свидетельствует о существенном изменении плотности локализованных состояний в запрещенной зоне материала, в результате которого уровень Ферми сдвигается от середины к краю запрещенной зоны. Учитывая изменения в частотных зависимостях электропроводности, описанных выше, можно предположить, что в пленках, осажденных плазмохимическим разложением прекурсора при частотах поля менее 0.5 МГц, преобладает перенос носителей заряда по протяженным (нелокализованным) состояниям (в отличие от традиционной для этого класса материала прыжковой проводимости по хвостам локализованных состояний).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение частоты электрического поля при изготовлении алмазоподобных кремний-углеродных пленок методом плазмохимического разложения прекурсора в диапазоне частот от 100 кГц до 2 МГц не изменяет аморфного состояния пленок, а также практически не влияет на их химический состав. Вместе с тем снижение частоты поля от стандартной величины 1.76 МГц до частот ниже 500 кГц вызывает существенные изменения электрофизических свойств получаемых пленок — при этих частотах изменяется морфология их поверхности. Изменение частоты поля при изготовлении пленок от 100 до 400 кГц вызывает изменение абсолютных величин электропроводности на четыре порядка величины и изменение механизма электропереноса по сравнению с пленками, полученными при высоких частотах. Это позволяет использовать изменение частоты электрического поля при плазмохимическом осаждении пленок в качестве метода управления их свойствами. Наиболее эффективное управление свойствами обеспечивается при изготовлении пленок в диапазоне частот от 100 до 500 кГц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда № 22-29-00864 (<https://rscf.ru/project/22-29-00864/>).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meskinis S., Tamuleciene A. // Mater. Sci. (Medžiagotyra). 2011. V. 17. № 4. P. 358.
<https://doi.org/10.5755/j01.ms.17.4.770>
2. Шупегин М.Л. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 2. С. 28.
3. Popov A. Disordered Semiconductors: Physics and Applications (2nd Edition). Pan Stanford Publishing, 2018. 330 p.
<https://doi.org/10.1201/b22346>
4. Пресняков М.Ю., Попов А.И., Усольцева Д.С., Шупегин М.Л., Васильев А.Л. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 7–8. С. 59.
<https://doi.org/10.1134/S1995078014050139>
5. Vencatraman C., Goel A., Lei R., Kester D., Outten C. // Thin Solid Films. 1997. V. 308–309. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00384-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00384-2)
6. Pimenov S.M., Zavedeev E.V., Arutyunyan N.R., Zilova O.S., Barinov A.D., Presniakov M.Yu., Shupegin M.L. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 402. P. 126300.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126300>
7. Баринов А.Д., Попов А.И., Пресняков М.Ю. // Неорг. материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 706.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517070019>
8. Попов А.И., Афанасьев В.П., Баринов А.Д., Бодиско Ю.Н., Грязев А.С., Мирошникова И.Н., Пресняков М.Ю., Шупегин М.Л. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 9. С. 49.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819090129>
9. Попов А.И., Баринов А.Д., Емец В.М., Кастро Арта Р.А., Колобов А.В., Кононов А.А., Овчаров А.В., Чуканова Т.С. // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 11. С. 1844.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51586.132>
10. Barinov A.D., Popov A.I., Makarov A.A. // Proc. Eur. Modeling and Simulation Symposium, 2019. ISBN 978-88-85741-25-6; Affenzeller, Bruzzone, Longo and Pereira Eds. P. 42.
11. Yang W.J., Choa Y.-H., Sekino T. // Mater. Lett. 2003. V. 57. № 21. P. 3305
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00053-3)
12. Попов А.И., Баринов А.Д., Емец В.М., Чуканова Т.С., Шупегин М.Л. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 10. С. 1612.
<https://doi.org/10.1134/S1063783420100261>
13. Баринов А.Д., Гуринович Т.Д., Попов А.И., Чуканова Т.С., Шапелкина М.А., Шупегин М.Л. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 844.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520080026>
14. Zavedeev E.V., Zilova O.S., Barinov A.D. // Diamond Related Mater. 2017. V. 74. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.02.003>
15. Будагян Б.Г., Шерченков А.А., Бердников А.Е., Черномордик В.Д. // Микроэлектроника. 2000. Т. 29. Вып. 6. С. 442.
16. Шерченков А.А. // Материалы электронной техники. 2003. Т. 1. С. 48.
17. Yamaguchi T., Sakamoto N., Tagashira H. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 554.
<https://doi.org/10.1063/1.366722>
18. Shimoizuma M., Kitamori K., Ohno H., Hasegawa H., Tagashira H.J. // Electron. Mater. 1985. V. 14. P. 573.
19. Одномерные параметры шероховатости [Электронный ресурс] / Руководство пользователя Gwyddion. Режим доступа: <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/roughness-iso.html>.
20. Лакеев С.Г., Мисуркин П.И., Поляков Ю.С., Тимашев С.Ф. и др. // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология, учебный процесс): сб. науч. тр. М.: МЭИ, 2011. С. 5.
21. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 658 с.

Field Frequency Variation during Plasma-Chemical Deposition of Silicon-Carbon Films as a Method for Their Structural Modification

A. I. Popov^{1, 2, *}, A. D. Barinov^{1, 2, **}, V. M. Yemets¹, M. Yu. Presnyakov³, T. S. Chukanova¹

¹National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250 Russia

²Institute of Nanotechnology of Microelectronics RAS, Moscow, 119991 Russia

³National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

*e-mail: popovai2009@gmail.com

**e-mail: barinovad@mpei.ru

The influence of the electric field frequency in the range from 0.1 to 2.0 MHz during plasma-chemical deposition of diamond-like silicon-carbon films on their chemical composition, structure, and electrical properties has been studied. It is shown that the films obtained in the entire studied frequency range have an amorphous structure with a constant, within the measurement precision, chemical composition. At the same time, the morphology of the surface of the films and their electrophysical properties significantly depend on the frequency of the electric field during plasma-chemical deposition. This makes it possible to use the change in the field frequency in the preparation of films as a method of controlling their properties. The frequency range providing the most effective modification of electrophysical properties is determined.

Keywords: silicon-carbon films, modification of properties, frequency, structure, composition, morphology, electrical conductivity.

УДК 548.526

ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ ОТ ОКИСЛЕНИЯ

© 2023 г. И. Б. Гнесин^а, *, Д. В. Прохоров^а, Н. И. Гнесина^а, А. Н. Некрасов^б, Б. А. Гнесин^а,
В. И. Внуков^а, М. И. Карпов^а, И. С. Желтякова^а, Т. С. Строганова^а

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

^бИнститут экспериментальной минералогии РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 24.02.2023 г.

После доработки 30.04.2023 г.

Принята к публикации 30.04.2023 г.

Работа посвящена экспериментальному исследованию возможностей нанесения на сплав на основе циркония (Э110) защитного силицидного покрытия методом атмосферного плазменного напыления. Покрытия на основе двойной эвтектики $\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{MoSi}_2$ наносили на поверхность листов сплава Э110. Исследованы особенности структуры и фазового состава покрытий после нанесения, их эволюция в результате изотермических отжигов при температуре 1300°C. Установлено, что при быстром охлаждении частиц силицидов в процессе нанесения покрытия формируются неравновесные фазы. В результате отжига фазовый состав изменяется на соответствующий диаграмме состояния. Исследована кинетика диффузионного взаимодействия покрытия и материала-основы. Впервые продемонстрирована возможность успешной защиты сплава циркония от окисления при 1100°C на воздухе с помощью всестороннего нанесения покрытия из силицидов молибдена. Минимальный радиус кривизны поверхности защищаемых образцов составил около 1 мм.

Ключевые слова: защитные покрытия, силициды молибдена, защита от окисления, термогравиметрия, цирконий, пароциркониевая реакция, толерантное топливо, фазовый состав, микроструктура, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023100059, EDN: VZYAMM

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе циркония широко применяются в ядерной технике для изготовления деталей тепловыделяющих сборок, в том числе оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) [1]. Легирование оловом, ниобием позволяет добиться высоких эксплуатационных свойств этих сплавов, включая коррозионную стойкость при рабочих температурах и высокие прочностные свойства. Основным недостатком сплавов на основе циркония при применении в активной зоне ядерных энергетических установок является их низкая коррозионная стойкость при взаимодействии с водяным паром. Подобные условия могут возникать в установке в случае аварий, связанных с потерей целостности активной зоны либо трубопроводов первого контура охлаждения. Пароциркониевая реакция, возникающая в этих условиях, приводит к выделению взрывоопасного газообразного водорода и вызывает значительное дополнительное тепловыделение, что может приводить к катастрофическим последствиям [2, 3].

Способы предотвращения подобных сценариев разрабатывают в том числе в рамках концепции устойчивого к авариям топлива (accident tolerant fuel – ATF) [4]. Одним из направлений работы в рамках этой концепции является разработка жаростойких покрытий оболочек твэла. Работы в этом направлении связаны с разработкой покрытий из FeCrAl [5–7], МАХ-фаз [8–10], силицидов циркония [11]. Наиболее активно исследуют покрытия из хрома [12–17]. Число работ по исследованию ATF-покрытий из хрома неизменно растет в последние годы. Их основные достоинства – относительная простота нанесения, хорошая устойчивость при штатных режимах работы ядерных энергетических установок, а также повышение уровня сопротивления оболочек твэла высокотемпературной коррозии. Основным недостатком таких покрытий является относительно низкая диффузионная устойчивость при температурах выше 1000–1100°C [18, 19], приводящая к резкому падению защитных свойств из-за растворения покрытия в материале-основе. В связи с этим, несмотря на существенный прогресс в раз-

работке АТФ-покрытий из хрома, вопрос поиска других материалов-кандидатов для защиты сплавов циркония остается актуальным.

Полученные авторами [20, 21] данные о жаростойкости силицидов молибдена в условиях окисления в паровоздушной смеси говорят о перспективности этих соединений в качестве материалов для защиты оболочек твэла от парациркониевой реакции. Ранее [22, 23] были получены данные о высокой диффузионной устойчивости силицидов молибдена в контакте со сплавом Э110 на основе циркония ($Zr + 1 \text{ мас. \% Nb}$). Однако вопросы непосредственного формирования силицидных покрытий на сплавах циркония остаются на сегодняшний день слабо проработанными. Известны различные способы формирования покрытий из силицидов молибдена: лазерное наплавление [24, 25], магнетронное напыление [26], плазменное напыление [27–29], шликерные покрытия [30], химико-термическая обработка [31]. Из всех перечисленных методов широко распространена химико-термическая обработка. Однако для нанесения покрытий на оболочки твэла этот метод не является оптимальным, так как сопряжен с длительными выдержками и значительной степенью диффузионного взаимодействия покрытия и материала-основы, что в данном случае практически неприемлемо. Шликерное нанесение силицидных покрытий, требующее оплавления покрытия, также неприменимо для сплавов циркония из-за превышения температуры плавления силицидов молибдена над температурой плавления сплавов циркония. Магнетронное нанесение силицидных покрытий возможно, однако это весьма сложный процесс, приводящий к формированию столбчатой структуры, не всегда оптимальной для защитных свойств покрытия. Отдельной проблемой является получение пригодной для распыления плотной мишени из силицидов. Один из перспективных способов нанесения силицидных покрытий, позволяющих оказывать минимальное воздействие на подложку в процессе нанесения, а также получать покрытия различной толщины из столь тугоплавких фаз как силициды молибдена, — это плазменное напыление. В литературе практически не встречаются данные о формировании этим методом покрытий из силицидов молибдена на сплавах циркония. При учете высокой жаростойкости силицидов в паровоздушной среде, а также их высокой диффузионной устойчивости в контакте со сплавами циркония получение экспериментальных данных о возможности нанесения покрытий из силицидов молибдена на сплавы циркония представляет значительный интерес. Получению этих данных и посвящена настоящая работа.

МЕТОДИКА

Образцы покрытий для исследований были получены путем нанесения порошков силицидов

на поверхность листа из сплава Э110 на основе циркония ($Zr + 1 \text{ мас. \% Nb}$). В качестве напыляемого материала в работе использовали сплав системы $Mo-Si$ со средним содержанием кремния 55 ат. %, что соответствует области существования двойной эвтектики $Mo_5Si_3 + MoSi_2$. Порошок силицидов был синтезирован в ИФТТ РАН из порошков молибдена (марка ПМ99.95 производства АО “ПОЛЕМА”) и кремния (марка 99.8 с чистотой 99.8 мас. % производства ООО “Платина”). Тщательно перемешанные порошки исходных компонентов подвергали высокотемпературному отжигу в атмосфере аргона, затем синтезированные силициды размалывали и просеивали с помощью сит с просветом ячеей 80, 63 и 32 мкм. Для нанесения брали порошок с размером основной фракции в интервале 32–63 мкм.

В качестве подложки для покрытий использовали лист сплава Э110 толщиной 2 мм, изготовленный АО “Чепецкий механический завод”, химический состав материала соответствовал ТУ 95 166-98. Образцы для нанесения покрытий в виде прямоугольных параллелепипедов вырезали из листа с помощью электроэрозионной резки, размеры образцов составляли $(10-15) \times 25 \times 2$ мм. Края образцов подвергали абразивной обработке для скругления острых граней, радиус закруглений составлял ~ 1 мм.

Покрытия наносили с помощью установки УМРН-50 производства ООО “Плазмацентр” (г. Санкт-Петербург). Мощность установки 2 кВт, ток дуги при нанесении составлял 35–45 А, в качестве транспортного и плазмообразующего газа использовали аргон высокой чистоты. Покрытия наносили на открытом воздухе, расстояние от плавмотрона до подложки составляло 40–50 мм. Основная масса экспериментов по подбору режима нанесения, а также исследованию структурно-фазового состояния покрытий была проведена на модельных покрытиях, нанесенных на подложку с одной стороны. На основании полученных при исследовании этих образцов данных были выбраны оптимальные режимы нанесения, которые затем применяли для получения всесторонне защищенных образцов, используемых в экспериментах по определению жаростойкости.

Для изучения структуры наносимых покрытий образцы после нанесения разрезали перпендикулярно плоскости покрытия и исследовали. Резку образцов осуществляли с помощью электроэрозионного станка. Шлифовку и полировку образцов проводили путем горячей запрессовки в эпоксидную смолу и абразивной обработки с последовательным уменьшением размера абразивных частиц. В качестве абразивов использовали бумагу SiC с зернистостью от P120 до P2500, а также алмазные порошки от ACM 10/7 до ACM 1/0.

Микроструктура полученных образцов была исследована с помощью растрового электронного микроскопа Tescan VEGA II XMU. Химический состав изучали методом рентгеноспектрального

микроанализа с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 450 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA X-sight.

Для исследования кинетики взаимодействия покрытия и подложки образцы подвергали отжигам в вакууме различной длительности при температуре 1300°C. Отжиги проводили в печи сопротивления с вольфрамовыми нагревателями и молибденовыми деталями тепловой зоны в вакууме при остаточном давлении менее 5×10^{-5} торр. Длительность отжигов составляла 3, 6 и 9 ч. Время выхода печи на температурный режим около 12–15 мин, его не учитывали в общем времени выдерживания. Кинетику диффузионного взаимодействия анализировали аналогично [22, 23].

Испытания на жаростойкость полученных покрытий проводили путем отжига на воздухе всесторонне защищенных покрытием образцов при 1100°C в течение 1 ч. Образцы помещали в кварцевую трубку, которую устанавливали в рабочую зону трубчатой печи сопротивления СУОЛ 0,3.2-12. Затем печь включали и в течение 15 мин выводили на температурный режим испытаний 1100°C. Температуру образцов контролировали с помощью термопары хромель-алюмель, расположенной в пространстве печи в непосредственной близости от образцов (расстояние от термопары до образцов около 5 мм). Через 1 ч после выхода на рабочий режим печь отключали. Образцы охлаждали в печи до температуры 950°C (около 10 мин), а затем извлекали из печи для окончательного остывания на открытом воздухе. Массу образцов до и после испытаний контролировали с помощью весов ВЛТЭ-2100 с дискретностью 0.01 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура покрытий

Изображение микроструктуры покрытия после нанесения представлено на рис. 1. Следует отметить, что подобная структура наблюдалась во всех исследованных сразу после нанесения покрытиях, независимо от режима нанесения. Полученные данные позволяют сделать ряд важных наблюдений. Морфология силицидных зерен во всех исследованных случаях свидетельствовала о деформации силицидных частиц в процессе нанесения покрытия. В структуре покрытия встречаются относительно равноосные зерна, но их объемная доля невелика. Подавляющая часть зерен вытянута вдоль плоскости нанесения, что говорит об успешном разогреве силицидных частиц в плазменной струе, достаточном для проявления ими пластичности и, таким образом, достаточном для успешного формирования покрытия. Таким образом, экспериментально продемонстрировано, что используемая установка плазменного напыления, несмотря на сравнительно невысокую мощность, вполне успешно может быть использована для нанесения покрытия из столь тугоплавких фаз, как силициды молибдена.

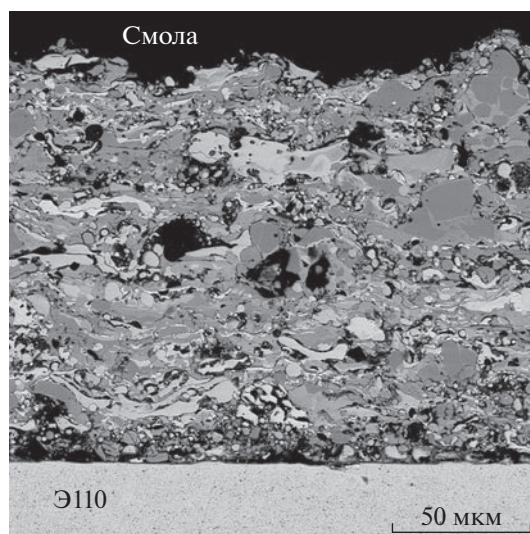


Рис. 1. Поперечное сечение покрытия сплава Э110, режим детектирования отраженных электронов.

Обращает на себя внимание и фазовый состав исследованных покрытий. Контраст, полученный в режиме детектирования отраженных электронов, позволяет обнаружить как минимум три различные силицидные фазы. На рис. 2 представлено изображение микроструктуры другого участка исследуемого покрытия, а также отмечены точки, в которых проводился локальный анализ химического состава фаз. Результаты этого анализа представлены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что покрытие образовано не только фазами Mo_5Si_3 и MoSi_2 , составляющими исходный напыляемый порошок силицидов. В составе получаемых покрытий во всех исследованных образцах помимо Mo_5Si_3 и MoSi_2 в заметном количестве присутствует и фаза, среднее содержание кремния в которой составляет около 53 ат. %. Помимо основных фаз в получаемых покрытиях в малых количествах была обнаружена фаза Mo_3Si , а также признаки фазы SiO_2 . Присутствие низшего силицида и двуокиси кремния связано с воздействием плазменного потока на частицы наносимого порошка в процессе напыления и согласуется с работами других авторов [28, 29]. При разогреве частиц силицидов идут процессы окисления силицидов, приводящие, в первую очередь, к потере кремния в результате образования летучего монооксида кремния и к образованию диоксида кремния, частично или полностью сохраняющегося в структуре покрытия. Таким образом, присутствие в структуре низших силицидов и диоксида кремния и общее снижение среднего содержания кремния, в том числе приводящее к смешению долей фаз Mo_5Si_3 и MoSi_2 , вполне ожидаемо при использовании атмосферного плазменного напыления порошков силицидов молибдена.

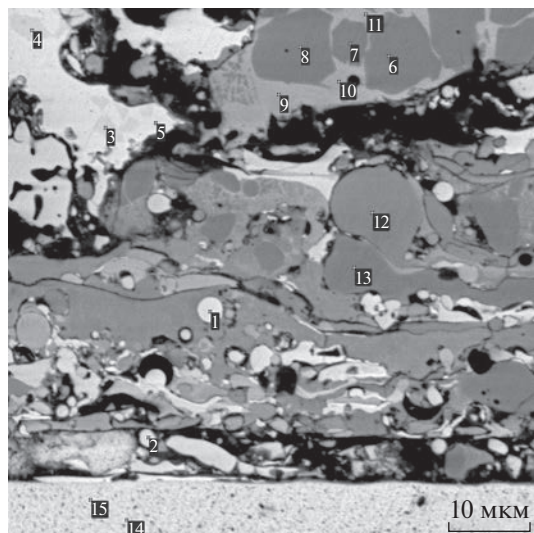


Рис. 2. Расположение точек локального анализа химического состава. Поперечное сечение покрытия, режим детектирования отраженных электронов.

Что касается фазы со средним содержанием кремния на уровне 53 ат. %, наиболее вероятной причиной ее присутствия в покрытии на данный момент может быть высокая скорость охлаждения расплава силицидов при формировании покрытия. Важной особенностью является химический состав неравновесной фазы, соответствующий среднему составу нанесенного покрытия и лишь немного отличающийся от состава исходного порошка силицидов (53 ат. % кремния в обсуждаемой фазе вместо 55 ат. % кремния в сред-

нем составе исходного порошка). Это может быть свидетельством того, что данная фаза является результатом аморфизации силицидного расплава при его резком охлаждении после нанесения на подложку. Для определения кристаллической структуры и реального механизма формирования этой фазы необходимы дополнительные структурные исследования.

Еще одной характерной особенностью наблюдаемой микроструктуры покрытий являются дефекты плотности различной природы. К ним относятся пустоты, образовавшиеся в результате выкрашивания материала в процессе абразивной полировки, а также поры, образованные непосредственно в процессе нанесения покрытия. По очевидным причинам разделить эти две структурные составляющие в приготовленных в рамках работы образцах не представляется возможным. Следует отметить, что при отработке различных режимов нанесения был получен большой массив информации о структуре покрытий. Толщина покрытий варьировалась от 20 до более чем 200 мкм. Доля площади шлифа покрытия, приходящаяся на дефекты в виде пор и/или выкрашивания, варьировалась от 10–15 до 90 об. % (рис. 1–3).

В ряде случаев области выкрашивания сосредотачивались на внешних слоях покрытия, в ряде случаев — на внутренних слоях. Ряд образцов характеризовался равномерным распределением по толщине покрытия большого количества несплошностей. Кроме этого, в ряде случаев в образцах присутствовали трещины между покрытием и материалом-основой части образцов, что ставило принципиальный вопрос об адгезии покрытия. Ни в одном из исследованных покрытий не были обнаружены транскристаллитные тре-

Таблица 1. Соотношение сигналов кремния, циркония и молибдена в различных фазах покрытия (области анализа соответствуют отмеченным на рис. 2)

Номер точки	Концентрация, ат. %			Фаза
	Si	Zr	Mo	
1	22.4	—	77.6	Mo ₃ Si
2	23.3	—	76.7	Mo ₃ Si
3	35.5	—	64.5	Mo ₅ Si ₃
4	35.1	—	64.9	Mo ₅ Si ₃
5	23.7	—	76.3	Mo ₃ Si
6	65.2	—	34.8	MoSi ₂
7	65.3	—	34.7	MoSi ₂
8	65.1	—	34.9	MoSi ₂
9	53.4	—	46.6	Неизвестно
10	53.8	—	46.2	Неизвестно
11	53.6	—	46.4	Неизвестно
12	64.8	—	35.2	MoSi ₂
13	65.4	—	34.6	MoSi ₂
14	—	100	—	Zr
15	—	100	—	Zr

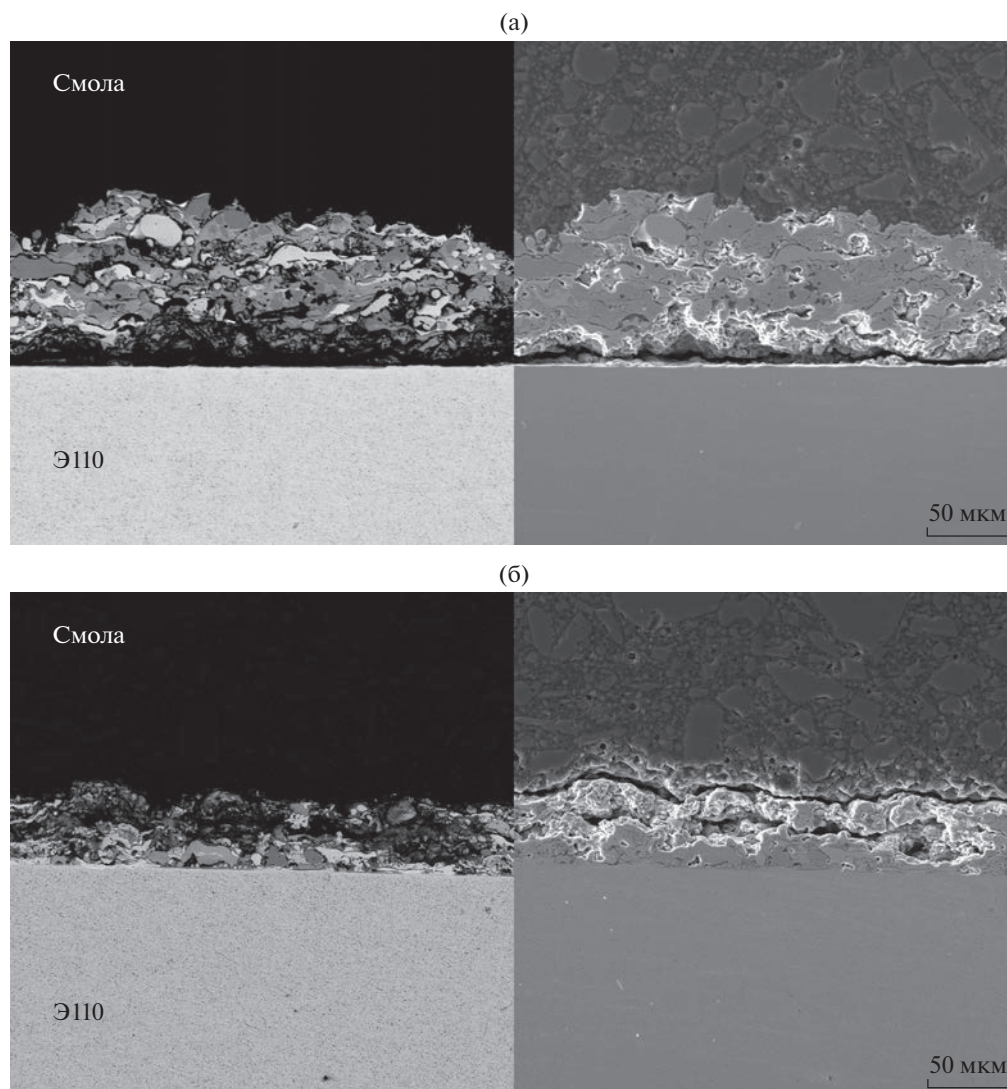


Рис. 3. Изображения двух покрытий сплава Э110 (а, б) с различной степенью выкрашивания, полученные в режиме детектирования отраженных (слева) и вторичных (справа) электронов.

щины. В ряде случаев встречались отдельные трещины, распространенные в пределах отдельных силицидных зерен. Однако ни разу не наблюдались трещины, проходящие через более чем одно зерно или через существенную часть покрытия по его толщине.

Помимо всего вышесказанного к описанию микроструктуры покрытий следует добавить то, что ни в одном случае на границе между покрытием и материалом-основой не были обнаружены силициды циркония как свидетельство заметного диффузионного взаимодействия непосредственно в процессе нанесения.

Влияние отжига на микроструктуру покрытий

В ранее проведенных исследованиях кинетики диффузионного взаимодействия силицидов мо-

либдена и сплава Э110 было выявлено, что локальные дефекты плотности, выходящие на плоскость контакта, могут приводить к существенному локальному повышению эффективной константы взаимодействия [22, 23, 32]. Как отмечалось выше, при формировании не диффузионных пар, а реальных покрытий количество дефектов плотности, фактически выходящих на фронт диффузионного взаимодействия с материалом основы, может быть весьма существенным. Это обстоятельство делает актуальным вопрос о том, насколько ранее полученные на модельных образцах диффузионных пар данные об устойчивости силицидов молибдена в качестве покрытия на сплаве Э110 соответствуют данным для реальных покрытий. Также актуальным является и вопрос о количестве дефектов плотности в покрытии и его адгезии к материалу-основе. Для ответа на эти во-

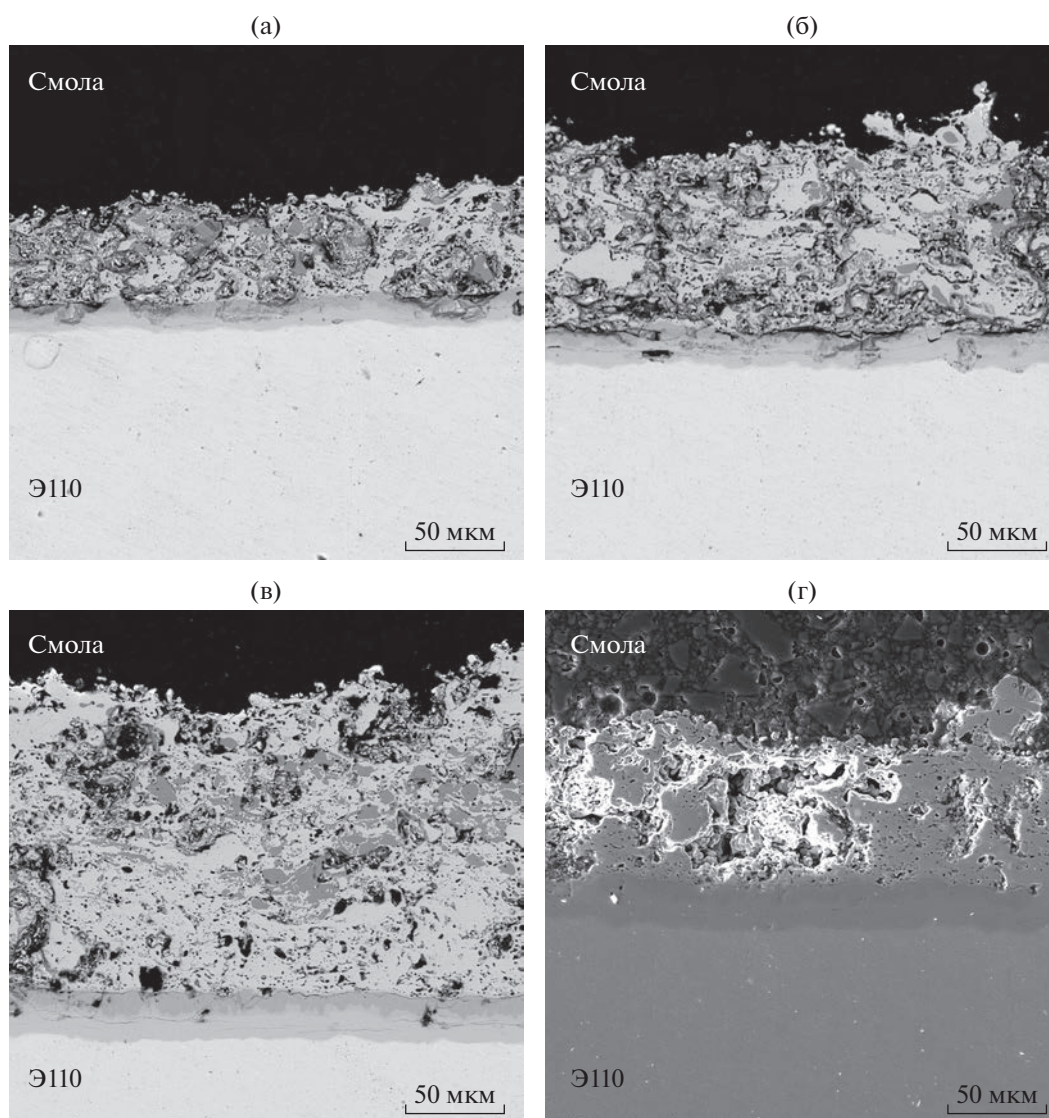


Рис. 4. Микроструктура покрытий сплава Э110 после отжигов в вакууме при 1300°C в течение 3 (а), 6 (б) и 9 ч (в, г). Изображения получены в режиме детектирования отраженных (а–в) и вторичных (г) электронов.

просы были проведены эксперименты по отжигу получаемых покрытий в вакууме при температуре 1300°C в течение 3, 6 и 9 ч. Микроструктура этих образцов представлена на рис. 4.

Главной особенностью микроструктуры образцов после отжига является присутствие слоя диффузионного взаимодействия покрытия и материала-основы, т.е. слоя силицидов циркония. Толщина данного слоя зависит только от длительности отжига. В пределах образца она в высокой степени постоянна. Это важно ввиду того обстоятельства, что в слоях силицидов молибдена образцов имеются значительные дефекты плотности, в том числе трещины вдоль плоскости нанесения, а также поры и области выкрашивания, по размерам достигающие величины, близкой к суммарной толщине покрытия. Если бы эти де-

фекты были характерны для самого покрытия и формировались именно в результате его нанесения, то толщина слоя диффузионного взаимодействия силицидов молибдена и сплава Э110 в этих образцах явно зависела бы от локальной целостности покрытия и колебалась бы в зависимости от конфигурации дефектов плотности покрытия непосредственно над тем или иным участком фронта диффузионного взаимодействия. Однако это не наблюдалось ни в одном случае. Таким образом, можно сделать обоснованный вывод о том, что существенная часть наблюдаемых в приготовленных образцах дефектов плотности покрытия, включая самые обширные из них, обусловлены не пористостью и низкой адгезией покрытия в результате нанесения, а артефактами приготовления образцов.

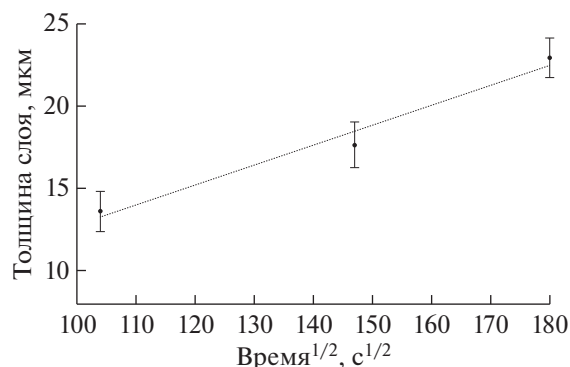


Рис. 5. Зависимость общей толщины слоя диффузионного взаимодействия от квадратного корня из времени отжига.

Зависимость толщины слоя диффузионного взаимодействия получаемых покрытий с материалом-основой от времени отжига приведена на рис. 5. Из приведенных экспериментальных данных следует, что кинетика взаимодействия покрытия и материала-основы достаточно хорошо описывается параболическим законом. Однако еще более важно, что количественно кинетические параметры этого взаимодействия практически совпадают с полученными ранее для соответствующих диффузионных пар [22, 23]. Это говорит о том, что ранее полученные данные об эффективной константе этого взаимодействия и о ее температурной зависимости можно использовать для оценки диффузионной устойчивости реальных покрытий, полученных рассматриваемым в настоящей работе методом.

Помимо данных о диффузионном взаимодействии покрытия и основы этот эксперимент показал, что микроструктура и фазовый состав покрытий в результате отжига приходят в более равновесное состояние уже за 3 ч. Из силицидных фаз в составе покрытия сохраняются лишь две, Mo_5Si_3 и MoSi_2 , зеренная структура покрытия характеризуется большей связностью. Для уточнения полученных данных был проведен дополнительный эксперимент по отжигу покрытия в вакууме в течение 1 ч при температуре 1300°C . Он показал, что и этого времени достаточно для изменения фазового состава покрытия и его перехода в состояние, соответствующее фазовой диаграмме.

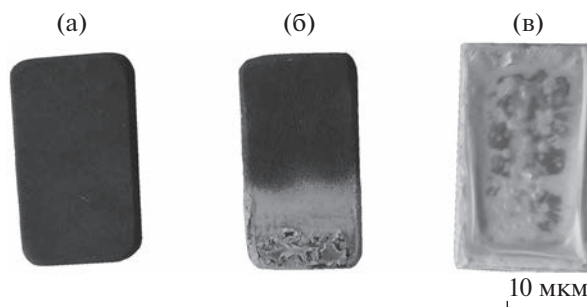


Рис. 6. Внешний вид образцов после испытания на жаростойкость: полностью защищенного покрытием (а); частично защищенного покрытием (б); без покрытия (в).

Результаты испытаний на жаростойкость

При учете имеющихся литературных данных о жаростойкости силицидов молибдена, а также полученных в рамках работы данных о структуре получаемых покрытий, основным вопросом, на который должен был ответить эксперимент по испытаниям на жаростойкость, был в том, возможно ли с помощью технологии плазменного напыления создать не просто модельный образец покрытия, а полноценное, всесторонне нанесенное покрытие, способное защитить сплав Э110 от окисления.

Для испытания на жаростойкость при 1100°C были подготовлены три образца, отличающиеся долей площади, защищенной покрытием: полностью защищенный, частично защищенный и образец без покрытия. Они были помещены в рабочую зону печи, выдержаны в течение 1 ч при 1100°C , а затем охлаждены. Результаты измерения массы этих образцов до испытания и после него представлены в табл. 2. Внешний вид образцов после испытания показан на рис. 6.

Полученные данные говорят об успешной реализации всесторонней защиты образца сплава Э110 от окисления путем нанесения методом плазменного напыления силицидного покрытия на его поверхность. Следует также отметить, что в случае частичной защиты набор массы в процессе испытания оказался значительно ниже, чем для незащищенного покрытием образца. Это говорит о том, что данный вид покрытий даже в случае повреждения обеспечивает определенный уровень защиты материала-основы от окисления. Об этом

Таблица 2. Изменение массы образцов в результате испытания на жаростойкость

Образец	Исходная масса, г	Конечная масса, г	Изменение массы, г	Изменение массы, %	Удельное изменение массы, 10^{-3} г/см ²
Полностью защищенный	4.79	4.80	0.01	0.2	1.1
Частично защищенный	4.31	4.40	0.09	2.1	11.2
Без покрытия	4.55	5.09	0.54	11.9	61.9

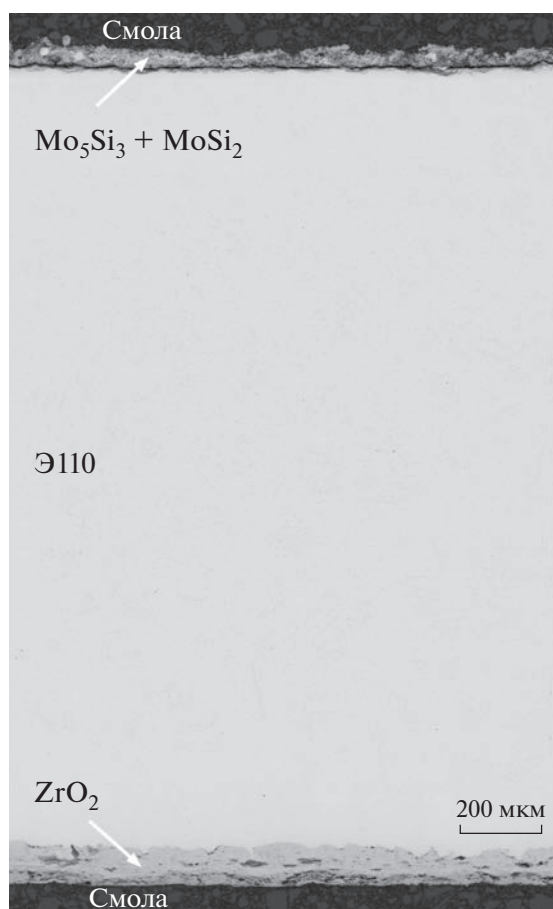


Рис. 7. Различные участки частично защищенного образца после испытаний на жаростойкость. Поперечное сечение, режим детектирования отраженных электронов.

свидетельствуют также данные, полученные в результате исследования микроструктуры частично защищенного покрытием образца после испытания. На рис. 7 представлен участок этого образца, на верхней поверхности которого покрытие присутствовало, а на нижней — отсутствовало.

На приведенном изображении видно, что на нижней поверхности образца образовался слой оксида циркония толщиной порядка 100 мкм. На верхней поверхности образца слой оксида циркония практически отсутствует, кроме слоя силицидного покрытия и материала-основы верхняя поверхность практически не содержит иных слоев. Трещина вдоль поверхности раздела силицидов и материала-основы связана с механическим воздействием на данный образец в процессе резки и абразивной полировки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано структурно-фазовое состояние покрытия, полученного путем плазменного напыления сплава системы Mo—Si с 55 ат. % Si на сплав на основе циркония Э110. Структура покрытий свидетельствует о частичном расплавлении

силицидных частиц в процессе нанесения. Образующиеся покрытия помимо фаз Mo_5Si_3 и MoSi_2 содержат неравновесные силицидные фазы. В результате отжига при температуре 1300°C в течение 1 ч в покрытии не остается силицидных фаз, кроме Mo_5Si_3 и MoSi_2 .

Исследованы особенности диффузионного взаимодействия покрытий с материалом-основой при температуре 1300°C . Полученные данные говорят о высокой степени их соответствия оценкам кинетики такого взаимодействия, сделанным ранее на основании исследования модельных образцов диффузионных пар. Экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу гипотезы о том, что пустоты и трещины между покрытием и материалом-основой связаны в первую очередь с механическим воздействием на образец в процессе его приготовления, а не со строением покрытия в состоянии после нанесения.

В рамках работы удалось впервые успешно нанести методом плазменного напыления всестороннее силицидное покрытие на сплав Э110. Эффективность защиты от окисления данным покрытием материала-основы подтверждена испытаниями на жаростойкость в течение 1 ч при температуре 1100°C .

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации “Росатом” в рамках научного проекта № 20-21-00137.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка, производство эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. Кн. 1. / Ред. Решетников Ф.Г. М.: Энергоатомиздат, 1995. 320 с.
2. The Fukushima Daiichi Accident. Vienna. IAEA, 2015. 1254 p.
3. Corey G.R. // IAEA Bull. 1979. V. 21. № 5. P. 54.
4. Accident Tolerant Fuel Concepts for Light Water Reactors. Vienna. IAEA-TECDOC-1797, 2016. 384 p.
5. Maier B., Yeom H., Johnson G., Dabney T., Walters J., Romero J., Shah H., Xu P., Sridharan K. // JOM. 2018. V. 70. P. 198. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2643-9>
6. Gigax J.G., Kennas M., Kim H., Maier B.R., Yeom H., Johnson G.O., Sridharan K., Shao L. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 519. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.004>
7. Dabney T., Johnson G., Yeom H., Maier B., Walters J., Sridharan K. // Nucl. Mater. Energy. 2019. V. 21. 100715. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100715>
8. Maier B.R., Garcia-Diaz B.L., Hauch B., Olson L.C., Sindelar R.L., Sridharan K. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 466. P. 712. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.028>
9. Yeom H., Hauch B., Cao G., Garcia-Diaz B., Martinez-Rodriguez M., Colon-Mercado H., Olson L., Sridharan K. //

- Thin Solid Films. 2016. V. 615. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.024>
10. Imtyazuddin M., Mir A.H., Tunes M.A., Vishnyakov V.M. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 526. 151742.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151742>
 11. Kim M., Noh H., Lee G.C., Yeom H., Kim T.K., Kim J.M., Kim T.H., Jo H., Park H.S., Sridharan K., Kim M.H. // Appl. Thermal Engin. 2022. V. 207. P. 118164.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118164>
 12. Yang J., Steinbrück M., Tang C., Große M., Liu J., Zhang J., Yun D., Wang S. // J. Alloys Compd. 2022. V. 895. P. 162450.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162450>
 13. Wang W., Zhang G., Wang C., Wang T., Zhang Y., Xin T. // J. Alloys Compd. 2023. V. 946. P. 169385.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169385>
 14. Fazi A., Sattari M., Stiller K., Andrén H.-O., Thuvander M. // J. Nucl. Mater. 2023. V. 576. P. 154268.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154268>
 15. Kane K., Bell S., Capps N., Garrison B., Shapovalov K., Jacobsen G., Deck C., Graening T., Koyanagi T., Massey C. // J. Nucl. Mater. 2023. V. 574. P. 154152.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154152>
 16. Syrtanov M., Kashkarov E., Abdulmenova A., Gusev K., Sidelev D. // Coatings. 2023. V. 13. № 1. P. 191.
<https://doi.org/10.3390/coatings13010191>
 17. Yang J., Steinbrück M., Tang C., Große M., Liu J., Zhang J., Yun D., Wang S. // J. Alloys Compd. 2022. V. 895. P. 162450.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162450>
 18. Yang J., Stegmaier U., Tang C., Steinbrück M., Große M., Wang S., Seifert H.J. // J. Nucl. Mater. 2021. V. 547. P. 152806.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152806>
 19. Sidelev D.V., Poltronieri C., Bestetti M., Krinitcyn M.G., Grudin V.A., Kashkarov E.B. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 433. P. 128134.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128134>
 20. Nelson A.T., Sooby E.S., Kim Y.-J., Cheng B., Maloy S.A. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 448. Iss. 1–3. P. 441.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.043>
 21. Sooby Wood E., Parker S.S., Nelson A.T., Maloy S.A. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. P. 1412.
<https://doi.org/10.1111/jace.14120>
 22. Гнесин И.Б., Гнесин Б.А., Некрасов А.Н., Прохоров Д.В., Гнесина Н.И., Карпов М.И., Желтякова И.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 1. С. 63.
<https://doi.org/10.31857/S1028096022010058>
 23. Gnesin I.B., Gnesin B.A., Nekrasov A.N., Prokhorov D.V., Gnesina N.I., Karpov M.I., Vershinin N.F., Kuznetsov S.V., Vnukov V.I., Zheltyakova I.S. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. № 1. P. 281.
<https://doi.org/10.1134/S1027451023010445>
 24. Sen Y., Mingrun W., Tao G., Wenjin L. // Key Engin. Mater. 2008. V. 373–374. P. 304.
 25. Minasyan T., Ivanov R., Toyserkani E., Hussainova I. // J. Alloys Compd. 2021. V. 884. P. 161034.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161034>
 26. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčák J., Levashov E.A. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 442. P. 128141.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141>
 27. Nomura N., Suzuki T., Yoshimi K., Hanada S. // Intermetallics. 2003. V. 11. Iss. 7. P. 735.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00069-4](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00069-4)
 28. Fei X., Niu Y., Ji H., Huang L., Zheng X. // Ceram. Int. 2011. V. 37. Iss. 3. P. 813.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.018>
 29. Sun J., Fu Q.-G., Li T., Zhang G.-P., Yuan R.-M. // J. Alloys Compd. 2019. V. 776. P. 712.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.309>
 30. Gnesin I., Gnesin B., Nekrasov A. // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 803.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.193>
 31. Sakidja R., Park J.S., Hamann J., Perepezko J.H. // Scripta Materialia. 2005. V. 53. Iss. 6. P. 723.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.05.015>
 32. Гнесина Н.И., Гнесин И.Б., Прохоров Д.В., Гнесин Б.А., Карпов М.И., Внуков В.И., Желтякова И.С., Строганова Т.С. // Сб. тр. 12-й Междунар. конф. “Фазовые превращения и прочность кристаллов”. Черноголовка, 24–27 октября 2022. С. 32.

Plasma Spraying of Silicide Coatings to Protect Zirconium Alloys from Oxidation

I. B. Gnesin¹ *, D. V. Prokhorov¹, N. I. Gnesina¹, A. N. Nekrasov², B. A. Gnesin¹, V. I. Vnukov¹, M. I. Karpov¹, I. S. Zheltyakova¹, T. S. Stroganova¹

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

²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

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

The work is devoted to an experimental study of the possibilities of applying a protective silicide coating on an alloy based on zirconium (E110) by atmospheric plasma spraying. Coatings based on the binary eutectic $\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{MoSi}_2$ were deposited on the surface of E110 alloy sheet. The features of the structure and phase composition of the coatings after deposition and their evolution as a result of isothermal annealing at a temperature of 1300°C are studied. Upon rapid cooling of silicide particles during coating, nonequilibrium phases are formed. As a result of annealing, the phase composition changes, which corresponds to the phase diagram. The kinetics of diffusion interaction between the coating and the base material has been studied. The possibility of successfully protecting a zirconium alloy from oxidation at 1100°C in air by complex deposition of a coating of molybdenum silicides has been shown for the first time. The minimum radius of curvature of the surface of the protected samples was about 1 mm.

Keywords: protective coatings, molybdenum silicides, protection against oxidation, thermogravimetry, zirconium, vapor-zirconium reaction, tolerant fuel, phase composition, microstructure, scanning electron microscopy.

УДК 538.975

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ W–Re-ТЕРМОПАР ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. Г. В. Киричук^а, *, А. А. Козлов^а, П. А. Прокопович^а,
А. Ю. Гойхман^а, К. Ю. Максимова^а

^аНаучно-образовательный центр “Функциональные наноматериалы”
Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, 236041 Россия

*e-mail: gv.kirichuk@gmail.com

Поступила в редакцию 17.07.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 12.09.2022 г.

Описан метод роста защитного покрытия оксида гафния (HfO₂) на поверхности вольфрам-рениевой (W–Re) термопары, исследованы структурные и морфологические свойства, химический состав покрытия, а также проведены температурные испытания термопар с защитным покрытием. Найден оптимальные условия формирования стойких к окислению и высоким температурам (выше 2000°C) покрытий. В результате испытаний была подтверждена способность покрытия HfO₂ замедлять процессы деградации и разрушения термопары при работе в агрессивной окисляющей среде.

Ключевые слова: теплозащита, теплозащитные покрытия, высокотемпературная термопара, оксид гафния.

DOI: 10.31857/S1028096023050072, **EDN:** KRLPMM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время растет потребность в высокотемпературных датчиках, способных работать при температурах ~2000–2500°C. Они находят применения в ядерной и аэрокосмической отраслях, а также востребованы в металлургии и медицине [1–3]. Для данных целей хорошо подходят и широко используются высокотемпературные термопары. Одной из наиболее надежных является вольфрам-рениевая термопара [2]. Сплав тугоплавких металлов W и Re характеризуется высокой температурой плавления (3120°C) [4], а также высокой прочностью и пластичностью. Однако W–Re-термопары обладают существенным недостатком: в окислительных средах при температуре 800–1300°C термопары начинают быстро деградировать и становятся неустойчивой, поэтому существенно снижается срок ее эксплуатации [4, 5]. Стоит заметить, что время функционирования таких термопар можно увеличить за счет создания на поверхности специального защитного покрытия, которое сможет замедлить разрушительное воздействие высокотемпературных окислительных сред, с одной стороны, и не будет вносить погрешности в измерения, с другой стороны [6–8]. Для создания такого покрытия был выбран оксид гафния вследствие его высокой температуры плавления (2780°C) и термостабильности. Дан-

ный материал получил широкое применение в создании термостойкой керамики [9, 10], а также композитов на его основе, которые активно применяются в аэрокосмической отрасли, например, при создании новых высокоскоростных летательных аппаратов [11]. Помимо этого, оксид гафния использовался для создания теплозащитных покрытий в ракетостроении [8, 10]. Рост пленок HfO₂ осуществляют различными способами. Атомно-слоевое осаждение [11, 12] применяют для создания конформных покрытий HfO₂ в транзисторах. Также при изготовлении транзисторов часто используют магнетронное распыление [13, 14] за счет гладкости получаемых покрытий при низких температурах роста. Помимо этого, синтез пленок HfO₂ осуществляют методом импульсного лазерного осаждения [15, 16] и методом золь-гель-осаждения [17].

Для подтверждения способности покрытия из HfO₂ замедлить процесс быстрой деградации W–Re-термопары в окислительных высокотемпературных средах были проведены температурные испытания образцов с защитным покрытием и без него. Было измерено время, в течение которого термопара сохраняла свою функциональность, на основе чего был сделан вывод о способности покрытия оксида гафния противодействовать высокотемпературным окислительным средам.

Таблица 1. Параметры экспериментов

Образцы	Толщина, мкм	Длина волны, нм	Энергия импульса, мДж	Давление (O ₂), мТорр	Частота лазера, Гц
Si//HfO ₂	0.2	532	100	5	20
Si//HfO ₂	0.2			30	
Образец № 1 (W–Re-термопара)	1.0	532	100	30	20
Образец № 2 (W–Re-термопара)	1.5	1064	125		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были получены два образца с покрытием HfO₂ на поверхности подложки Si(100) при давлениях 5 и 30 мТорр. Затем был проведен синтез покрытия HfO₂ на поверхности W–Re-термопары, которое впоследствии проходило температурные испытания в окислительной среде. Все образцы формировали методом импульсно-лазерного осаждения с использованием твердотельного Nd:YAG-лазера с частотой следования импульсов 20 Гц, излучающего на длине волны 1064 и 532 нм. В качестве активной среды выступал кислород (класс чистоты 5.0). Дополнительно в камере во время эксперимента проводили активацию кислорода [18] (табл. 1).

Функциональные испытания стабильности термопар проводили с использованием лабораторного стенда собственной сборки, упрощенная схема которого представлена на рис. 1. Испытания проходили с применением пропан-бутан-кислородной горелки с максимальной температурой пламени 2700–2800°C. Соотношение давлений в горелке составляло O₂ : (C₃H₈ + C₄H₁₀) = 4.5 : 1, вследствие чего преобладало окислительное пламя. Такие условия были выбраны для того, чтобы приблизить лабораторные испытания к реальным техническим условиям, в которых будет работать термопара [19]. Термопара располагалась так, что ее сплавной конец находился в области наивысшей температуры пламени газовой

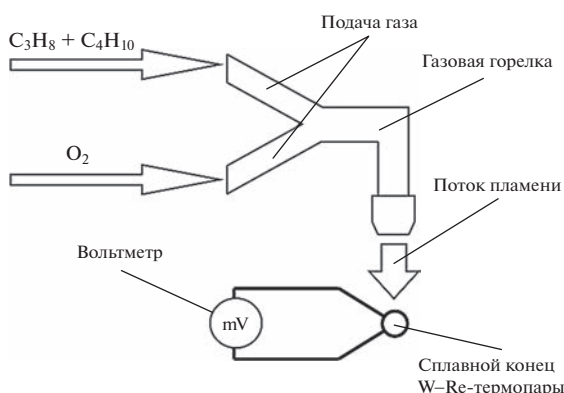


Рис. 1. Схема испытательного стенда.

горелки. Измерение термоэдс проводили с помощью мультиметра Mastech MS8264 серии MS826x, температуру пересчитывали с учетом градировочной таблицы для W–Re-термопар [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхности образцов № 1 и № 2 исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 2, 3). На основе РЭМ-изображений можно сделать вывод о том, что покрытие обоих образцов получилось однородным, без видимых дефектов, сколов и трещин.

Для определения оптимальных для роста покрытия HfO₂ параметров давления O₂ методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) был исследован стехиометрический состав двух образцов Si/HfO₂, приготовленных при разных давлениях. В пленке, синтезированной при давлении 5 мТорр, были обнаружены кислородные вакансии (HfO_{1.8}), а в случае образца, приготовленного при давлении 30 мТорр, недостатка кислорода в пленке не обнаружено. Из этого следует, что давление O₂ 30 мТорр является наилучшим для дальнейших экспериментов. Толщина обоих покрытий составляла 200 нм (рис. 4). Далее было проведено исследование функциональности по-

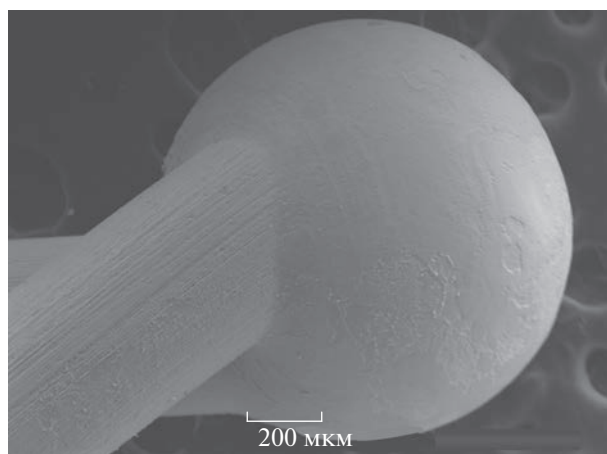


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности образца № 1. Участок поверхности — сплавная часть термопары.

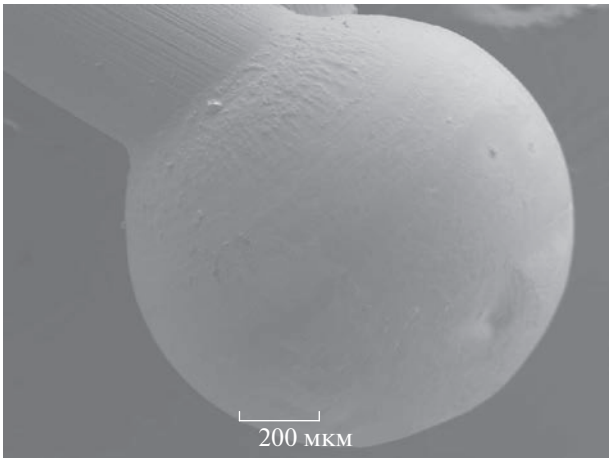


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности для образца № 2. Участок поверхности — сплавная часть термопары.

крытия HfO_2 для образцов № 1 и № 2 на испытательном стенде. Параметры представлены в табл. 2.

Результаты испытаний показывают, что время эксплуатации термопары возрастает в несколько

раз за счет защитного покрытия HfO_2 (образец № 1). Для образца № 2 время эксплуатации составило 8.76 ± 0.1 с. Стоит отметить, что в данном эксперименте помимо высокой температуры очень важную роль играет большая доля кислорода в пламени. Соотношение давлений в горелке составляло $\text{O}_2 : (\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}) = 4.5 : 1$. В эксперименте подтверждена способность защитного покрытия оксида гафния замедлять процесс потери функциональности W-Re -термопарой, связанной с ее окислением при работе при высоких температурах, а также зависимость термостойкости покрытия от его толщины.

С учетом того, что реальные температурные условия применения таких термопар в ракетной отрасли являются близкими (температура около 2500°C), а условия среды более мягкими (среда, обедненная кислородом), можно сделать вывод, что защитное тонкопленочное покрытие оксида гафния замедлит сгорание и окисление вольфрам-рениевой термопары и продлит срок ее эксплуатации.

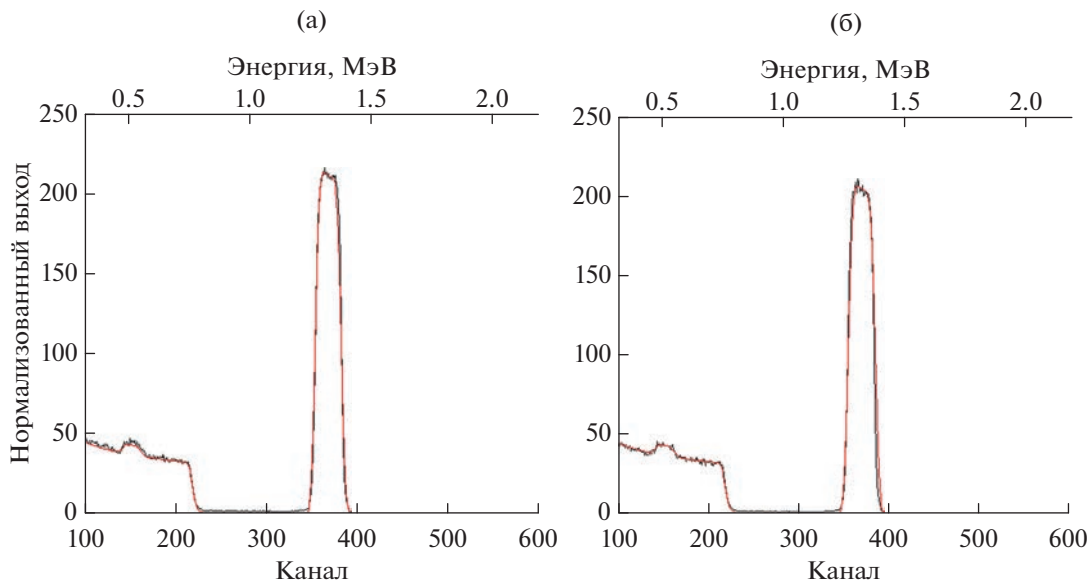


Рис. 4. Спектры РОР образцов Si/HfO_2 , напыленных при давлении O_2 : а — 5; б — 30 мТорр. Эксперимент — штриховая линия, теоретическая интерпретация — сплошная линия.

Таблица 2. Параметры испытаний

Образцы	Давление газов, МПа		Температура, $^\circ\text{C}$	Время работы термопары, с	Напряжение на концах термопары, мВ
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	O_2			
Образец № 1	0.1	4.5	2300 ± 100	5.85 ± 0.1	$(32.092\text{--}33.464) \pm 0.167$
Образец № 2				8.76 ± 0.1	
W-Re -термопара без покрытия				1.61 ± 0.1	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были получены образцы защитного тонкопленочного покрытия различной толщины на поверхности W–Re-термопары. Все образцы исследовали на наличие поверхностных дефектов пленки методом РЭМ. Также были получены пленки HfO_2 на подложке Si(100). Эти образцы исследовали с помощью РОР, в результате чего была проведена калибровка параметров для экспериментов и определена стехиометрия полученного покрытия.

Все образцы проходили проверку с использованием испытательного стенда. Была изучена стойкость тонкопленочного покрытия HfO_2 к окислительным средам при испытаниях в диапазоне температур $2300 \pm 100^\circ\text{C}$, и пламя было преимущественно окислительное, что повлияло на разрушение покрытия – время эксплуатации термопары существенно снижается в таких условиях. Но, несмотря на вышеописанные факторы, способность защитного покрытия HfO_2 замедлять окисление и деградацию термопары при ее работе при высоких температурах в окислительных средах была подтверждена: время эксплуатации термопары увеличивается как минимум в четыре раза по сравнению с термопарой без покрытия.

По результатам проделанной работы можно сделать вывод о том, что оксид гафния подходит для создания на его основе защитных покрытий в приборах, работающих при высоких температурах в окислительных средах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальная и исследовательская части работы были выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZWM-2020-0008). Закупка комплектующих, конструирование испытательного стенда, а также закупка расходных материалов для испытательного стенда была реализована в рамках проекта Фонда содействия инновациям (договор № 15809ГУ/2020 от 16.07.2020, заявка У-65429).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asamoto R.R., Novak P.E. // Rev. Sci. Instrum. 1967. V. 38. № 8. P. 1047. <https://doi.org/10.1063/1.1720964>
2. Burns G.W., Hurst W.S. Some Studies on the Behavior of W–Re Thermocouple Materials at High Temperatures, 1972.
3. Москаленко Н.Ю. Разработка термостойкого покрытия проводов коллектора термопар для авиационного двигателя. Выпускная квалификационная работа магистра: направление 22.04. 02 “Металлургия”; образовательная программа 22.04.

02_10 “Разработка, технологии и материалы в авиадвигателестроении”.

4. Рогельберг И.Л., Бейлин В.М. Сплавы для термопар. Справочник. М.: Металлургия, 1983. 360 с.
5. Волькенгау Б.В. // Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 1950. Т. 70. № 1. С. 24.
6. Zhang Z., Tian B., Liu Y., Du Z., Lin Q., Jiang Z. // Materials. 2019. V. 12. № 12. P. 1981. <https://doi.org/10.3390/ma12121981>
7. Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В., Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 6. С. 704. <https://doi.org/10.7868/S0040364417060059>
8. Mergia K., Liedtke V., Spiliotis T., Apostolopoulos G., Messoloras S. // Adv. Mater. Res. 2009. V. 59. P. 87. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.59.87>
9. Борисов А.М., Полянский М.Н., Савушкина С.В., Лантев И.Н., Данькова Т.Е., Ткаченко Н.В., Востриков В.Г., Каменских А.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 7. С. 43. <https://doi.org/10.7868/S020735281707006X>
10. Савушкина С.В., Полянский М.Н., Высотина Е.А., Ашмарин А.А. // Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 10. С. 30.
11. Hackley J.C., Gougousi T. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 24. P. 6576. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.033>
12. Ho M.Y., Gong H., Wilk G.D., Busch B.W., Green M.L., Voyles P.M., Muller D.A., Bude M., Lin W.H., See A., Loomans M.E., Lahiri S.K. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 3. P. 1477. <https://doi.org/10.1063/1.1534381>
13. Dhanunjaya M., Manikanthababu N., Pathak A.P., Rao S.N. // AIP Conf. Proceed. 2016. V. 1731. № 1. P. 080071. <https://doi.org/10.1063/1.4947949>
14. Ma C.Y., Wang W.J., Wang J., Miao C.Y., Li S.L., Zhang Q.Y. // Thin Solid Films. 2013. V. 545. № 545. P. 279. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.068>
15. Kappa M., Ratzke M., Reif J. // Solid State Phenomena. 2005. V. 108. P. 723. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.108-109.723>
16. Płóciennik P., Zawadzka A., Strzelecki J., Łukasiak Z., Korcala A. // Pulsed Laser Deposition (PLD) of Hafnium Oxide Thin Films // 16th Int. Conf. on Transparent Optical Networks (ICTON). IEEE, 2014. P. 1. <https://doi.org/10.1109/ICTON.2014.6876620>
17. Nishide T., Honda S., Matsuura M., Ide M. // Thin Solid Films. 2000. V. 371. № 1–2. P. 61. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01010-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01010-5)
18. Баранцев Н.С., Зенкевич А.В., Лебединский Ю.Ю., Сипайло И.П., Гладков В.П., Неволин В.Н. // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 26.
19. Андрюшкин А.Ю., Цой А.А., Симонова М.А. // Управление рисками в техносфере. 2016. № 2. С. 37.
20. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. // Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Protective Coatings of W–Re Thermocouples for Use in Aggressive Enviroments

G. V. Kirichuk^{1, *}, A. A. Kozlov¹, P. A. Prokopovich¹, A. Yu. Goikhman¹, K. Yu. Maksimova¹

¹*Research and Education Center “Functional Nanomaterials”, Immanuel Kant Baltic Federal University,
Kaliningrad, 236041 Russia*

**e-mail: gv.kirichuk@gmail.com*

A method for growing a hafnium oxide (HfO₂) protective coating on the surface of a tungsten–rhenium (W–Re) thermocouple is described, the structural and morphological properties and chemical composition of the coating are studied, and temperature tests of thermocouples with a protective coating are carried out. The optimal conditions for the formation of coatings resistant to oxidation and high temperatures (above 2000°C) are found. The tests confirmed the ability of the HfO₂ coating to slow down the processes of degradation and destruction of the thermocouple when operating in an aggressive oxidizing environment.

Keywords: thermal protection, thermal protection coatings, high-temperature thermocouple, hafnium oxide.

УДК 539.216.2

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОТЖИГА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКАХ TiO_x

© 2023 г. А. В. Нежданов^{a, *}, А. О. Жуков^a, Д. В. Шестаков^a, Л. М. Виноградова^a,
А. А. Скрылев^a, А. В. Ершов^a, Д. А. Павлов^a, А. И. Андрианов^a, А. С. Маркелов^a,
G. De Filpo^b, M. Baratta^b, А. И. Машин^a

^aНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603022 Россия

^bDipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche (CTC), Università della Calabria,
Rende, Cosenza, 87036 Italy

*e-mail: nezhdanov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Установлено, что отжиг аморфных пленок TiO_x , полученных методом электронно-лучевого испарения, в атмосферных условиях при температурах от 300 до 400°C приводит формированию в них кристаллической фазы анатаза. Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния света увеличение доли кристаллической фазы прекращается при температуре отжига свыше 350°C. По результатам рентгенофазового анализа определен средний диаметр кристаллитов, который составил ~23 нм. Исследования методом электронной микроскопии показали, что при отжиге в пленках происходит кристаллизация приповерхностного слоя (толщиной 15 нм) и в объеме формируются нанокристаллы TiO_2 с размерами от 4 до 10 нм. С увеличением глубины количество нанокристаллов уменьшается.

Ключевые слова: диоксид титана, тонкие пленки, анатаз, нанокристаллы, электронно-лучевое испарение, термический отжиг, комбинационное рассеяние света, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023100163, EDN: TLETVY

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO_2) благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам является перспективным материалом для различного планового применения и уже сейчас получил широкое распространение в различных областях, таких как аэрокосмическая промышленность, спорт, медицина, краски (обеспечение высокого блеска, насыщенной глубины цвета и замена металлического свинца), пищевая промышленность (добавка E171 [1, 2]) и косметология (защита от ультрафиолетового излучения в солнцезащитных кремах и многих других продуктах) [3]. Диоксид титана не токсичен, химически устойчив и долговечен. Наноразмерный диоксид титана, полупроводниковый материал, имеет высокий потенциал применения в электронике и оптоэлектронике за счет прозрачности в видимой области спектра и высокого показателя преломления. В частности, тонкие пленки TiO_2 , легированные *d*-металлами, используют в качестве прозрачных контактов для изготовления солнечных

элементов, электродов в тонкопленочных солнечных модулях, плоских дисплеев [4–6].

Сегодня большую актуальность обретают фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана, позволяющие повысить эффективность технологических процессов очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей [7–9]. Среди кристаллических модификаций TiO_2 анатаз характеризуется наиболее высокой фотокаталитической активностью [10, 11]. Наночастицы TiO_2 в фазе анатаза могут быть сформированы путем отжига аморфной пленки на воздухе при температуре 400°C.

В настоящее время известно большое количество методов получения тонких пленок TiO_2 : химическое осаждение из газовой фазы, плазмохимическое осаждение, термическое испарение, ионно-плазменное распыление, ионно-лучевое осаждение, золь–гель технология и многие другие [12, 13]. Одним из наиболее перспективных способов получения тонкопленочных материалов на основе диоксида титана TiO_2 является ме-

тод электронно-лучевого испарения. Этот метод основан на испарении материала мишени под воздействием потока электронов, эмитируемых катодом электронно-лучевого испарителя. Испарение мишени проводят в высоком вакууме, что обеспечивает высокую чистоту процесса, и, как следствие, самих пленок. Одно из преимуществ метода электронно-лучевого испарения — локальный нагрев испаряемого материала на поверхности мишени. В зоне действия электронов на материал мишени температура может достигать 10000°C , что позволяет получать пленки тугоплавких металлов (тантала, молибдена и др.). Отличительной особенностью данного метода является то, что подложки располагаются на большом расстоянии от испарителя (30–40 см), что исключает их нагрев испаряемой мишенью и позволяет использовать подложки из материалов, подверженных разрушению при воздействии высоких температур [14–16].

В настоящей работе приводятся результаты исследований процесса получения и последующего отжига тонких пленок диоксида титана. Установление зависимостей между структурой и свойствами позволит разработать методику получения пленок нанокристаллического диоксида титана, перспективных для применения в оптике, системах промышленной очистки отходов и других областях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки TiO_x были получены методом электронно-лучевого испарения в вакууме на комбинированной вакуумной установке 2G11G2-ELBeam-OQ-03 (Torr Int, США) с безмасляной системой откачки и системой кварцевого контроля толщины. Напыление проводили на подложки из кристаллического кремния КЭФ-4.5 (100), плавленого кварца (SiO_2) и сапфира (С-срез), температуру которых 300°C поддерживали постоянной. Толщину пленок контролировали кварцевым датчиком, она составляла ~ 100 нм. Впоследствии пленки ожигали на воздухе при температурах от 300 до 400°C в течение 5 ч, также последовательно от 5 до 20 ч при 300°C .

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены на базе зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra (NT-MDT, г. Зеленоград) с применением He-Ne лазера на длине волны 632.8 нм. Исследования спектров КРС образцов проводили по схеме на отражение в диапазоне $50\text{--}900\text{ см}^{-1}$ с разрешением 0.9 см^{-1} . Все спектры были получены при комнатной температуре.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили в высококоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (Jeol, Япония). Образцы

в поперечном сечении для электронной микроскопии готовили по стандартной методике, последовательно осуществляя процедуру утонения механической шлифовкой—полировкой с последующим финишным распылением ионами аргона с энергией 4 кэВ.

Исследования методом дифракции рентгеновских лучей были выполнены на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в диапазоне $2\theta\ 10^{\circ}\text{--}80^{\circ}$ с шагом 0.02° ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, длина волны 0.15406 нм). Скорость сканирования составляла 2 град/мин. Полученные результаты анализировали с использованием базы данных PDF-2 Release 2009.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [17], что в зависимости от условий получения температура отжига, при которой может начаться формирование кристаллической фазы анатаза, варьируется в диапазоне от 300 до 450°C [18]. Таким образом, было исследовано влияние температуры и времени отжига на появление кристаллической фазы в изначально аморфной пленке TiO_x .

На рис. 1 и 2 представлены результаты спектроскопии КРС пленок TiO_x на подложках из кристаллического кремния в зависимости от температуры и времени отжига. Как известно, существуют несколько кристаллических модификаций диоксида титана, для которых наблюдаются характерные пики: рутил — 240 (мультифононный процесс), 443 (E_g), 610 см^{-1} (A_{1g}) [19, 20], анатаз — 143 (E_g), 195 (E_g), 396 (B_{1g}), 520 (A_{1g}) и 634 см^{-1} (E_g) [20–22] и брукит — 127 (A_{1g}), 154 (A_{1g}), 194 (A_{1g}), 247 (A_{1g}), 412 (A_{1g}), 502 (B_{1g}), 640 см^{-1} (A_{1g}) [20, 23].

Как можно видеть (рис. 1), исходные пленки TiO_x не демонстрируют характерных для кристаллической фазы пиков. В случае отжига при 300°C в течение 5 ч появляется пик на частоте $\sim 143\text{ см}^{-1}$, соответствующий колебаниям Ti–Ti в кристаллической фазе анатаза, наиболее интенсивный для данной фазы. С ростом температуры отжига интенсивность пика увеличивается и появляются дополнительные пики в областях 195, 396, 520 и 634 см^{-1} , также относящиеся к модам фазы анатаза, что может косвенно свидетельствовать об увеличении доли кристаллической фазы в пленке [24, 25]. Схожий эффект наблюдается при увеличении времени последовательного отжига от 5 до 20 ч (рис. 2).

Вследствие ограничения времени экспозиции, связанного с использованием подложки из кристаллического кремния, невозможно детально проследить изменения в спектре КРС до и после отжига. С этой целью на рис. 3 приведены спектры КРС пленки TiO_x на подложке сапфира до и

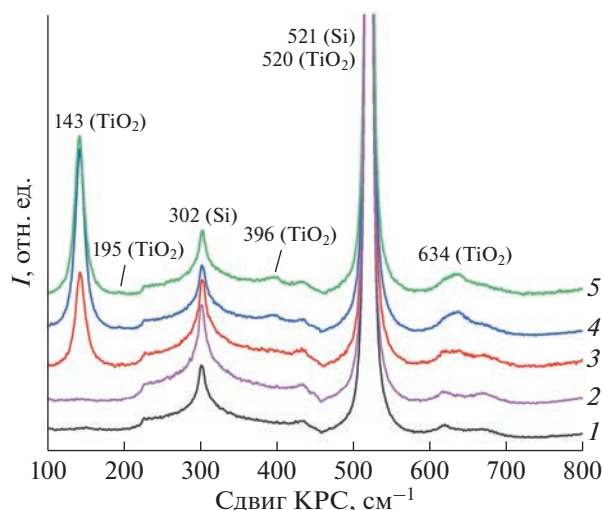


Рис. 1. Спектры КРС подложки Si (2) и образца TiO_x до (1) и после отжига при различных температурах: 3 – 300; 4 – 350; 5 – 400°C.

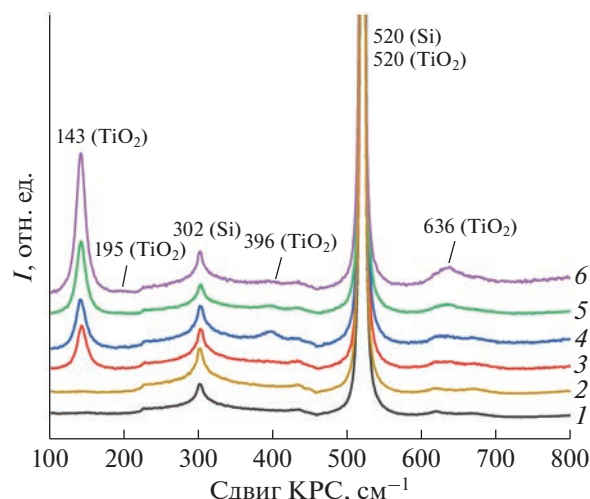


Рис. 2. Спектры КРС подложки Si (2) и образца TiO_x до (1) и после отжига при температуре 300°C в течение 5 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 ч (6).

после отжига при 400°C при большем времени экспозиции. В результате можно наблюдать серию острых пиков при 381, 418, 431, 442, 577, 645 и 751 см^{-1} , связанных с подложкой [26]. В спектре КРС пленки до отжига наблюдается широкое гало, характерное для аморфного диоксида титана [17]. В результате отжига в спектре можно четко выделить пики, относящиеся к фазе анатаза (143, 195, 396, 520 и 634 см^{-1}).

Наиболее подходящим для дальнейшего анализа изменения доли кристаллической фазы и ее размеров является пик, соответствующий колебаниям связей Ti–Ti ($\sim 143 \text{ см}^{-1}$). Согласно литературным данным [24], этот пик можно использовать для оценки размеров кристаллических включений в пленке по изменению его положения [25]. Для определения точного положения, полуширины и площади под пиком его аппроксимировали функцией Лоренца [21, 22]. В результате анализа можно сказать, что с увеличением времени отжига (от 5 до 20 ч при 300°C) доля кристаллической фазы растет, о чем свидетельствует увеличение площади под пиком. Кроме того, наблюдаемый сдвиг положения пика на 1.5 см^{-1} в синюю область косвенно подтверждает увеличение размеров кристаллитов [24, 25]. Схожий эффект наблюдается и при росте температуры отжига от 300 до 400°C в течение 5 ч. Однако при температурах отжига от 350 до 400°C увеличение площади под пиком не наблюдается, что может быть результатом прекращения роста доли кристаллической фазы. Положение пика также смещается в синюю область.

Для более детального анализа и определения размеров кристаллитов методами рентгенофазового анализа (РФА) и высокоразрешающей ПЭМ

были исследованы пленки TiO_x до и после отжига при температуре 400°C в течение 5 ч. Исследование методом РФА было проведено на образцах с подложкой из SiO_2 . На рис. 4 представлены дифрактограммы образцов до и после отжига, а также подложки SiO_2 . На них можно выделить пики, относящиеся к кювете-держателю (отмечены звездочками) и пики, относящиеся к кристаллической фазе TiO_2 – анатазу (отражения 100, 004, 200) [9, 25, 27, 28], что подтверждает результаты, полученные методом КРС.

На основании полученной дифрактограммы по формуле Шеррера [29] был определен средний размер кристаллита:

$$\langle D \rangle = \frac{K_{hkl} \lambda}{\text{FWHM}(2\theta) \cos \theta},$$

где $\text{FWHM}(2\theta)$ – уширение дифракционного максимума, связанное с размером частиц, K_{hkl} –

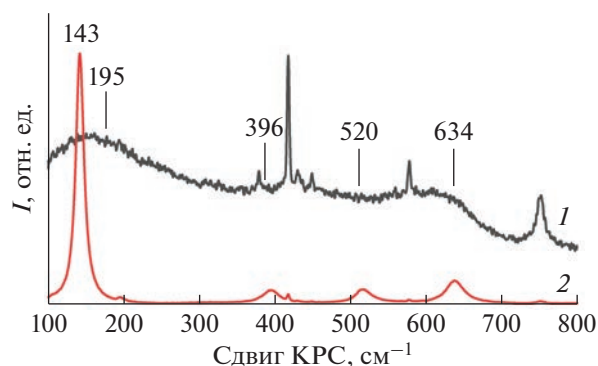


Рис. 3. Спектры КРС $\text{TiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ до (1) и после (2) отжига при 400°C в течение 5 ч.

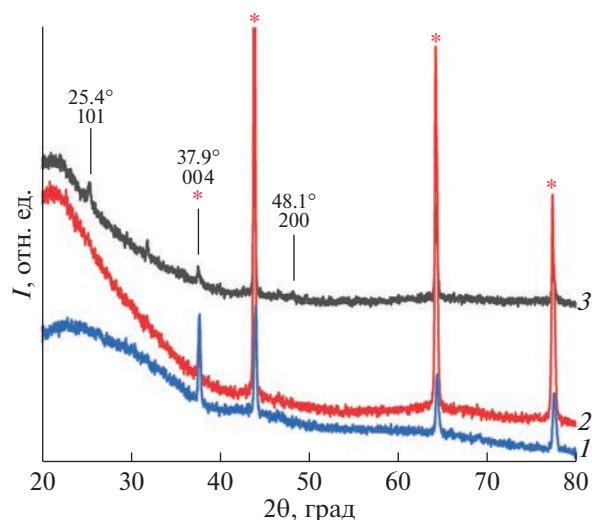


Рис. 4. Дифрактограммы подложки SiO_2 (1) и образца TiO_x до отжига (2) и после отжига при 400°C в течение 5 ч (3).

постоянная Шеррера (0.9) [25], λ — длина волны рентгеновского излучения, $\langle D \rangle$ — средний размер кристаллитов данной фазы в образце. Для определения $\langle D \rangle$ использовали пик анатаза 101. Ширину рефлекса находили, используя распределение Гаусса. В результате получен средний размер кристаллита $\langle D \rangle = 23 \pm 2$ нм.

Методом ПЭМ был исследован поперечный срез исходного и отожженного образцов TiO_x/Si . На рис. 5а представлено ПЭМ-изображение исходной пленки и картина дифракции на выделенном участке. На дифрактограмме присутствует широкое гало, что подтверждает преимущественно аморфную структуру пленки.

На рис. 5б показано ПЭМ-изображение отожженной при 400°C пленки TiO_x/Si и картина дифракции на выделенном участке. Несмотря на наличие аморфного фона, здесь уже четко просматриваются точечные рефлексы, доказывающие кристаллизацию пленки в процессе отжига [9, 28]. Наиболее интенсивные рефлексы соответствуют направлению [311], что свидетельствует о преобладании кристаллитов данного направления. Эта картина характерна для фазы TiO_2 типа анатаза. Также на рисунке выделены основные скопления нанокристаллов структурного типа анатаза. Кроме того, можно обратить внимание на кристаллизацию приповерхностного слоя толщиной порядка 15 нм (рис. 5в). Рефлексы на дифракционной картине соответствуют направлению [100]. Подобную картину также можно отнести к структурному типу анатаза. Из анализа ПЭМ-изображений были получены размеры зерен, которые находятся в диапазоне от 4 до 10 нм.

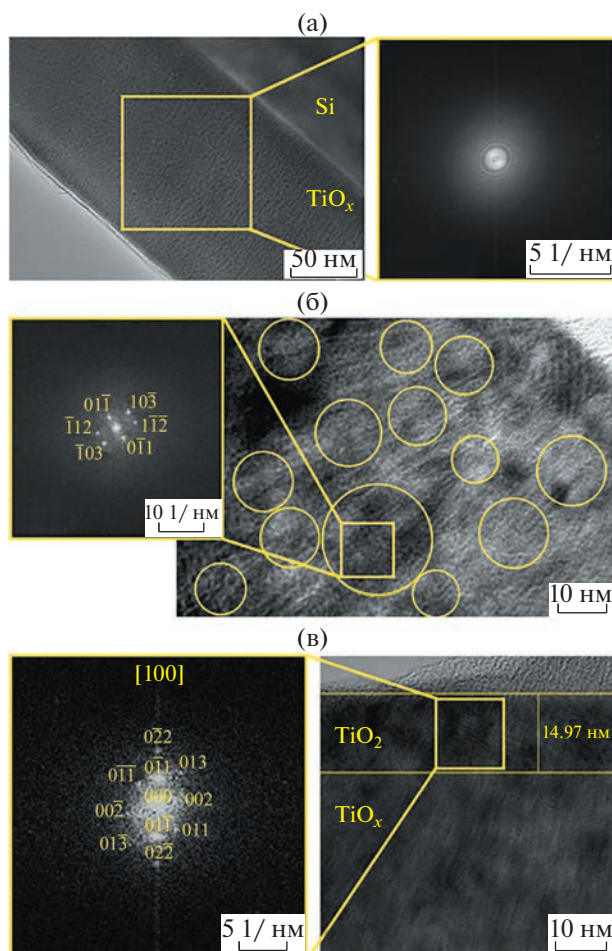


Рис. 5. ПЭМ-изображения образца TiO_x/Si : а — до отжига; б — отжиг при 400°C ; в — приповерхностная область после отжига при 400°C .

Можно заметить, что размер кристаллитов, полученный по формуле Шеррера, значительно больше по сравнению с размером зерен, полученным с помощью ПЭМ-анализа. Вероятно, это обусловлено тем, что результатом анализа данных ПЭМ является размер зерна, а не размер кристаллита, как в случае РФА. Из литературы известно, что размер кристаллита может значительно отличаться от размера зерна [30].

Кроме того, из ПЭМ-изображений видно, что в исследуемых образцах происходит кристаллизация приповерхностного слоя и в объеме пленки образуются нанокристаллы TiO_2 . С увеличением глубины количество нанокристаллов уменьшается. Наблюдаемый эффект может быть связан с уменьшением доли кислорода по глубине пленки из-за формирования при отжиге приповерхностного слоя, который может препятствовать диффузии кислорода вглубь пленки.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проделанной работы установлено, что отжиг аморфных пленок TiO_x , полученных методом электронно-лучевого испарения, в атмосферных условиях при 400°C приводит к их частичной кристаллизации с образованием фазы анатаза. Это подтверждено исследованиями КРС и РФА. Было установлено, что с увеличением времени и температуры отжига доля кристаллической фазы и ее размеры увеличиваются. Согласно данным спектроскопии КРС увеличение доли кристаллической фазы прекращается при температуре отжига свыше 350°C . В ходе анализа результатов, полученных методом РФА, был определен средний размер кристаллита, который составил величину $\langle D \rangle = 23 \pm 2$ нм. В результате исследований методом ПЭМ обнаружено, что при отжиге в пленках происходит кристаллизация приповерхностного слоя и в объеме формируются нанокристаллы TiO_2 . С увеличением глубины количество нанокристаллов уменьшается. Наблюдаемое явление можно объяснить недостатком кислорода в объеме.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lim J.-H., Bae D., Fong A. // J. Agric. Food Chem. 2018. V. 66. Iss. 51. P. 13533. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b06571>
2. Moreno V., Zougagh M., Ríos A. // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1050. Iss. 7. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.10.067>
3. Modestov A.D., Lev O. // J. Photochem. Photobiol. A. 1998. V. 112. Iss. 2–3. P. 261. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(97\)00269-4](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(97)00269-4)
4. Movchan B.A. // J. Mater. 1996. V. 48. P. 40. <https://doi.org/10.1007/BF03223243>
5. Singh J. // ASM J. 1996. V. 12. P. 27.
6. Hallan W.K., Lee D. // High-Temperature Protective Coatings / Ed. Singhal S.C. Warrendale: Metallurgical Society of AIME, 1983. P. 3.
7. Saravanan R., Gracia F., Stephen A. // Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis. Springer, 2017. P. 19. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_2
8. Wang W., Gu B., Liang L., Hamilton W.A., Wesolowski D.J. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. Iss. 39. P. 14789. <https://doi.org/10.1021/jp0470952>
9. Лебедев В.А. Методы повышения фотокаталитической активности TiO_2 и нанокмполитов на его основе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21. М.: МГУ, 2017. 123 с.
10. Cacciato G., Zimbone M., Ruffino F., Grimaldi M.G. // Green Nanotechnology – Overview and Further Prospects. InTech, 2016. Ch. 4. P. 87. <https://doi.org/10.5772/62620>
11. Baranowska-Wójcik E., Sz wajgier D., Oleszczuk P., Win iarska-Mieczan A. // Biol. Trace Elem. Res. 2019. V. 193. P. 118. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01706-6>
12. Кожевникова Н.С., Ульянова Е.С., Шалаева Е.В., Замятин Д.А., Бокуняева А.О., Юшков А.А., Колосов В.Ю., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Еняшин А.Н., Ворох А.С. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 346. <https://doi.org/10.1134/S0453881119030080>
13. Chen X., Mao S.S. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 7. P. 2891. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
14. Дуноюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Екатеринбург: Институт высокотемпературной электрохимии УРО РАН, 2015. 126 с.
15. Шымырбек С.Г. Получение и свойства тонкопленочных материалов на основе $\text{TiO}_2\text{—Me}_x\text{O}_y$, где Me – Cu, Zn, Ni золь–гель методом: дис. ... маг. хим. наук: 04.04.01. Томск, 2018. 68 с.
16. Золотухин Д.Б., Бурдовицин В.А., Тюньков А.В., Юшков Ю.Г., Окс Е.М., Голосов Д.А., Завадский С.М. // Успехи прикладной физики. 2017. № 5. С. 442.
17. Niilisk A., Moppel M., Pars M., Sildos I., Jantson T., Avarmaa T., Jaaniso R., Aarik J. // Cent. Eur. J. Phys. 2006. V. 4. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.1007/s11534-005-0009-3>
18. Lin C.-P., Chen H., Nakaruk A., Koshy P., Sorrell C.C. // En. Proc. 2013. V. 34. P. 627. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.794>
19. Hardcastle F.D. // J. Arkansas Acad. Sci. 2011. V. 65. P. 43. <https://doi.org/10.54119/jaas.2011.6504>
20. Nikodemski S., Dameron A.A., Perkins J.D., O'Hayre R.P., Ginley D.S., Berry J.J. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 32830. <https://doi.org/10.1038/srep32830>
21. Balachandran U., Eror N.G. // J. Solid State Chem. 1982. V. 42. P. 276. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8)
22. Mamedov S. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2015. V. 1806. P. 1. <https://doi.org/10.1557/opl.2015.377>
23. Iliev M.N., Hadjiev V.G., Litvinchuk A.P. // Vib. Spectrosc. 2013. V. 64. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.08.003>
24. Swamy V., Muddle M.C., Dai Q. // App. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 163118. <https://doi.org/10.1063/1.2364123>
25. Zhu K.-R., Zhang M.-S., Chen Q., Yin Z. // Phys. Lett. A. 2005. V. 340. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.04.008>
26. Li P.G., Lei M., Tang W.H. // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.10.032>
27. Wei X., Zhu G., Fang J., Chen J. // Int. J. Photoenergy. 2013. V. 18. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2013/726872>
28. Кузьмичева Г.М. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 5.
29. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
30. Mahmoud H.A., Narasimharao K., Ali T.T., Khalil K.M.S. // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. P. 48. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2465-x>

Effect of Annealing Conditions on the Formation of a Nanocrystalline Phase in TiO_x Films

A. V. Nezhdanov^{1, *}, A. O. Zhukov¹, D. V. Shestakov¹, L. M. Vinogradova¹, A. A. Skrylev¹, A. V. Ershov¹, D. A. Pavlov¹, A. I. Andrianov¹, A. S. Markelov¹, G. De Filpo², M. Baratta², A. I. Mashin¹

¹*National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia*

²*Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche (CTC), Università della Calabria, Rende, Cosenza, 87036 Italy*

**e-mail: nezhdanov@phys.unn.ru*

Annealing of amorphous TiO_x films obtained by electron-beam evaporation under atmospheric conditions at temperatures from 300 to 400°C is found to lead to the formation of an anatase crystalline phase. According to Raman spectroscopy data, the increase in the fraction of the crystalline phase stops at an annealing temperature above 350°C. According to the results of X-ray phase analysis, the average crystallite diameter is about 23 nm. Electron microscopy studies have shown that, upon annealing, the near-surface layer (15 nm thick) crystallizes in the films, and TiO_2 nanocrystals with sizes from 4 to 10 nm are formed in the bulk. As the depth increases, the number of nanocrystals decreases.

Keywords: titanium dioxide, thin films, anatase, nanocrystals, electron beam evaporation, thermal annealing, Raman scattering, X-ray phase analysis, transmission electron microscopy.

УДК 666.3:54-31:46.62:546.64:546.650:546.655:621.3.032.35

ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДИК ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ОПТИМИЗАЦИИ ТРАЕКТОРИИ СПЕКАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИК $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$

© 2023 г. А. П. Завьялов^{а, б, *}, Д. Ю. Косьянов^{б, **}

^аИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^бНОЦ “Передовые керамические материалы”, Дальневосточный федеральный университет,
Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: Zav_Alexey@list.ru

**e-mail: Kosianov.diu@dvfu.ru

Поступила в редакцию 15.01.2023 г.

После доработки 10.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Развитие большинства отраслей осветительной техники ставит задачу разработки передовых высокомошных белых светодиодов. Их конструкция предполагает совмещение двух базовых элементов — высокомошного синего светодиода либо лазерного диода с желтым люминофорным конвертером, способным выдерживать высокую тепловую нагрузку. В последнее время активно ведутся разработки твердотельных (в первую очередь керамических) люминофоров на основе Ce:YAG , содопированных так называемыми “красными” ионами, которые обладают высокой теплопроводностью и термической устойчивостью. Дополнительно рассматривают возможность создания на их основе композитных архитектур с вторичной термостабильной фазой корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающей в разы большей теплопроводностью при близком коэффициенте теплового расширения. Разработка карты спекания сложных систем на основе твердых керамических растворов требует обязательного контроля их структурно-фазового состояния методом рентгеновской дифракции. Однако не всегда лабораторного оборудования достаточно для понимания происходящих при спекании процессов. Поэтому в настоящей работе на примере бифазных керамик $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ проведена оптимизация траектории их спекания с применением дифракции синхротронного излучения. Композиты синтезированы методом реакционного искрового плазменного спекания порошков исходных оксидов. Показано, что при фиксированной величине прикладываемого давления 30 МПа и длительности изотермического выдерживания 15 мин единая фаза твердого раствора $\text{Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ формируется лишь при температурах спекания не менее 1450°C. При таких высоких температурах спекания наблюдаются признаки рекристаллизации ввиду близости эвтектического плавления. Увеличение времени выдерживания до 30 мин позволяет снизить температуру формирования бифазной структуры до 1425°C и предотвратить нежелательную рекристаллизацию. Однако последующие повышение давления до 90 МПа приводит к сосуществованию в системе нескольких вариаций фазы типа YAG.

Ключевые слова: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$, керамические люминофоры, YAG, Ce:YAG , $(\text{Y,Gd})\text{AG}$, GAG, композитная керамика, реакционное искровое плазменное спекание, синхротронное излучение, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S1028096023100229, **EDN:** ZQBUTA

ВВЕДЕНИЕ

Развитие большинства отраслей осветительной техники ставит задачу разработки передовых высокомошных белых светодиодов. Они должны обладать не только хорошими оптическими характеристиками, среди которых высокая светоотдача, индекс цветопередачи, регулируемая цветовая температура, но и тепловыми — жаропрочностью, теплопроводностью и другими свойствами

[1–3]. В последнее время в роли идеального конвертера цвета для данных систем рассматривают композитные керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ [4, 5].

YAG являются передовыми поликристаллическими матрицами благодаря хорошим термическим свойствам — термической прочности, трещиностойкости и теплопроводности ~9–14 Вт/(м · К) [6]. У $\text{Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ в форме оптических керамик отсутствует явное термическое гашение интенсивности фотолюминесценции при высокой мощ-

ности и интенсивности накачки [7]. Создание бифазной керамики со второй фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ возможно благодаря близости коэффициентов теплового расширения — $8.4 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $8.0 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ для YAG [8, 9]. Теплопроводность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно выше и составляет 32–35 Вт/(м · К) [10], что улучшает теплоотвод и позволяет кратно увеличить мощность накачки синего светодиода либо лазерного диода. При оптимизированном соотношении компонентов (составных фаз) теплопроводность композита может достигать ~19–24 Вт/(м · К) [11–14].

Ранее Д.Ю. Косьяновым и сотрудниками был предложен и успешно апробирован новый подход к получению мелкозернистых, оптически прозрачных керамик $\text{RE}^{3+}\text{:YAG}$ (RE — редкоземельный элемент) методом реакционного искрового плазменного спекания оксидных порошковых систем $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—RE}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ (например, [15]). Настоящая работа посвящена оптимизации траектории реакционного искрового плазменного спекания композитных керамик $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce:(Y,Gd)AG}$ с применением дифракции синхротронного излучения (СИ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного сырья использовали высокочистые коммерческие оксидные порошки: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.99%, Fenghe Ceramic Co., Ltd, Китай; $d \sim 0.2\text{--}0.4 \text{ мкм}$), Y_2O_3 (99.999%, Fujian Changting Golden Dragon Co., Ltd, Китай; $d \sim 5 \text{ мкм}$), Gd_2O_3 (99.999%, Jining Zhongkai New Materials Co., Ltd, Китай; $d \sim 3\text{--}5 \text{ мкм}$), CeO_2 (99.99%, Alfa Aesar Chemical Co., Ltd, Китай; $d \sim 2\text{--}3 \text{ мкм}$). Для керамик молярное соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{гранат}$ составляло 0.75, концентрации Ce^{3+} и Gd^{3+} — 0.1 и 25 ат. % в соответствии с брутто-формулой $(\text{Y}_{0.749}\text{Gd}_{0.25}\text{Ce}_{0.001})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. В качестве комплексной спекающей добавки использовали 0.8 мас. % тетраэтоксисилана и 0.08 мас. % MgO. Порошковую смесь готовили в планетарной мельнице QM-3SP2 (Nanjing Chi Shun Technology Development Co., Ltd, Китай) в течение 12 ч со скоростью вращения 279 об./мин, используя этанол в качестве диспергатора и корундовые шарики в качестве мелющих тел. Полученную однородную суспензию высушивали при 70°C, просеивали через сито 200 меш и прокаливали в воздушной атмосфере при 600°C в течение 4 ч.

Спекание порошковых смесей при навеске 1.5 г проводили на установке SPS-515S (Dr. Sinter LABTM, Япония) в графитовом тигле с внутренним диаметром 15 мм, проложенном графитовой бумагой изнутри. Использовали двухстадийный нагрев — до 1000°C со скоростью 100 град/мин, а далее до температуры выдерживания со скоростью 50 град/мин. В двух экспериментальных сериях варьировались различные параметры спека-

ния. В “температурной” серии внешнее давление составляло 30 МПа при длительности изотермического выдерживания 15 мин, а температура спекания варьировалась — 1350, 1400, 1425 и 1450°C. В серии “по давлению” время выдерживания было увеличено до 30 мин, температура спекания составляла 1425°C (этот выбор параметров обусловлен результатами исследования предыдущей серии), а варьировалась величина прикладываемого давления — 30, 60 и 90 МПа. После спекания образцы керамик отжигали на воздухе при 1300°C в течение 5 ч для восстановления кислородных вакансий и снятия остаточных напряжений.

Для характеристики образцов применяли две методики с использованием СИ, реализованные в Центре коллективного пользования (ЦКП) “Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ)” на базе Уникальной научной установки (УНУ) “Комплекс ВЭПП-4 — ВЭПП-2000” в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН [16].

Для качественного исследования полноты формирования твердого раствора проведена прецизионная съемка рефлекса 1004 фазы типа YAG с использованием СИ на экспериментальной станции “Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние” канала 2 накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ [17]. Выбор этого рефлекса обусловлен тем, что он достаточно интенсивный и, с одной стороны, не пересекается с рефлексами фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а с другой стороны, находится в “дальней” области, где лучше проявлены эффекты, связанные с “расслоением” рефлексов, соответствующих близким межплоскостным расстояниям. Съемку проводили в диапазоне $2\theta \ 86.2^\circ\text{--}87.7^\circ$ с шагом 0.01° на длине волны СИ $1.5391 \pm 0.0003 \text{ \AA}$. Характеристики пиков определяли при аппроксимации функцией Войта с использованием открытого программного обеспечения для нелинейной аппроксимации кривых и анализа данных “Fityk 1.3.1” [18].

Дополнительно получены дифрактограммы с помощью двухкоординатного детектора на экспериментальной станции “Дифрактометрия в “жестком” рентгеновском диапазоне” канала 4 накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ [19]. Съемку проводили детекторной системой mar345 (MarResearch, Германия) на длине волны СИ $0.3685 \pm 0.0006 \text{ \AA}$, щели коллиматора размером $0.3 \times 0.3 \text{ мм}$, расстояние от образца до детектора 246.1 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны результаты съемки дифракционного рефлекса 1004 фазы типа YAG. Определенные на основе аппроксимации характеристики рефлекса представлены в табл. 1.

Для “температурной” серии можно проследить этапы формирования твердого раствора по

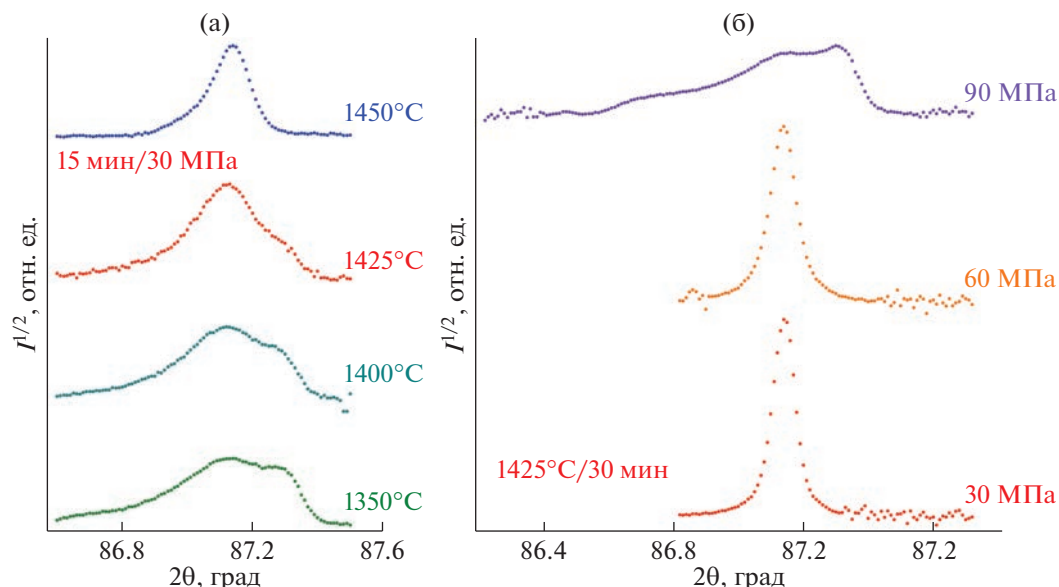


Рис. 1. Дифракционный рефлекс 1004 фазы типа YAG: а – “температурная” серия 1350–1450°C/15 мин/30 МПа; б – серия “по давлению” 1425°C/30 мин/30–90 МПа.

двойной структуре рефлекса (рис. 1а). Соотношение между вариантами твердого раствора, определенное по площадям под графиками аппроксимирующих функций, изменяется как 75.2 : 24.8–83.0 : 17.0–83.3 : 16.7 по мере увеличения температуры выдерживания 1350–1400–1425°C. Хотя последнее изменение соотношения площадей не выглядит существенным, оно сопровождается изменением отношения высоты к ширине меньшего пика на ~23% – происходит его уменьшение и

уширение, что можно трактовать как “измельчение” рецессивного варианта твердого раствора по мере его “исчезновения”. По достижении температуры 1450°C единичная структура дифракционного рефлекса свидетельствует о завершении процесса формирования твердого раствора. Только в случае образца “1350°C” средневзвешенное положение пика заметно отклоняется от значения для образца “1450°C”.

Таблица 1. Оценка параметров рефлекса 1004 фазы типа YAG

Варьируемый параметр серии	Доля по площади, %	Отношение высоты к ширине, 10^3 отн. ед./град	Положение, град	Средневзвешенное положение, град
“Температурная” серия: 1350–1450°C/15 мин/30 МПа				
1350°C	75.2	2.8	87.14	87.18
	24.8	1.9	87.30	
1400°C	83.0	3.1	87.12	87.15
	17.0	1.4	87.29	
1425°C	83.3	6.0	87.13	87.15
	16.7	1.1	87.28	
1450°C	100	8.0	87.14	
Серия “по давлению”: 1425°C/30 мин/30–90 МПа				
30 МПа	100	43	87.14	
60 МПа	100	39	87.14	
90 МПа	8.7	0.16	86.76	87.17
	62.7	1.9	87.16	
	28.5	2.4	87.32	

При исследовании образца “1450°C” в различных точках наблюдалось существенное изменение интенсивности рефлекса 1004 фазы типа YAG. Исследование картин двумерной дифракции позволило прояснить ситуацию. Так, в случае образца “1450°C” кроме однородных колец картина содержала яркие одиночные пятна как на соответствующих фазе типа YAG кольцах, так и на кольцах фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в то время как в случае прочих образцов наблюдались только однородные кольца. Можно заключить, что в образце “1450°C” фиксируется начало рекристаллизации, свойственное поликристаллическим системам вблизи плавления. В данном случае плавление следует считать эвтектическим [20]. По этой причине следует признать температуру спекания 1450°C слишком высокой для получения мелкозернистой керамики. Проблема неоконченного формирования твердого раствора при температуре спекания 1425°C была решена увеличением времени выдерживания до 30 мин. Эти температурно-временные параметры использовали в экспериментах по оптимизации величины прикладываемого давления в ходе искрового плазменного спекания.

Для серии “по давлению” увеличение варьируемого параметра приводит к иным результатам (рис. 16). Прежде всего следует отметить, что образец “1425°C” в “температурной” серии и образец “30 МПа” в серии “по давлению” отличаются только временем изотермического выдерживания. Видно, что его увеличение от 15 до 30 мин позволило достичь формирования единой фазы твердого раствора $\text{Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ при прочих равных параметрах. Повышение давления искрового плазменного спекания от 30 до 60 МПа несколько уширило дифракционный пик. А в случае образца “90 МПа” наблюдается тройная структура рефлекса с рассчитанным по площади под пиком соотношением между составляющими 8.7 : 62.7 : 28.5 при некотором изменении средневзвешенного положения рефлекса. Исследование двумерных картин дифракции образцов серии “по давлению” не выявило никаких особенностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оптимизация траектории реакционного искрового плазменного спекания композитных керамик $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ с применением методов дифракции СИ. Особенности структурно-фазового состояния выявлены на примере двух экспериментальных серий образцов.

Для первой серии поддерживаемое при спекании давление составляло 30 МПа, а варьировалась температура изотермического выдерживания при его длительности 15 мин. Показано, что до температуры спекания 1425°C включительно сохраняется двойная структура рефлекса, свидетельствующая о незавершенности процесса формирования твердого раствора. Формирование

однофазного твердого раствора фиксируется при 1450°C, однако проявляются признаки рекристаллизации ввиду близости эвтектического плавления.

Для второй серии выбрана температура выдерживания 1425°C, его время было увеличено с 15 до 30 мин, а в качестве варьируемого параметра рассматривали величину прикладываемого давления. Увеличение длительности выдерживания в режиме 1425°C/30 МПа позволило достичь формирования единой фазы твердого раствора $\text{Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ без рекристаллизации. Повышение давления до 90 МПа привело к сосуществованию в системе нескольких вариаций фазы типа YAG.

Таким образом, чистая кристаллическая композитная система корунд—гранат $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ с единой фазой соответствующего твердого раствора была успешно синтезирована методом реакционного искрового плазменного спекания при 1425°C/30 мин/30–60 МПа. Последующую оптимизацию режимов спекания следует вести не только с позиции формирования целевого фазового состава керамики, но и при анализе ряда ключевых характеристик получаемого материала — зеренной структуры, остаточной пористости, теплопроводности, жаропрочности и прочих.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10242). Завьялов А.П. благодарен Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № FWUS-2021-0004). Косьянов Д.Ю. благодарен Совету по грантам Президента Российской Федерации (стипендия № СП-3221.2022.1) за финансовую поддержку исследований по развитию методов получения передовых керамических материалов. В работе использовано оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4—ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН. Авторы также выражают благодарность О.О. Шичалину, Xin Liu и профессору Jiang Li за помощь в получении образцов керамик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pimputkar S., Speck J.S., Denbaars S.P., Nakamura S. // *Nat. Photonics*. 2009. V. 3. P. 180. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.32>
2. Li S., Wang L., Hirotsaki N., Xie R.-J. // *Laser Photonics Rev.* 2018. V. 12. № 12. P. 1800173. <https://doi.org/10.1002/lpor.201800173>
3. Schubert E.F., Kim J.K. // *Science*. 2005. V. 308. P. 1274. <https://doi.org/10.1126/science.1108712>
4. Liu X., Qian X., Hu Z., Chen X., Shi Y., Zou J., Li J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 2149. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.054>
5. Kosyanov D.Yu., Liu X., Vornovskikh A.A., Kosianova A.A., Zakharenko A.M., Zavjalov A.P., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu., Kuryavii V.G., Qian X., Zou J., Li J. // *Ma-*

- ter. *Charact.* 2021. V. 172. P. 110883.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110883>
6. Ling J., Zhou Y., Xu W., Lin H., Lu S., Wang B., Wang K. // *J. Adv. Ceram.* 2020. V. 9. P. 45.
<https://doi.org/10.1007/S40145-019-0346-0>
 7. Wang J., Tang X., Zheng P., Li S., Zhou T., Xie R.J. // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 3901.
<https://doi.org/10.1039/C9TC00506D>
 8. Cai P.Z., Green D.J., Messing G.L. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P. 1929. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1997.TB03075.X>
 9. Cai P.Z., Green D.J., Messing G.L. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P. 1929.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1997.TB03075.X>
 10. Gupta T.K., Valentich J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1971. V. 54. P. 355.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1971.TB12315.X>
 11. Berman R., Foster E.L., Ziman J.M. // *Proc. R. Soc. London. A.* 1955. V. 231. P. 130.
<https://doi.org/10.1098/RSPA.1955.0161>
 12. Cozzan C., Lheureux G., O'Dea N., Levin E.E., Graser J., Sparks T.D., Nakamura S., DenBaars S.P., Weisbuch C., Seshadri R. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 5673.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b00074>
 13. Liu Z., Li S., Huang Y., Wang L., Zhang H., Jiang R., Huang F., Yao X., Liu X., Huang Z. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 785. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.175>
 14. Zhao H., Li Z., Zhang M., Li J., Wu M., Li X., Chen J., Xie M., Li J., Sun X. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 653.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.017>
 15. Li S., Zhu Q., Tang D., Liu X., Ouyang G., Cao L., Hirasaki N., Nishimura T., Huang Z., Xie R.-J. // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. P. 8648.
<https://doi.org/10.1039/C6TC03215J>
 16. Kosyanov D.Yu., Vornovskikh A.A., Zakharenko A.M., Gridasova E.A., Yavetskiy R.P., Dobrotvorskaya M.V., Tolmachev A.V., Shichalin O.O., Papynov E.K., Ustinov A.Yu., Kuryavyy V.G., Leonov A.A., Tikhonov S.A. // *Opt. Mater.* 2021. V. 112. P. 110760.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110760>
 17. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkhaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karmaev S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I., Nikitin S.A., Nikolaev I.B., Sinyatkin S.V., Vobly P.D., Zolotarev K.V., Zhuravlev A.N. // *Phys. Proc.* 2016. V. 84. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
 18. Shmakov A.N., Mytnichenko S.V., Tsybulya S.V., Solovyeva L.P. // *J. Struct. Chem.* 1994. V. 35. № 2. P. 224.
<https://doi.org/10.1007/BF02578312>
 19. Wojdyr M. // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
 20. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentshev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2001. V. 470. № 1–2. P. 80.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01029-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01029-4)
 21. Sai Q., Xia C. // *J. Lumin.* 2017. V. 186. P. 68.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.011>

Application of Synchrotron Radiation Diffraction Techniques for Optimizing the Sintering Trajectory of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ Composite Ceramics

A. P. Zavjalov^{1, 2, *}, D. Yu. Kosyanov^{2, **}

¹*Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, 630128 Russia*

²*SEC “Advanced Ceramic Materials”, Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia*

*e-mail: Zav_Alexey@list.ru

**e-mail: Kosyanov.diu@dvfu.ru

The development of most branches of lighting technology poses the challenge of developing advanced high-power white light-emitting diodes. Their design involves the combination of two basic elements – a high-power blue light-emitting diode or a laser diode with a yellow phosphor converter that can withstand high thermal loads. Recently, the development of solid-state (primarily ceramics) phosphors based on Ce:YAG , co-doped with the so-called “red” ions with high thermal conductivity and thermal stability, has been actively pursued. Additionally, the possibility of creating on their basis composite structures with a secondary thermostable phase of corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, which has many times higher thermal conductivity at a close coefficient of thermal expansion, is being considered. The development of a sintering map for complex systems based on solid ceramics solutions requires mandatory control of their structural-phase state by X-ray diffraction. However, laboratory equipment is not always sufficient to understand the processes occurring during sintering. Therefore, in this work, on the example of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ biphasic ceramics, we optimized the trajectory of their sintering using diffraction of synchrotron radiation. The composites were synthesized by the method of reactive spark plasma sintering of powders of the initial oxides. It is shown that at the fixed applied pressure of 30 MPa and an isothermal holding for 15 min, a single phase of the $\text{Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$ solid solution is formed only at temperatures of at least 1450°C. At such high sintering temperatures, signs of recrystallization are observed due to the proximity of eutectic melting. Increasing the exposure time to 30 min makes it possible to lower the temperature of formation of the biphasic structure to 1425°C and prevent undesirable recrystallization. However, the subsequent increase in pressure to 90 MPa leads to the coexistence of several variations of the YAG-type phase in the system.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ce:}(\text{Y,Gd})\text{AG}$, ceramic phosphors, YAG, Ce:YAG , $(\text{Y,Gd})\text{AG}$, GAG, composite ceramics, reactive spark plasma sintering, synchrotron radiation, X-ray diffraction.

УДК 53.07:535-34

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СТАНЦИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА НАКОПИТЕЛЕ ВЭПП-4М

© 2023 г. Б. Г. Гольденберг^{a, b, c, *}, И. С. Гусев^{b, c}, Я. В. Зубавичус^{a, c, d}

^aЦентр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов”
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Кольцово, 630059 Россия

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

^cНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

^dИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: b.g.goldenberg@srf-skif.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 22.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

На канале № 1 вывода синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-4М ИЯФ СО РАН создана специализированная Технологическая станция для проведения учебно-демонстрационных работ в целях подготовки студентов профильных специальностей, а также новых пользователей, тестирования экспериментального оборудования и проведения предварительных или вспомогательных экспериментов. Непосредственное участие студентов в разработке элементов станции синхротронного излучения и методик проведения экспериментов повышает вовлеченность молодых специалистов в работы на синхротронном излучении и разработку оборудования для экспериментальных станций создаваемого источника ЦКП “СКИФ”. Модульная концепция построения станции дает возможность реализовывать различные методики и развивать установку. В статье описаны устройство станции, параметры излучения, в сравнении с другими действующими станциями синхротронного излучения в ИЯФ СО РАН. Представлены примеры реализованных на станции методик, полученные в ходе выполнения учебных работ. Продемонстрирована работа автоматизированного фотодиодного монитора для визуализации и контроля интенсивности пучка излучения. Реализованная методика рентгенофлуоресцентного элементного анализа на синхротронном излучении в вакууме дает возможность анализировать легкие элементы, недоступные для анализа на ранее действующих станциях. Описаны перспективы развития Технологической станции.

Ключевые слова: синхротронное излучение, экспериментальная станция, рентгеновский пучок, монохроматор, спектральные измерения, рентгенофлуоресцентный анализ, обучение.

DOI: 10.31857/S1028096023100060, EDN: JRQJSJ

ВВЕДЕНИЕ

Синхротронное излучение (СИ) — электромагнитное излучение, которое испускается заряженными частицами, движущимися по круговым орбитам с ультрарелятивистскими скоростями [1] — уникальный инструмент исследования состава и структуры вещества, а также радиационных технологий. В мире действуют примерно 50 научных центров на источниках синхротронного излучения. Исследовательские станции предназначены для реализации конкретных методик. В качестве примера можно привести станцию Структурного материаловедения [2] для исследования особенностей пространственной организации функциональных материалов, станцию “Белок” [3] для проведения рентгеновской дифрактометрии макромолекулярных монокристаллов на Курчатовском источнике синхротронного излучения (Москва,

Россия) или станцию на канале ID02 ESRF (Гренобль, Франция) для исследований малоуглового рентгеновского рассеяния с временным разрешением [4]. Такие станции предоставляют пользователям высокотехнологичный прецизионный инструмент для выполнения определенных исследований. В ведущих мировых исследовательских центрах большое внимание уделяют популяризации высокотехнологичных методов исследований среди школьников старших классов и студентов. В США существует специальная программа национальной академии наук под названием “Introducing Synchrotron into the Classroom,” или сокращенно InSynC, разработанная для обеспечения преподавателям и студентам возможности участвовать в оригинальных исследованиях, проводимых в самых современных исследовательских лабораториях на каналах СИ, чтобы

увидеть, как собирают, обрабатывают и интерпретируют данные. Реализация программы заключалась во внедрении технологий удаленного доступа как на станциях СИ, так и в школах. Таким образом, учащиеся могут наблюдать, обсуждать и частично участвовать в управлении проведением эксперимента в режиме реального времени [5]. Подобные программы, нацеленные на вовлечение старшеклассников в естественнонаучные исследования посредством экскурсий и модельных лабораторных работ, существуют на австралийском синхротроне [6], канадском источнике СИ [7]. Во Франции действует программа взаимодействия парижской центральной школы и синхротрона ESRF [8] охватывающая экскурсии, виртуальные работы и непосредственное участие в экспериментах на каналах СИ.

В Новосибирской области реализуется проект источника синхротронного излучения поколения 4+ “СКИФ”. По предварительным оценкам, при эксплуатации ЦКП “СКИФ” потребуется около 150 специалистов, работающих на экспериментальных станциях СИ, и занимающихся разработкой новых экспериментальных методов [9]. В ЦКП Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) на базе накопителей ВЭПП-3 и ВЭПП-4М в ИЯФ СО РАН им. Г.И. Будкера [10] действуют экспериментальные станции СИ, на которых реализованы методики дифракционных исследований структуры вещества [11, 12], рентгеноспектрального анализа элементного состава объектов [13, 14], EXAFS-спектроскопии [15], технологических приложений [16] и тому подобные. Практическую подготовку студентов уже сейчас проводят на действующих экспериментальных станциях. Необходимо отметить, что оборудование станций, на которых ведут рутинные эксперименты, настраивают для решения конкретной задачи, и его разборка или перенастройка в учебных целях недопустима, поскольку это существенно сократит доступное для текущих экспериментов время. Таким образом, возможно участие студентов в проведении экспериментов и обработке результатов, но не в настройке оборудования станций. Необходимость подготовки не только пользователей, но и специалистов для создания и эксплуатации экспериментальных станций на источнике “СКИФ” мотивировала создание дополнительной специальной станции.

Технологическая станция СИ представляет собой стенд для обучения будущих специалистов основам экспериментальной работы на СИ. В процессе сборки и наладки оборудования станции студенты смогут получить наглядное представление о принципах работы всей системы и реальный опыт подготовки и проведения экспериментов с СИ [17]. Также этот стенд удобен для тестирования новых элементов аппаратуры для

синхротронных экспериментов, например, рентгеновских детекторов.

СОСТАВ УСТАНОВКИ

На Технологической станции есть набор относительно стандартных элементов пользовательских станций, использующих СИ: вакуумируемый до уровня 10 Па канал вывода СИ, модуль монохроматора и модуль измерений, в которых размещены подвижки, монохроматор, детекторы и прочее оборудование. Вариативность компоновки оборудования станции открывает возможности проведения демонстрационных и учебных работ с применением различных методик исследований на синхротронном излучении.

На рис. 1 представлена схема компоновки Технологической станции. В первой камере установлены монохроматор прорезного типа [18] из кристалла Si(111) и блоки рентгеновских щелей для формирования размеров пучка СИ и отсекающего прямого пучка и рассеянного излучения. Все элементы оснащены моторизованными подвижками, что позволяет выполнять настройку в закрытой камере с включенным пучком СИ. Кристалл-монохроматор установлен на прецизионный гониометр с амплитудой качания 30° , точность позиционирования $-0.05^\circ \pm 0.025^\circ$, минимальный шаг перемещения 0.0005° . Вертикальное положение кристалла можно регулировать в диапазоне 10 мм с точностью ± 1 мкм с помощью вертикальной подвижки 3 (рис. 1). Рентгеновские ножи 1 и 4 установлены на линейных подвижках с точностью позиционирования 3 мкм. Таким образом, в первой камере происходит формирование размеров и спектра пучка СИ.

Для контроля интенсивности СИ и автоматизации настройки положения элементов формирования размеров пучка фотонов в камере монохроматора также установлен фотодиодный монитор пучка 5. На вертикально установленной линейной подвижке в металлическом корпусе размещен кремниевый $p-i-n$ фотодиод. Перед диодом опционально может быть установлен полированный кристалл сцинтиллятора CdWO_4 толщиной 0.4 мм. Перед сцинтиллятором расположена рентгеновская диафрагма из тантала шириной 4 мм и высотой 0.4 мм, определяющая пространственную чувствительность монитора.

Во второй камере размещены исследуемые образцы, энерго-дисперсионный детектор и вспомогательные элементы — люминофорный экран, CCD-камеры для визуального контроля совмещения. Эти элементы моторизованы для настройки под пучком СИ. В данной конфигурации реализована методика рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава образца.

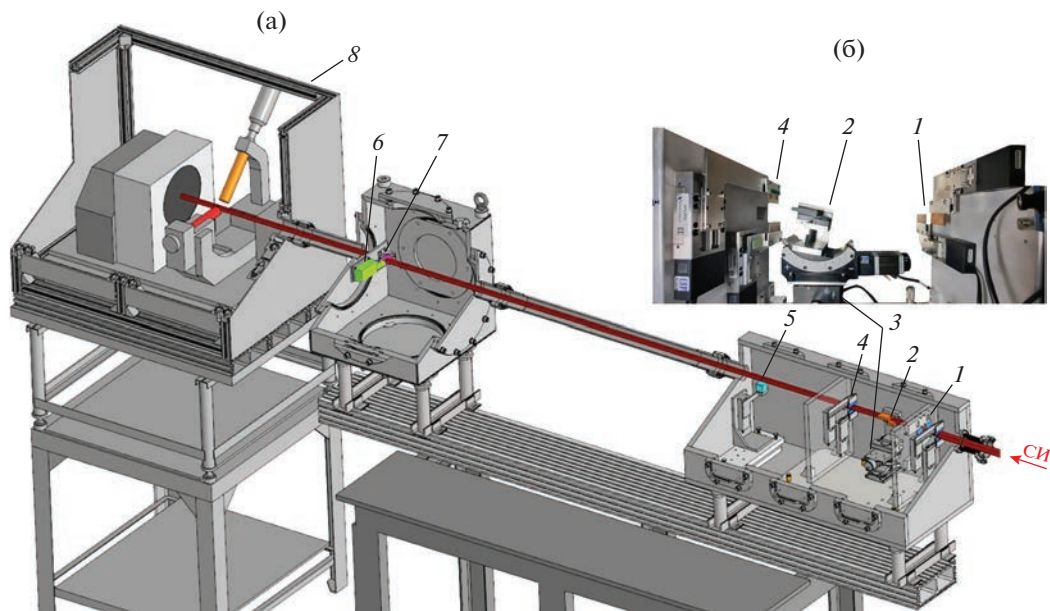


Рис. 1. (а) Схематическое изображение Технологической станции СИ: 1 – блок входных щелей; 2 – прорезной кристалл-монокроматор; 3 – вертикальная подвижка монокроматора; 4 – выходные щели; 5 – фотодиодный монитор пучка; 6 – энергодисперсионный детектор Amptek; 7 – образец. На вкладке: (б) размещение в камере монокроматора с комплектом щелей.

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СТАНЦИИ**

Синхротронное излучение на Технологическую станцию выводится из поворотного магнита накопителя ВЭПП-4М, радиус кривизны поворота в точке выхода излучения составляет 34.55 м. В табл. 1 приведены расчетные характеристики излучения на уровне размещения образца на Технологической станции СИ в двух основных режимах работы ВЭПП-4М. Для сравнения приведены характеристики излучения, используемого в рутинных экспериментах на станциях “LIGA-технология и рентгеновская литография” [16] и “Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ” ВЭПП-3 [1, 19]. На рис. 2 представлены расчетные спектры СИ на Технологической станции при двух типичных режимах работы ВЭПП-4М (при энергии электронов 4.5 и 3.5 ГэВ, при среднем токе 10 мА).

Для сравнения приведен спектр излучения для ВЭПП-3 в типичном режиме, используемом в большинстве рутинных экспериментов, реализуемых в исследовательском Центре при энергии электронов 2 ГэВ и среднем токе 100 мА. Как видно, при энергии электронов 4.5 ГэВ в ВЭПП-4М спектральное распределение на Технологической станции близко к спектру ВЭПП-3, хотя и меньше по интенсивности. Это позволяет реализовать многие из методик, используемых на станциях ВЭПП-3.

При энергии электронов 3.5 ГэВ в ВЭПП-4М спектральный поток смещается в область с большей длиной волны излучения и становится заметно слабее, что, однако, не мешает проведению учебно-демонстрационных работ. Данный режим работы ВЭПП-4М интересен тем, что аналогичен режиму работы коллайдера, используемому при проведении исследований в области физики элементарных частиц, когда электростатическим по-

Таблица 1. Сравнение основных характеристик СИ

Параметры	ВЭПП-4М		ВЭПП-3
Энергия электронов, ГэВ	4.5	3.5	2.0
Магнитное поле в точке излучения, кгс	4.34	3.38	20
Средний ток электронов, мА	8	8	80
Суммарная толщина разделительных бериллиевые окна в канале, мкм	800	800	500
Критическая энергия фотонов E_c , кэВ	5.86	2.76	5.33
Расстояние от точки излучения, м	21	21	20

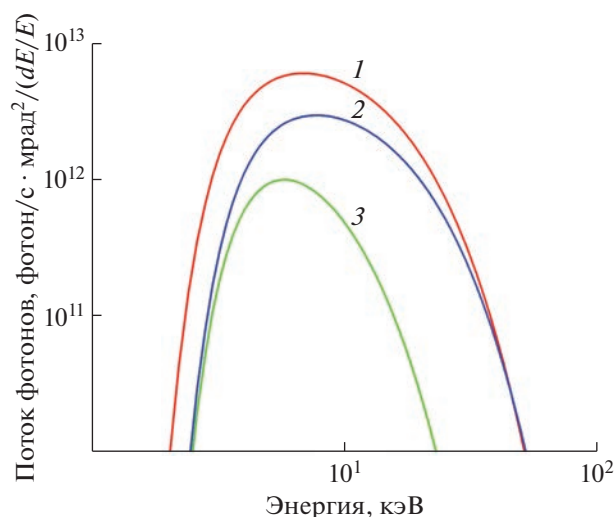


Рис. 2. Сравнение потоков СИ в типичном режиме работы на станциях СИ ВЭПП-3 (1) и на Технологической станции СИ ВЭПП-4М при энергии электронов 4.5 (2) и 3.5 ГэВ (3); $dE/E = 0.001$.

лем разводят по вертикали пучки электронов и позитронов в накопителе, однако орбита электронов в накопителе отличается от режима генерации СИ. Таким образом, одновременно с экспериментами по физике элементарных частиц невозможно проводить работы с СИ на других каналах вывода излучения из ВЭПП-4М, кроме Технологической станции. Особенность Технологической станции состоит в том, что источником излучения служит поворотный магнит, расположенный до системы электростатического разведения, следовательно, орбита электронов при различных режимах в этой точке не изменяется. Кроме того, доступное время для проведения экспериментов на Технологической станции существенно больше, чем на других станциях нашего Центра.

Доступный спектральный диапазон определяется геометрией прорезного монохроматора. Ширина ламелей кристалла — 40 мм, длина первой ламели — 30 мм, второй — 50 мм, зазор между ламелями — 5 мм, соответственно, доступные углы работы монохроматора ограничены от 4.8° до 26.5° . Энергетический диапазон составляет от 4.5 до 23.8 кэВ. Энергетическое разрешение монохроматора определяется свойствами используемого кристалла, апертурой пучка и точностью перемещения гониометра. Энергетическое разрешение в случае использования кристалла Si(111) составляет $\Delta E/E = 1.4 \times 10^{-4}$ [20]. Угловая апертюра пучка при размере входных щелей 1 мм и расстоянии от источника излучения 20 м составляет 2.5×10^{-5} рад, что дает вклад в энергетическое разрешение $\Delta E/E = 1.1 \times 10^{-4}$, при энергии 9 кэВ (угол монохроматора — 12.7°). Энергетическое

разрешение монохроматора, таким образом, составляет $\Delta E/E = 1.8 \times 10^{-4}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И УЧЕБНЫЕ РАБОТЫ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СТАНЦИИ

Как видно из рис. 2, интенсивность СИ на Технологической станции слабее, чем на исследовательских станциях ВЭПП-3, следовательно, возрастает время проведения экспериментов, однако это достаточно для проведения учебно-демонстрационных работ или тестирования новых устройств. Реализуемые на станции методики основаны на опыте работ на исследовательских станциях ЦКП СЦСТИ. Ниже приведены типы учебно-демонстрационных работ, реализованных на Технологической станции СИ.

Основы безопасной работы с синхротронным излучением

В ходе ознакомительных занятий демонстрируют высокую проникающую способность СИ в материалы, приемы дозиметрии, в том числе измерение радиационной дозы в камере с пучком СИ. Рассматривают опасные факторы и способы безопасной организации экспериментов.

Визуализация и контроль положения пучка синхротронного излучения

Данный тип работ позволяет продемонстрировать способы визуализации излучения на станции и регистрации пространственного распределения пучка. Рассматривают управление размерами пучка СИ посредством моторизированных щелей и настройку пучка для последующих экспериментов. Разработан компактный фотодиодный монитор пучка и управляющая программа для измерения потока СИ. Сканирование фотодиодным приемником посредством координатной подвижки 6 (рис. 1) позволяет оперативно получить вертикальный профиль пучка СИ в камере монохроматора и контролировать настройку положения монохроматора и рентгеновских ножей относительно пучка СИ с точностью не хуже 100 мкм. На рис. 3 представлен пример зарегистрированного вертикального профиля СИ.

Изучение взаимодействия синхротронного излучения с веществом

Во время ознакомительных занятий рассматривают взаимодействие СИ с веществом на примере изучения поглощения излучения в материале и регистрация краев поглощения в спектрах пропускания. На рис. 4 представлен зарегистрированный на станции спектр поглощения фольги

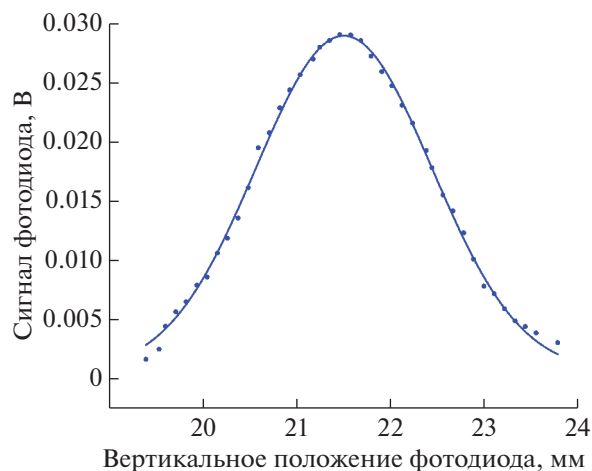


Рис. 3. Зарегистрированный профиль вертикального распределения СИ.

из медно-никелевого сплава толщиной 10 мкм. По положению скачков поглощения можно калибровать гониометр монохроматора. Разрешающая способность монохроматора позволяет реализовать методику EXAFS-спектроскопии. Для примера, на вкладке рис. 4 приведены осцилляции коэффициента поглощения вблизи краев поглощения меди и никеля.

Изучение основ рентгенофлуоресцентного элементного анализа на синхротронном излучении

Данный тип занятий позволяет изучить работу энергодисперсионного детектора, методы регистрации спектров рентгенофлуоресценции и определения элементного состава вещества. На рис. 5 представлен зарегистрированный на Технологической станции рентгенофлуоресцентный спектр тестового образца (напыленные на кремниевую подложку слои алюминия и титана толщиной 1 мкм). Данный спектр представляет интерес для обучения начинающих пользователей, так как может быть четко интерпретирован. Здесь хорошо видны линии люминесценции алюминия (1.49 кэВ), кремния (1.74 кэВ), линии титана (4.51 и 4.93 кэВ), линия упругого рассеяния, соответствующая энергии возбуждения в данном эксперименте (6.50 кэВ), линии двухфотонного возбуждения (9.02 и 9.44 кэВ), а также пик вылета от материала детектора (кремний) (2.77 кэВ). Съемку данного спектра проводили при давлении 30 Па, он демонстрирует преимущества станции для исследования элементного состава в области низких энергий (легких элементов), недоступной для действующих в СЦСТИ станций рентгенофлуоресцентного анализа [13, 14], предназначенных для исследования относительно тяжелых элементов без вакуумирования.

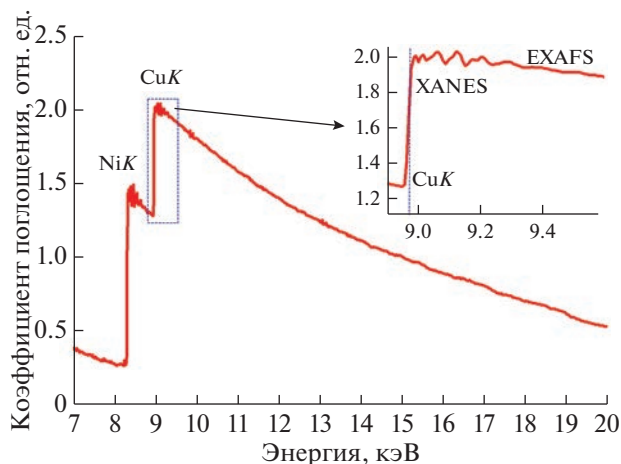


Рис. 4. Спектр пропускания фольги из медно-никелевого сплава толщиной 10 мкм.

Автоматизация эксперимента

Во время ознакомительных занятий студентам предоставляют возможность самостоятельно написать программы управления экспериментом, интегрирующие работу используемой аппаратуры — подвижки, детектор, аналого-цифровой преобразователь и т.п. В ходе выполнения дипломной работы на станции было разработано программное обеспечение для автоматизации работы станции, прошедшее государственную регистрацию [21]. Программное обеспечение управляет всеми подвижками на станции и аналого-цифровым преобразователем для реализации алгоритмов настройки и проведения экспериментов.

Развитие станции продолжается. Запланирована установка после второй экспериментальной

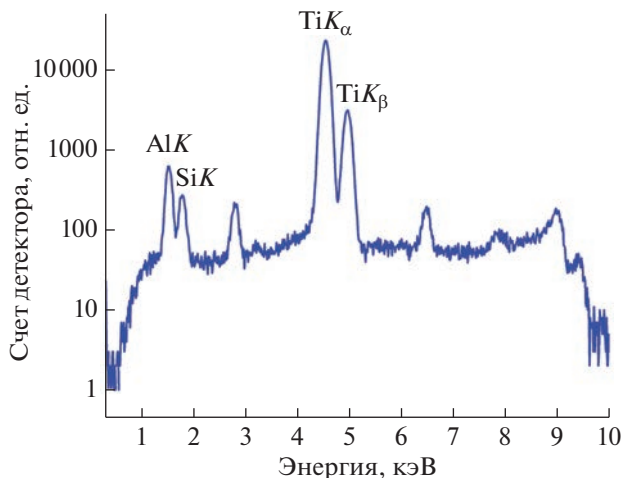


Рис. 5. Спектр рентгенофлуоресценции тестового образца.

камеры (рис. 1, положение 7) компактного полнофункционального дифрактометра Mardtb (производства немецкой фирмы MarXperts с 2D гибридно-пиксельным детектором Pilatus 1M (Dectris, Швейцария). Это позволит эффективным образом реализовать на станции комплекс дифракционных методов, а именно порошковую дифракцию и рентгеноструктурный анализ монокристаллов, включая и макромолекулярную кристаллографию. Возможность входящего в состав станции монохроматора позволит выбирать для эксперимента оптимальную энергию фотонов в диапазоне 7–25 кэВ. Расширенные возможности станции сделают ее очень привлекательным образовательным полигоном для студентов, обучающихся по программам, связанным с использованием СИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ЦКП СЦСТИ функционирует специализированная станция синхротронного излучения для проведения учебно-демонстрационных работ для подготовки будущих пользователей, в том числе создающегося источника синхротронного излучения ЦКП “СКИФ”. Студенты НГТУ и НГУ принимали непосредственное участие в создании и вводе в эксплуатацию станции в формате выполнения дипломных работ в части конструирования и сборки элементов станции, разработки программного обеспечения управления оборудованием станции и проведении тестовых измерений. Разработан фотодиодный монитор СИ для оперативного контроля положения элементов станции относительно пучка синхротронного излучения. Продemonстрировано расширение возможностей методики рентгенофлуоресцентного элементного анализа легких химических элементов.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовано оборудование ЦКП СЦСТИ на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2022-263) проект “Инструментально-методическое развитие уникальной научной установки Станция EXAFS спектроскопии Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения и реализация на ней программы масштабных научных исследований мирового уровня с целью получения прорывных результатов в области катализа, зеленой энергетики и фундаментальной медицины”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kunz C. // Synchrotron Radiation Techniques and Applications. Berlin: Springer-Verlag, 1979. P. 1.

2. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. Iss. 1–2. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
3. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Ya.V. et al. // Crystals. 2017. V. 7. P. 325.
<https://doi.org/10.3390/cryst7110325>
4. Narayanan T., Sztucki M., van Vaerenberghet P. et al. // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. P. 1511.
<https://www.doi.org/10.1107/S1600576718012748>
5. Lanzirotti A., Bronson S., Miller L., Nasta K. // Synchrotron Radiation News. 2013. V. 26. Iss. 1. P. 30.
<https://doi.org/10.1080/08940886.2013.753786>
6. Mills N. // Synchrotron Radiation News. 2013. V. 26. Iss. 1. P. 16.
<https://doi.org/10.1080/08940886.2013.753776>
7. Walker T.L., Blyth R.I.R. // Synchrotron Radiation News. 2013. V. 26. Iss. 1. P. 21.
<https://doi.org/10.1080/08940886.2013.753778>
8. Pascal B., Ceppi A., Fournier B. et al. // Jpn. Soc. Synchrotron Rad. Res. 2009. V. 22. № 3. P. 142.
9. Левичев Е.Б., Журавлев А.Н., Золотарев К.В. и др. Проект создания синхротронного источника поколения 4+ ЦКП “СКИФ” в р.п. Кольцово Новосибирской области: общая информация и статус реализации // Технологическая инфраструктура сибирского кольцевого источника фотонов “СКИФ”. Том I. / Ред. Шефер К.И. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2022. 374 с.
10. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al. // Phys. Proc. 2016. V. 84. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
11. Shevchenko V.G., Eiselevich D.A., Popov N.A. et al. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2018. V. 54. № 1. P. 58.
<https://www.doi.org/10.1134/S0010508218010094>
12. Kudryavtsev V.N., Maltsev T.V., Shekhtman L.I. // Nucl. Instrum. Method Phys. Res. Sect. A. 2017. V. 845. P. 289.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.066>
13. Дарьин А.В., Чу Г., Бабищ В.В. и др. // Известия РАН. Сер. географическая. 2021. Т. 85. № 1. С. 97.
<https://www.doi.org/10.31857/S2587556621010039>
14. Легкододымов А.А., Купер К.Э., Колмогоров Ю.П., Баранов Г.Н. // Известия РАН. Сер. физическая. 2019. Т. 83. № 2. С. 158.
<https://www.doi.org/10.1134/S0367676519020194>
15. Мороз Э.М., Пахарукова В.П., Кривенцов В.В., Ларищев Ю.В. // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62. № 4. С. 584.
16. Goldenberg B.G., Lemzyakov A.G., Nazmov V.P., Pindyurin V.F. // Phys. Proc. 2016. V. 84. P. 205.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.036>
17. Goldenberg B.G., Rakshun Ya.V., Bugaev S.V., Meshkov O.I., Tsybulya S.V. // Bull. RAS: Phys. 2019. V. 83. № 2. P. 129.
<https://www.doi.org/10.3103/S1062873819020151>
18. Hrdy J. // Czechoslovak J. Phys. B. 1989. V. 39. P. 261.
<https://www.doi.org/10.1007/BF01597779>
19. Дарьин Ф.А., Сороколетов Д.С., Ракшун Я.В., Дарин А.В., Векслер И.В. // Поверхность. Рентген.,

- синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 34. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352818020051>
20. Matsushita T., Hashizume H. // Handbook on Synchrotron Radiation. V. 1 / Ed. Koch E.E. Amsterdam: North-Holland, 1983. P. 261.
21. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2022662761 (Российская Федерация). Synchrotron Radiation Monitor / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, 2022.

Synchrotron Radiation Technological Station at the VEPP-4M Storage Ring

B. G. Goldenberg^{1, 2, 3, *}, I. S. Gusev^{2, 3}, Y. V. Zubavichus^{1, 3, 4}

¹*Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of RAS, Koltsovo, 630059 Russia*

²*Budker Institute of Nuclear Physics of Siberian Branch of RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Novosibirsk state university, Novosibirsk, 630090 Russia*

⁴*Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: b.g.goldenberg@srf-skif.ru

On the beam line № 1 of the VEPP-4M storage ring located at the Institute of Nuclear Physics named after Budker SB RAS, a new technologically oriented terminal station has been put into operation. First of all, the station is intended for conducting visual didactic experiments with an active beam for teaching university students of related training profiles and novice users, developing and testing measuring instruments, as well as conducting preliminary or additional measurements. Such a direct involvement of students into the design of beamline components and deployment of different synchrotron techniques increase their motivation towards professional and efficient utilization of synchrotron radiation techniques and instrumentation development, which is highly demanded for the ongoing project SRF SKIF. The modular design of the end station enables implementation of diverse techniques in the mode of continuous upgrade. The present paper describes the optical scheme of the beamline and emphasizes synchrotron beam parameters therein with respect to other beamlines operating in the Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS. Selected examples of experimental results obtained by students using various techniques in the course of training are given. In particular, the automated operation of a photodiode-based X-ray beam monitor is demonstrated, which is required to visualize the incident X-ray beam, measure its exact position and intensity. The implementation of X-ray fluorescence analysis technique in a dedicated vacuum chamber enables quantification of light elements, which was unattainable at other beamlines. Prospects for further development of the technology-oriented end station are envisaged.

Keywords: synchrotron radiation, experimental beamline, X-ray beam, monochromator, spectral measurements, X-ray fluorescence analysis, student training.

УДК 548.73

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КАЛИБРОВКИ ЭНЕРГИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРА ДИФРАКЦИОННЫХ ПОТЕРЬ

© 2023 г. Н. Б. Климова^а, *, А. А. Снигирев^а, **

^аБалтийский федеральный университет им. Иммануила Канта,
Калининград, 236014 Россия

*e-mail: klimovanb@gmail.com

**e-mail: anatoly.snigirev@gmail.com

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Потери интенсивности прошедшего излучения за счет паразитной дифракции (глитчи) — неотъемлемое свойство монокристаллической рентгеновской оптики. Этот эффект может привести к ослаблению излучения, вплоть до его полного исчезновения. Потому понимание эффекта дифракционных потерь является необходимым для любых экспериментов, в которых применяется монокристаллическая оптика. В настоящей работе представлена теория формирования глитчей, а также продемонстрировано ее применение для определения ориентации и параметра решетки оптических элементов, изготовленных из монокристаллического алмаза. Была обнаружена систематическая ошибка в определении абсолютной энергии рентгеновского излучения, возникающая за счет неточной настройки монохроматора (ошибка определения абсолютного угла 2θ). Описываемая ошибка очень часто возникает в процессе эксперимента в результате того, что определение абсолютного угла наклона кристалла монохроматора — технически сложная задача. Одновременное определение ориентации и параметров решетки исследуемого образца вместе с компенсацией систематической ошибки в настройке монохроматора позволило значительно улучшить точность обработки полученных данных.

Ключевые слова: дифракционные потери, рентгеновские глитчи, монокристаллы, составные преломляющие линзы, настройка монохроматора, абсолютный угол монохроматора, ориентация кристалла, параметр кристаллической решетки.

DOI: 10.31857/S1028096023100084, **EDN:** LAFKWU

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки во многом зависит от набора инструментов, которые имеются в распоряжении ученых. Вокруг источников синхротронного излучения (СИ) в настоящее время формируются научные центры мультидисциплинарных исследований с комплексами, позволяющими в одном месте применять широкий спектр дополняющих друг друга методик, а также способствующие взаимному влиянию и интегрированию различных экспериментальных подходов. Современные источники рентгеновских лучей, такие как синхротроны четвертого поколения и лазеры на свободных электронах, способны генерировать излучение, характеризующиеся высокой яркостью, малой расходимостью и практически полной когерентностью. Для эффективного применения таких специфических свойств СИ и, что особенно важно, для доставки такого излучения к исследуемому

образцу без потери его уникальных свойств необходимо использование специальной высококачественной рентгеновской оптики (монохроматоров, зеркал, линз, поглотителей), изготовленной из прочных материалов, обладающих высокой чистотой и малой концентрацией дефектов. Подобные свойства характерны для монокристаллов (например, кремния, германия или алмаза). Будучи универсальными для обширного круга приложений, монокристаллы тем не менее обладают одной специфической особенностью — в них может возникать нежелательная дифракция, при которой интенсивность излучения, прошедшего через оптический элемент, падает. Этот эффект называется дифракционными потерями, или рентгеновскими глитчами [1, 2].

Глитчи возникают при определенной энергии, когда выполнено дифракционное условие (условие Вульфа—Брэгга) для некоторого набора атомных плоскостей [3, 4]. В этом случае часть интен-

сивности падающего на монокристалл излучения дифрагирует в направлении, описываемом законом Брэгга. Таким образом, интенсивность излучения, прошедшего через оптический элемент, резко снижается при данной энергии. Описываемый эффект особенно нежелателен для экспериментов, в которых энергия падающего на образец излучения плавно меняется, например в спектроскопических исследованиях. Однако и при фиксированной энергии глитчи могут негативно повлиять на параметры излучения в случае, если данная энергия близка к какому-то глитчу — интенсивность прошедшего луча может упасть и стать нестабильной.

Поскольку монохроматор — это основной оптический элемент, который обычно изготавливают из монокристаллических материалов, эффект дифракционных потерь впервые был обнаружен именно в нем [5–7]. Как ранее было отмечено, глитчи в основном оказывают негативное влияние на спектроскопические эксперименты. Различными авторами был предложен ряд методов и подходов, направленных на уменьшение влияния глитчей. Например, путем нормирования измеренной интенсивности излучения после исследуемого образца на интенсивность упавшего на образец излучения [5] или путем снижения кристалличности за счет изготовления объекта из поликристаллического материала (например, поликристаллического алмаза [8]). Также был предложен метод, при котором проводят юстировку оптического элемента таким образом, чтобы рентгеновский пучок был параллелен одному из его основных кристаллографических направлений [9]. Это способствует уменьшению количества глитчей в получаемом спектре, но технически сложно для реализации. На практике чаще применяют подход, при котором на исследовательских станциях заранее составляют таблицу значений энергии, при которых могут наблюдаться глитчи [10]. Кроме того, выполнив измерения одного спектра, затем можно повернуть на пару градусов оптический элемент и выполнить измерения повторно или пропустить измеренный спектр через сглаживающий фильтр [11]. Также можно анализировать распределение интенсивности рентгеновского излучения при помощи двумерного детектора [12, 13]. Применение большинства перечисленных подходов и методов приводит либо к искажению волнового фронта после исследуемого образца (возникает фоновое рассеяние), либо к тому, что глитчи удаётся только частично убрать, либо искажаются измеренные в ходе эксперимента данные. Кроме того, все представленные методы не универсальны, а часть из них технически сложно реализуемая.

Несмотря на то, что глитчи монохроматоров до сих пор являются существенной проблемой в исследованиях, их влияние на интенсивность ос-

новного пучка не так значительно, поскольку в монохроматорах всегда дифрагируют падающие на кристалл рентгеновские лучи (принцип его работы). Кроме того, для монохроматора обычно выбирают набор атомных плоскостей с высоким коэффициентом отражения (структурным фактором). В результате глубина проникновения рентгеновских лучей в кристалл (глубина экстинкции) невелика. Другие наборы атомных плоскостей с меньшим структурным фактором и, соответственно, с большей глубиной экстинкции будут рассеивать значительно слабее, так как рентгеновские лучи не успеют проникнуть на достаточную глубину кристалла, чтобы рассеять большую интенсивность. Именно эта особенность делает глитчи монохроматоров не столь ярко выраженными.

В то же время в монокристаллической оптике, используемой в геометрии пропускания (аттенюаторы, линзы, мониторы положения пучка), негативное влияние глитчей может быть более существенным, так как интенсивность паразитного дифрагирующего луча пропорциональна толщине оптического элемента. Соответственно, при использовании достаточно толстого кристалла дифракционные потери могут привести к практически полному исчезновению прошедшего луча. Таким образом, рентгеновские глитчи в геометрии прохождения могут оказывать очень большое влияние на эффективность проведенных экспериментов.

Ранее в [14–17] была продемонстрирована возможность моделирования глитчей в монокристаллах для различной энергии, и был предложен метод избегания появления глитчей при измерениях [16]. Кроме того, в [15–17] были предложены конструктивные применения глитчей: так, например, была продемонстрирована возможность нахождения ориентации кристалла относительно падающего луча [15], возможность точного определения оси вращения кристалла [16] и возможность калибровки энергии излучения после монохроматора за счет определения его абсолютно угла 2θ [17].

В настоящей работе продемонстрирована возможность одновременной калибровки монохроматора с определением ориентации и параметра решетки исследуемого монокристалла, что позволяет увеличить точность определения указанных характеристик. Разработанный метод может быть применен для определения точной ориентации любого монокристаллического оптического элемента, а также для точной настройки монохроматора на различных рентгеновских аппаратах и инструментах, будь то лабораторный или синхротронный источник, или же лазер на свободных электронах. Процесс обработки экспери-

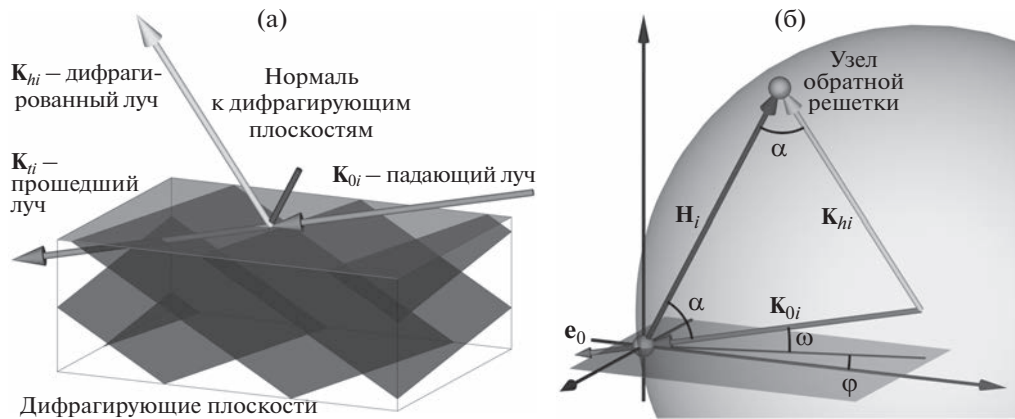


Рис. 1. Принцип образования глитча: а – когда условие дифракции выполняется для некоторого набора атомных плоскостей; б – сфера Эвальда пересекает соответствующий узел обратной решетки, характеризуемый обратным вектором $\mathbf{H}_i$, и интенсивность прошедшего пучка уменьшается (образуется глитч). Падающий луч $\mathbf{K}_{0i}$ направлен вдоль орта $\mathbf{e}_0$ (характеризуемый углами φ и ω), а длина дифрагированного пучка составляет: $|\mathbf{K}_{hi}| = |\mathbf{K}_{0i}| = K_i$, где K_i – радиус сферы Эвальда. Рисунок переделан из [19].

ментальных данных реализован в виде программного пакета с открытым исходным кодом [18].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ ПОТЕРЬ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОПТИКЕ, ИСПОЛЪЗУЕМОЙ В ГЕОМЕТРИИ ПРОХОЖДЕНИЯ

Дифракция возникает, когда рентгеновский луч определенной длины волны λ , падающий на кристалл, удовлетворяет условию Вульфа–Брэгга для некоторого набора кристаллических плоскостей с межплоскостным расстоянием d :

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

где θ – угол между падающим лучом и атомными плоскостями, n – целое число.

В этом случае часть луча распространяется под углом 2θ к падающему лучу, а интенсивность проходящего (или дифрагировавшего для монохроматора) пучка уменьшается. Каждый набор кристаллических плоскостей в реальном пространстве (рис. 1а) может быть описан как узел обратной решетки в обратном пространстве (рис. 1б). Учитывая это, образование глитчей легче объяснить в обратном пространстве. Нежелательная дифракция возникает тогда, когда определенный узел обратной решетки пересекает сфера Эвальда [20], построенная для текущих экспериментальных параметров (направление и энергия падающего пучка). Рисунок объясняет образование глитчей в обоих пространствах одновременно.

При упругом рассеянии длина волны излучения сохраняется. Соответственно, в обратном пространстве все возможные дифрагированные

лучи (K_i) лежат на сфере Эвальда (рис. 1б). Радиус сферы Эвальда может быть рассчитан из энергии падающего луча E_i или длины волны λ_i как:

$$K_i = \frac{1}{\lambda_i} = \frac{E_i}{hc} \approx \frac{E_i [\text{кэВ}]}{12.39842}. \quad (2)$$

Это означает, что изменение энергии падающего рентгеновского излучения приводит к изменению радиуса сферы Эвальда, а значит, сфера может пересекать различные узлы обратной решетки при изменении длины волны. Это объясняет появление глитчей при различной энергии, когда сфера соответствующего радиуса K_i пересекает определенный узел обратной решетки. Во время сканирования по энергии E_i направление луча, падающего на образец, остается постоянным (орт $\mathbf{e}_0$), а длина вектора $\mathbf{K}_i$ (радиус сферы Эвальда) меняется.

Таким образом, глитч в спектре при энергии E_i образуется, когда сфера Эвальда с радиусом K_i (уравнение (2)) и с центром в начале текущего вектора $\mathbf{K}_{0i}$ пересекает узел обратной решетки, характеризуемый обратным вектором $\mathbf{H}_i$. Из геометрических соображений и учитывая уравнение (2), можно получить энергию глитча:

$$E_i = -\frac{12.4H_i^2}{2\mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{H}_i}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) видно, что энергия каждого глитча зависит от ориентации луча по отношению к кристаллической решетке (вектор $\mathbf{e}_0$) и вектору обратной решетки $\mathbf{H}_i$, который, в свою очередь, зависит от параметров элементарной ячейки ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ в общем случае). Далее будем рассматри-

вать кубическую ячейку как наиболее распространенную. (представленный метод применим к общему случаю с некоторыми модификациями). Для кубической ячейки важен только один параметр – размер элементарной ячейки a . Если ввести вместо вектора $\mathbf{H}$ безразмерный вектор $\mathbf{hkl}$ ($\mathbf{H} = \frac{\mathbf{hkl}}{a}$, длина $|\mathbf{hkl}| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$), составленный из соответствующих индексов Миллера h, k, l , то уравнение (3) можно записать в виде:

$$E_i = -\frac{12.4 |\mathbf{hkl}|_i^2}{2ae_0 \cdot |\mathbf{hkl}|_i}. \quad (4)$$

Согласно уравнению (4), энергия глитча зависит не только от ориентации кристаллической решетки, но и от параметра элементарной ячейки. Кроме того, спектр глитчей очень чувствителен к этим двум параметрам (ориентации и размеру ячейки), что будет показано далее.

Из уравнения (4) можно найти энергию каждого глитча, если известна ориентация падающего пучка на кристаллическую решетку образца. Можно решить и обратную задачу: зная спектр глитчей образца, найти его ориентацию. Для этого необходимо определить, какой узел обратной решетки кристалла привел к появлению каждого измеренного глитча, что похоже на решение задачи нахождения индексов Миллера для каждого брэгговского пика на измеренной дифракционной картине в кристаллографии. Решать подобную обратную задачу можно следующим образом: для начала задают произвольную ориентацию кристалла относительно падающего пучка (важны только два угла, поскольку поворот вокруг рентгеновского луча не меняет условий дифракции) и параметр ячейки. Далее, используя уравнение (4), рассчитывают значения энергии всех возможных глитчей (для всех разрешенных отражений). Затем находят среднеквадратичное отклонение между всеми (N штук) измеренными (E_{exp_i}) и вычисленными (E_{sim_i}) значениями энергии:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (E_{\text{exp}_i} - E_{\text{sim}_i})^2}{N}}. \quad (5)$$

Минимизируя суммарную для всех измеренных глитчей ошибку, описываемую уравнением (5), можно найти приблизительную ориентацию кристаллической решетки образца (соответствующую измеренному спектру глитчей) относительно падающего луча, а также параметр ее ячейки.

Таким образом, необходимо найти всего три параметра: углы ω и ϕ (между лучом и кристаллической решеткой) (рис. 1б) и параметр ячейки a . Измерив всего три глитча (для кубической ячей-

ки), можно найти все три параметра. Точное решение с помощью подгонки может занять много времени, но можно решить задачу в два этапа: сначала приблизительно определить ориентацию и параметр ячейки, чтобы иметь возможность “индексировать” глитчи (приписать каждому глитчу индекс Миллера), а затем уточнить параметры с помощью аналитического подхода.

Уточнение ориентации и параметра ячейки проводят следующим образом. Рассмотрим три глитча E_1, E_2, E_3 с соответствующими индексами $h_1k_1l_1, h_2k_2l_2, h_3k_3l_3$ – после “индексации” соответствие энергии каждого глитча индексам Миллера известно. Для этих трех отражений уравнение (4) приобретает форму системы линейных уравнений и может быть записано в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{0x} \\ e_{0y} \\ e_{0z} \end{pmatrix} = \frac{6.2}{a} \begin{pmatrix} |\mathbf{hkl}|_1^2/E_1 \\ |\mathbf{hkl}|_2^2/E_2 \\ |\mathbf{hkl}|_3^2/E_3 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Матричное уравнение (6) является линейным по отношению к орту падающей волны $\mathbf{e}_0$ с неизвестным масштабным коэффициентом $\frac{1}{a}$. Однако, учитывая, что абсолютное значение любого орта равно единице, параметр ячейки a может быть точно определен. В случае многих измеренных глитчей уравнение (6) становится переопределенным и может быть решено численными методами.

Если монохроматор настроен не точно (угол отклонения $\Delta\theta$) и абсолютное значение энергии глитчей неизвестно, то каждое уравнение системы (6) можно записать следующим образом [17]:

$$e_{0x}h_i + e_{0y}k_i + e_{0z}l_i = -\frac{a_{\text{mono}}}{a} \frac{|\mathbf{hkl}|_i^2}{|\mathbf{hkl}|_{\text{mono}}} \sin(\theta_i + \Delta\theta), \quad (7)$$

где θ_i – измеренный угол Брэгга монохроматора (с неправильным на $\Delta\theta$ абсолютным значением), соответствующий текущей энергии и индексам Миллера $h_{\text{mono}}, l_{\text{mono}}, k_{\text{mono}}$, так что $|\mathbf{hkl}|_{\text{mono}} = \sqrt{h_{\text{mono}}^2 + k_{\text{mono}}^2 + l_{\text{mono}}^2}$ и a_{mono} – постоянная решетки кристалла монохроматора, с соответствующим межплоскостным расстоянием: $d_{\text{mono}} = \frac{a_{\text{mono}}}{|\mathbf{hkl}|_{\text{mono}}}$.

Систему нелинейных уравнений типа (7) можно привести к системе линейных уравнений вида:

$$\begin{aligned} e'_{0x}h_i + e'_{0y}k_i + e'_{0z}l_i + d_{\text{mono}} |\mathbf{hkl}|_i^2 \cos(\theta_i) \operatorname{tg}(\Delta\theta) = \\ = -d_{\text{mono}} |\mathbf{hkl}|_i^2 \sin(\theta_i) \end{aligned} \quad (8)$$

с четырьмя неизвестными: $e'_{0x} = \frac{ae_{0x}}{\cos(\Delta\theta)}$, $e'_{0y} = \frac{ae_{0y}}{\cos(\Delta\theta)}$, $e'_{0z} = \frac{ae_{0z}}{\cos(\Delta\theta)}$, $\text{tg}(\Delta\theta)$. Таким образом, для решения системы уравнений типа (8), для нахождения ориентации и параметра ячейки образца, а также угла отклонения монохроматора необходимо измерить как минимум четыре глитча.

Описанным методом можно определить одновременно ориентацию измеряемого кристалла относительно падающего луча, параметр его ячейки и отклонение монохроматора $\Delta\theta$. Именно такой подход был реализован в виде программного пакета [18] и применен к повторной обработке полученных и проанализированных ранее [14, 15] данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведена серия измерений рентгеновских спектров на Швейцарско-Норвежской станции (Swiss-Norwegian Beamlines, SNBL) BM31 Европейского источника синхротронного излучения (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF) (Гренобль, Франция) [3, 4]. Станция специализируется на высокоразрешающей порошковой дифрактометрии и исследованиях протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure) — EXAFS-спектрометрии. Излучение на станции генерирует поворотный магнит, а его монохроматизация осуществляется при помощи двухкристального кремниевого (111) монохроматора. Исследуемые образцы устанавливали на гониометр с тремя линейными осями перемещения (X , Y , Z) и тремя осями вращения (ω , χ , ϕ) для обеспечения возможности измерения спектров различных частей образцов в произвольной ориентации. Все измерения проводили в режиме EXAFS, когда энергия падающего пучка плавно менялась с шагом 1 эВ (минимально возможный шаг на данной станции) в пределах от 10 до 20 кэВ, интенсивность пучка измеряли при помощи двух ионных камер, расположенных перед (I_0) и после (I_1) образца (рис. 2).

В качестве объектов исследования были выбраны четыре различных монокристаллических образца, схематические изображения которых представлены на вставках на рис. 3. Первый образец представлял собой планарную составную преломляющую линзу [21–23] (рис. 3а), изготовленную из пластины монокристаллического алмаза путем лазерной микрообработки компанией Micro Usinage Laser (MUL) (Франция) [24] и состоящую из двух наборов преломляющих линз с различным числом одиночных линз в каждом. Второй образец (рис. 3б) в отличие от первого включал три набора планарных составных пре-

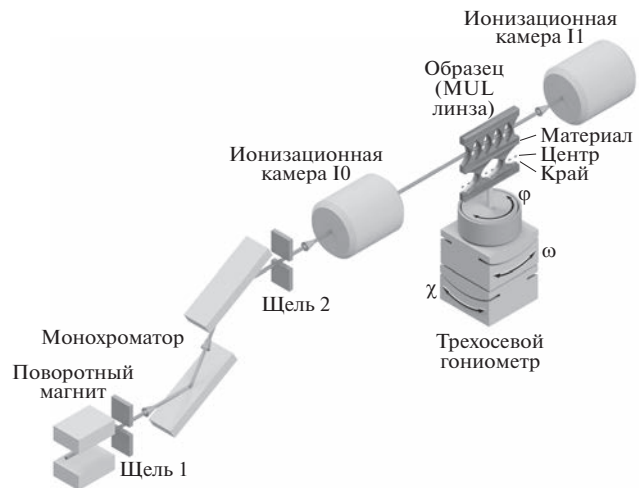


Рис. 2. Оптическая схема эксперимента на синхротронной станции BM31, Европейского источника синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция) для планарной линзы из монокристаллического алмаза MUL. Стрелка указывает направление распространения пучка рентгеновского излучения слева направо из поворотного магнита через двухкристальный монохроматор, ионизационную камеру (10) на образец, установленный на гониометр (с тремя линейными осями перемещения (X , Y , Z) и тремя осями вращения (ω , χ , ϕ) для определения ориентации кристалла), после которого попадает на вторую ионизационную камеру (11).

ломляющих линз [3] и был изготовлен из российского монокристаллического алмаза компанией New Diamond Technology (NDT) (Россия) [25] методом лазерной резки в струе воды. В качестве третьего образца (рис. 3в) была исследована цельная пластина монокристаллического алмаза, предоставленная компанией Element Six Ltd., (США) [26]. Среди образцов была также двумерная (2D) полулинза [3] с одной преломляющей поверхностью (рис. 3г), изготовленная в Технологическом институте сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ) (Россия) [27]. Необходимо отметить, что все образцы были изготовлены из синтетического монокристаллического алмаза разных производителей. Представленные выше теоретические основы возникновения дифракционных потерь позволяют описывать только глитчи, которые возникают в идеальном монокристаллическом материале в геометрии пропускания. По результатам анализа дифракционных потерь можно будет сделать выводы о качестве монокристаллов, из которого изготовлены объекты исследования.

Схема эксперимента (рис. 2) предусматривала возможность измерять спектры глитчей, возникающих в результате прохождения рентгеновского пучка через разные части исследуемого образца. Например, для линзы MUL были измерены спектры, полученные после прохождения луча

Таблица 1. Определенные параметры (ориентация ω , ϕ и размер ячейки a) измеренных в различных условиях (вращение χ и диапазон энергии E) образцов, а также систематическая ошибка угла настройки монохроматора $\Delta\theta_{\text{моно}}$ и результирующее среднеквадратичное отклонение модели от эксперимента σ

Образец	E , кэВ	χ , град	$\Delta\theta_{\text{моно}}$, град	a , Å	ω , град	ϕ , град	σ , эВ
Пластина	10–20	0	–0.0051	3.56711	1.94132	0.15658	0.43809
MUL материал	10–20	0	–0.0050	3.56706	4.10680	3.81313	0.52293
MUL материал	10–20	30	–0.0050	3.56704	4.13364	3.92213	0.53480
MUL материал	10–20	15	–0.0166	3.56712	4.12672	3.86700	0.44980
MUL край	10–20	0	–0.0170	3.56709	4.10704	3.81466	0.41586
MUL край	10–20	10	–0.0166	3.56730	4.12261	3.84960	0.41586
MUL край	10–20	20	–0.0168	3.56714	4.13177	3.88651	0.40916
MUL центр	10–20	0	–0.0169	3.56713	4.10951	3.81254	0.48427
MUL центр	10–20	10	–0.0171	3.56710	4.12445	3.84742	0.48898
NDT скан 1	15–20	0	–0.0159	3.56732	44.93991	2.56792	0.46459
NDT скан 5	15–20	0	–0.0160	3.56740	44.93883	2.56708	0.51468
NDT скан 9	15–20	0	–0.0160	3.56747	44.93977	2.56838	0.52545
2D линза	10–20	0	–0.0163	3.56745	0.10888	0.99655	0.38720

ны корректно работать в описанных условиях. Программы хорошо оптимизированы и позволяют проводить многопоточные вычисления, что сокращает время обработки до нескольких минут при использовании современной вычислительной техники.

После успешной индексации (результатирующая ошибка по формуле (5) составила 1–2 эВ) уточняли ориентацию, параметр решетки и ошибку монохроматора по формуле (8). В обрабатываемых данных каждый спектр содержал около 100 глитчей. Соответственно, система уравнений (8) была переопределенной. Для ее решения использовали функцию `linalg.lstsq` из пакета NumPy языка программирования Python.

Как уже было упомянуто, для успешного решения системы (8) достаточно четырех глитчей, однако с увеличением количества измерений увеличивается точность определения параметров. Кроме того, начальный поиск ориентации может остановиться в локальном минимуме. Дополнительно стоит отметить, что при автоматической обработке спектров существует вероятность принять шум или же не полностью компенсированный глитч монохроматора за глитч исследуемого образца и что это возможно избежать за счет наличия избыточных данных.

Результаты обработки всех спектров глитчей, измеренных в процессе эксперимента, приведены в табл. 1 в хронологическом порядке. Результирующая ошибка (среднеквадратичное отклонение σ , описанное формулой (4)) для большинства спектров не превышает 0.5 эВ – данное значение в два раза меньше шага сканирования (которое составляло 1 эВ) и значительно меньше спектральной ширины и точности определения отдельных глитчей (2–10 эВ). Столь высокую точ-

ность возможно получить исключительно при условии очень хорошо настроенного инструмента, т.е. при точно известной абсолютной энергии рентгеновских лучей. Соответственно, в рассматриваемом случае этого удалось достичь именно за счет определения систематической ошибки угла монохроматора с последующей коррекцией энергии рентгеновских лучей.

Согласно полученным результатам (табл. 1), после третьего измерения ошибка в настройке угла монохроматора скачкообразно возросла. Это совпадает с временным пропаданием луча на синхротронной станции с последующей настройкой монохроматора. Таким образом, повторная настройка была выполнена недостаточно хорошо, и систематическая ошибка возросла от -0.005° до -0.017° .

Необходимо отметить, что предварительная информация об ориентации поверхности кристалла относительно падающего пучка рентгеновского излучения может ускорить вычислительный процесс. Однако даже в отсутствие подобной информации данные эксперимента могут быть успешно проанализированы. Например, линза NTD имела ориентацию поверхности [110], в то время как три других образца были ориентированы вдоль направления [100]. Согласно результатам, представленным в табл. 1, это не создало сложностей в обработке данных и привело к углу ω для линзы NDT около 45° .

На основании сравнения экспериментальных нормализованных спектров образцов (примеры некоторых спектров представлены на рис. 3) со значениями энергии, полученными в результате выполненного моделирования (рис. 4), можно сделать вывод о том, что ориентация исследуемых кристаллов и параметры их решетки были пра-

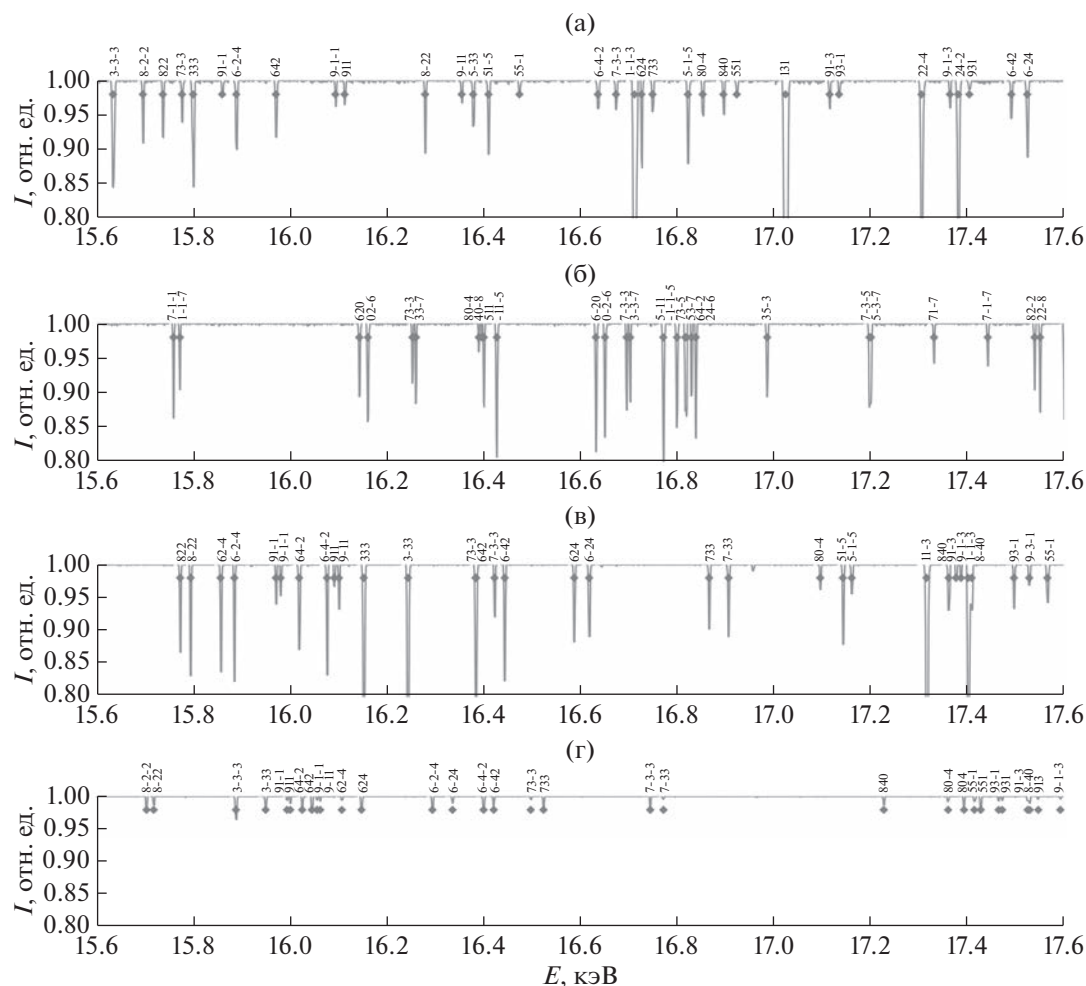


Рис. 4. Примеры нормированных экспериментальных спектров глитчей (кривые) с наложенными результатами моделирования (ромбики) для различных образцов: а – линза MUL; б – линза NDT; в – алмазная пластина; г – двумерная (2D) полулинза с одной преломляющей поверхностью.

вильно определены. Для наглядности приведена небольшая часть измеренных спектров (15.6–17.6 кэВ), где хорошо видно совпадение смоделированных значений энергии глитчей с измеренными экспериментально.

Среднеквадратичное отклонение, рассчитанное для полных спектров (табл. 1), подтверждает хорошее совпадение модели с экспериментом. Согласно рис. 4 спектр глитчей каждого образца уникален в силу различной ориентации (табл. 1). Можно заметить, что для двумерной линзы глубина провалов в результате дифракционных потерь значительно меньше, чем для планарных линз и пластины (рис. 4). Это связано с тем, что толщина алмаза в двумерной линзе значительно меньше, нежели суммарная толщина кристалла в первых трех образцах. Соответственно, и дифракционные потери в тонком образце меньше (рис. 4г).

На основании результатов подгонки (табл. 1) можно сделать дополнительный вывод о том, что качество алмазного монокристаллического мате-

риала всех исследуемых образцов очень высокое. Только при отсутствии зернистости и большого количества дефектов можно получить такое хорошее совпадение смоделированных спектров дифракционных потерь с экспериментально измеренными. Таким образом, эффект дифракционных потерь можно применять для оценки степени монокристалличности различных оптических элементов. Подробный анализ такого конструктивного применения глитчей выходит за рамки настоящей работы и будет рассмотрен в последующих публикациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Потеря интенсивности рентгеновского излучения в монокристаллической оптике, возникающая за счет паразитной дифракции (так называемые рентгеновские глитчи), может стать не только причиной некорректной интерпретации полученных данных, но и даже причиной полного провала

эксперимента. Наибольший негативный эффект от глитчей наблюдается в спектроскопических исследованиях, когда выполняется сканирование заданной области энергии, так как чем больше область сканирования, тем больше вероятность появления глитчей в измеренном спектре. В то же время и при фиксированной энергии рентгеновского излучения глитчи могут оказать свое влияние, особенно при высоких энергиях, когда вероятность дифракционных потерь значительно выше. Соответственно, необходимо точное моделирование спектра глитчей для любого монокристаллического оптического элемента, используемого на синхротронной станции. Моделирование способствует не только определению ориентации самого элемента, но и за счет использования полученной информации позволяет обнаружить все возможные в текущем эксперименте глитчи, что может быть использовано как при выборе рабочего диапазона энергии, так и при последующем анализе измеренных данных.

В результате проведенной обработки данных, ранее полученных на синхротронной станции, была продемонстрирована эффективность разработанного алгоритма определения ориентации по отношению к падающему пучку и параметра решетки любого элемента рентгеновской оптики, изготовленного из монокристалла. Для всех измеренных спектров, полученных в результате исследования четырех монокристаллических оптических элементов различной ориентации, было успешно реализовано моделирование, которое является наглядной демонстрацией точности метода. Среднеквадратичное отклонение смоделированных спектров от экспериментальных было в пределах 0.5 эВ, что в два раза меньше используемого в эксперименте шага сканирования по энергии (1 эВ) и значительно меньше спектральной ширины индивидуальных глитчей (2–10 эВ).

Помимо определения ориентации и параметра решетки монокристаллических образцов предложенный метод позволяет определить и скорректировать систематическую ошибку в определении абсолютной энергии излучения источника, возникающую вследствие неточной настройки кристаллов монохроматора на синхротронной станции. Показано, что причина описываемой ошибки — в погрешности, возникающей при определении абсолютного угла наклона кристаллов монохроматора (угол 2θ). После определения систематической ошибки данного угла значения энергии рентгеновского излучения могут быть пересчитаны для любого спектроскопического измерения даже после проведения экспериментальных исследований. Предлагаемый подход, который сочетает в себе одновременное определение систематической ошибки в настройке монохроматора вместе с нахождением ориентации и параметра решетки исследуемого монокристал-

ла, является единственно правильным и позволяет определить все исследуемые характеристики образца (ориентацию и параметр решетки).

Все алгоритмы, представленные в работе, были реализованы в виде программных пакетов на языках C++ и Python и распространяются в соответствии с принципом GPLv3 (с открытым исходным кодом), а также выложены на GitHub [18]. Таким образом, представленные разработки могут быть использованы как на синхротронных, так и на лабораторных микрофокусных источниках для настройки монокристаллической рентгеновской оптики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030” БФУ им. И. Канта, а также частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 19-29-12040мк). Авторы выражают благодарность Александру Ефанову (CFEL@DESY, Germany) за оригинальные идеи, помощь в написании программ, обработке данных и работе над статьей.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dobson B.R., Hasnain S.S., Morrell C., Konigsberger D.C., Pandya K., Kampers F., Van Zuylen P., Van Der Hoek M.J. // *Rev. Sci. Instrum.* 1989. V. 60. P. 2511. <https://doi.org/10.1063/1.1140715>
2. Rowen M., Wong J., Tanaka T. // *J. Phys. IV France.* 1997. V. 7. P. C2. <https://doi.org/10.1051/jp4/1997208>
3. Polikarpov M., Emerich H., Klimova N., Snigireva I., Savin V., Snigirev A. // *Phys. Stat. Sol. B.* 2018. V. 255. P. 1700229. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700229>
4. Zhang Q., Polikarpov M., Klimova N., Larsen H.B., Mathiesen R., Emerich H., Thorkildsen G., Snigireva I., Snigirev A. // *J. Synchrotron Radiat.* 2019. V. 26. № 1. P. 109. <https://doi.org/10.1107/S1600577518014856>
5. Bauchspiess K.R., Crozier E.D. // *EXAFS and Near Edge Structure III. Springer Proceedings in Physics.* V. 2 / Ed. Hodgson K.O., Hedman B., Penner-Hahn J.E. Berlin—Heidelberg: Springer, 1984. P. 514. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-46522-2>
6. Van Zuylen P., Van Der Hoek M.J. // *Proc. SPIE.* 1986. V. 0733. P. 248. <https://doi.org/10.1117/12.964917>
7. Van Der Laan G., Thole B.T. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1988. V. 263. P. 515. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(88\)90995-3](https://doi.org/10.1016/0168-9002(88)90995-3)
8. Kononenko T.V., Ralchenko V.G., Ashkinazi E.E., Polikarpov M., Ershov P., Kuznetsov S., Yunkin V., Snigireva I., Konov V.I. // *Appl. Phys. A.* 2016. V. 122. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9683-9>

9. Tang Z., Zheng L., Chu S., Wu M., An P., Zhang L., Hu T. // J. Synchrotron Radiat. 2015. V. 22. P. 1147. <https://doi.org/10.1107/S1600577515012345>
10. Monochromator Crystal Glitch Library. Available online: <https://www-ssrl.slac.stanford.edu/~xas/glitch/glitch.html> (accessed on 16 March 2021).
11. Samuel M., Wallace, Marco A.A., Gaillard J.-F. An Algorithm for the Automatic Deglitching of X-Ray Absorption Spectroscopy Data. License CC BY-SA 4.0 2020.
12. Sutter J.P., Boada R., Bowron D.T., Stepanov S.A., Díaz-Moreno S. // J. Appl. Crystallogr. 2016. V. 49. P. 4. P. 1209. <https://doi.org/10.1107/S1600576716009183>
13. Abe H., Aquilanti G., Boada R., Bunker B., Glatzel P., Nachtegaal M., Pascarelli S. // J. Synchrotron Radiat. 2018. V. 25. P. 972. <https://doi.org/10.1107/S1600577518006021>
14. Klimova N., Yefanov O., Snigirev A. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2299. P. 060016. <https://doi.org/10.1063/5.0030507>
15. Klimova N., Yefanov O., Snigireva I., Snigirev A. // Crystals. 2021. V. 11. № 5. P. 504. <https://doi.org/10.3390/cryst11050504>
16. Klimova N., Snigireva I., Snigirev A., Yefanov O. // Crystals. 2021. V. 11. № 12. P. 1561. <https://doi.org/10.3390/cryst11121561>
17. Klimova N., Snigireva I., Snigirev A., Yefanov O. // J. Synchrotron Radiat. 2022. V. 29. P. 369. <https://doi.org/10.1107/S1600577521013667>
18. Программы для расчета глитчей в монокристаллической рентгеновской оптике: <https://github.com/XrayViz/Glitches>.
19. Yefanov O., Kladko V., Slobodyan M., Polischuk Y. // J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. P. 647. <https://doi.org/10.1107/S0021889808008625>
20. Authier A. // Dynamical Theory of X-Ray Diffraction. Oxford University Press, 2003. P. 661. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198528920.001.0001>
21. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. // Nature. 1996. V. 384. № 6604. P. 49. <https://doi.org/10.1038/384049a0>
22. Schroer C.G., Lengler B., Benner B., Kuhlmann M., Guenzler T.F., Tuemmler J., Rau C., Weitkamp T., Snigirev A., Snigireva I. // Proc. SPIE. 2001. V. 4145. P. 274. <https://doi.org/10.1117/12.411647>
23. Polikarpov M., Snigireva I., Morse J., Yunkin V., Kuznetsov S., Snigirev A. // J. Synchrotron Radiat. 2015. V. 22. P. 23. <https://doi.org/10.1107/S1600577514021742>
24. Micro Usinage Laser. Available online: <http://micro-usinage-laser.com/> (accessed on 16 March 2021).
25. New Diamond Technology. Available online: <http://ndtcompany.com/> (accessed on 16 March 2021).
26. Element Six Ltd. Available online: <https://www.e6.com/> (accessed on 16 March 2021).
27. Terentyev S., Blank V., Polyakov S., Zholudev S., Snigirev A., Polikarpov M., Kolodziej T., Qian J., Zhou H., Shvyd'ko Y. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. P. 111108. <https://doi.org/10.1063/1.4931357>

The Method for Determining the Exact Single Crystal Orientation with Simultaneous X-Ray Energy Correction Using the Spectrum of Diffraction Losses

N. B. Klimova¹, *, A. A. Snigirev¹, **

¹Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236014 Russia

*e-mail: klimovanb@gmail.com

**e-mail: anatoly.snigirev@gmail.com

The intensity loss of transmitted beam due to parasitic diffraction (glitches) is an inherent property of single-crystal X-ray optics. This effect can lead to a weakening of the radiation, up to its complete disappearance. Therefore, understanding the effect of diffraction loss is essential for any experiments that use single-crystal optics. We present theory of glitch formation and demonstrate its application to experimental data to determine the orientation and cell parameters of optical elements made of the single-crystal diamond. A systematic error was found in determining the absolute energy of X-ray, which occurs due to the wrong monochromator tuning (an error in determining the absolute 2θ angle). The described error very often occurs during the experiment as a result of the fact that determining the absolute 2θ angle of the monochromator crystal is a technically difficult task. Simultaneous determination of the orientation and lattice parameters of the studied sample, together with the compensation of the systematic error in the monochromator tuning, made it possible to significantly improve the accuracy of processing the obtained data.

Keywords: diffraction losses, X-ray glitches, single crystals, compound refractive lenses, monochromator tuning, monochromator absolute pitch angle, crystal orientation, cell parameter.

УДК 629.7.023.2:535.362

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ И РАЗДЕЛЬНОМ ОБЛУЧЕНИИ КВАНТАМИ СОЛНЕЧНОГО СПЕКТРА И ПРОТОНАМИ ПОРОШКА BaSO_4 , МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ SiO_2

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

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

*e-mail: Membrana2010@mail.ru

**e-mail: yusalek@gmail.com

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 14.01.2023 г.

Принята к публикации 14.01.2023 г.

Выполнен сравнительный анализ изменений спектров диффузного отражения ρ_λ и интегрального коэффициента поглощения в области 0.2–2.2 мкм после раздельного и последовательного облучения протонами с энергией 5 кэВ и квантами солнечного излучения порошка сульфата бария, модифицированного наночастицами диоксида кремния $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ с регистрацией спектров после каждого периода облучения в вакууме в области облучения (*in situ*). Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения модифицированного пигмента $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ до облучения составляет 0.048, что в несколько раз меньше, чем у широко используемого во всех странах пигмента ZnO . Установлено, что коэффициент аддитивности, рассчитанный по результатам последовательного и раздельного облучения порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ при увеличении флуенса протонов с энергией 5 кэВ уменьшается от 7.5 до 1.052 раз. Оценка изменений коэффициента аддитивности при воздействии спектра заряженных частиц на геостационарной орбите (как одной из наиболее используемых и с наиболее жесткими радиационными условиями), показала, что неаддитивность раздельного и последовательного действия протонов и квантов солнечного излучения на пигмент для терморегулирующих покрытий $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ при таких параметрах облучения будет сохраняться в течение 1.27 года.

Ключевые слова: сульфат бария, наночастицы, оптические свойства, облучение, кванты солнечного излучения, протоны, аддитивность.

DOI: 10.31857/S102809602310014X, EDN: NWPOIG

ВВЕДЕНИЕ

На материалы внешних поверхностей космических аппаратов в глубоком вакууме раздельно, одновременно или последовательно действуют несколько видов излучений: электроны, протоны, кванты солнечного излучения (КСИ). При полетах к Луне и планетам солнечной системы наиболее повреждающими факторами для материалов внешних поверхностей космических аппаратов являются КСИ и протоны солнечного ветра. При заходе в тень Земли, Луны или других планет действуют, в основном, только протоны солнечного ветра, поэтому получается последовательное действие (КСИ $\rightarrow p^+$).

При наземных испытаниях материалов космических аппаратов, как правило, облучение выполняют раздельно одним из видов излучений, реже — одновременно. Выполненные ранее ис-

следования [1–3] показали, что в изменении свойств и рабочих характеристик материалов наблюдается неаддитивность: сумма изменений свойств и рабочих характеристик при раздельном облучении не всегда равна изменениям при одновременном или последовательном облучении материалов. Поэтому представляют научную значимость и практическую ценность исследования, направленные на изучение аддитивности изменения свойств и рабочих характеристик материалов при раздельном, последовательном и одновременном действии излучений.

Одним из типов материалов внешних поверхностей космических аппаратов являются терморегулирующие покрытия (ТРП), поверхность которых составляет единицы и десятки м². Такие покрытия предназначены для поддержания температуры на заданном уровне за счет отражения КСИ и переизлучения в космическом пространстве теп-

ла, выделяемого при работе приборов и устройств космических аппаратов. В состав одного из типов ТРП класса “оптические солнечные отражатели” входят пигменты (до 80 мас. %) и связующие (до 20 мас. %) [4]. Под действием излучений космического пространства в них образуются фото- и радиационные дефекты, что приводит к появлению полос поглощения и уменьшению отражательной способности ТРП. Поэтому разрабатывают способы увеличения стойкости оптических свойств ТРП. К одному, наиболее эффективному в настоящее время, способу относится модификация пигментов и связующих наночастицами.

Порошки сульфата бария, используемые во многих областях техники [5–10], обладают высокой отражательной способностью в солнечном диапазоне спектра, являются перспективным пигментом для ТРП. В последние годы проводят исследования их оптических свойств и осуществляется модификация наночастицами [11].

Настоящая работа направлена на исследование аддитивности действия излучений на изменение оптических свойств модифицированного порошка BaSO_4 при раздельном облучении протонами (p^+) и последовательном облучении квантами солнечного излучения и протонами ($\text{КСИ} \rightarrow p^+$). Объектом исследования являлся порошок BaSO_4 с частицами размером в несколько мкм, модифицированный наночастицами SiO_2 ($m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$). Подобные наночастицы SiO_2 ранее использовали для модификации порошков пигментов оксида цинка [12].

Регистрируемыми параметрами являлись спектры диффузного отражения ρ_λ , измеренные в вакууме в области облучения (*in situ*) и рассчитанный по ним коэффициент поглощения a_s .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использовали порошок BaSO_4 (квалификация “Extra pure reagent”, производитель Nacalai Tesque inc., Япония). В качестве модифицирующей добавки был нанопорошок диоксида кремния (чистота 99.8%, средний размер частиц 10–12 нм, удельная поверхность 180–220 м²/г, производитель ООО “Плазмотерм”, Россия). Концентрация наночастиц выбрана на основании ранее выполненных исследований радиационной стойкости, модифицированных наночастицами порошков BaSO_4 при облучении электронами и составляла 3 мас. % [13].

Нанопорошок SiO_2 растворяли в дистиллированной воде при наложении ультразвуковых волн, в полученный раствор добавляли порошок BaSO_4 и перемешивали в течение 3 ч в магнитной мешалке. Смесь сушили при температуре 150°C, перетирали в агатовой ступке и прогревали в атмосфере 2 ч при температуре 800°C. После охлаждения порошки прессовали в подложки диаметром

24 мм, высотой 2 мм под давлением 1 МПа со временем выдержки 2 мин.

Структуру порошков исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6100 (Shimadzu, Япония). Спектры диффузного отражения в ИК-диапазоне (400–4000 см⁻¹) регистрировали ИК-Фурье спектрометром Shimadzu IRTracer-100 с приставкой диффузного отражения DRS-8000A.

Облучение образцов в вакууме и регистрацию спектров отражения ρ_λ в области облучения (*in situ*) осуществляли в установке-имитаторе условий космического пространства “Спектр”, позволяющей поддерживать высокий вакуум, имитировать электромагнитное излучение Солнца, создавать потоки электронов с энергией 5–150 кэВ и протонов с энергией 0.5–140.0 кэВ [14]. Облучение осуществляли при $P = 5 \times 10^{-6}$ торр, $T = 303$ К отдельно протонами с энергией 5 кэВ и последовательно: сначала светом ксеноновой дуговой лампы, имитирующей спектр излучения Солнца, с интенсивностью 3 э. с. о. (э. с. о. – эквивалент солнечного облучения, 1 э. с. о. = 0.139 Дж/см² · с), затем протонами ($\text{КСИ} \rightarrow p^+$). Спектры ρ_λ регистрировали в диапазоне 200–2200 нм до облучения образцов и после каждого периода облучения. Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s) рассчитывали по спектрам диффузного отражения с использованием методики разделения спектра излучения Солнца на равноэнергетические участки – методики Джонсона [15] и согласно международным стандартам [16, 17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав

Исследования полученных рентгенограмм показали (рис. 1), что модифицированный наночастицами SiO_2 микропорошок BaSO_4 как до облучения, так и после облучения содержит только одну фазу – орторомбический кристаллический сульфат бария. В спектрах после модификации наночастицами, после отдельного облучения протонами и последовательного облучения КСИ и протонами зарегистрированы только линии, соответствующие фазе кристаллического BaSO_4 , дополнительных фаз не обнаружено, существенных структурных изменений не произошло.

ИК-спектры поглощения

На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения порошка $m\text{BaSO}_4$, модифицированного 3 мас. % наночастиц SiO_2 , до и после последовательного облучения $\text{КСИ} \rightarrow p^+$. Для корректного сравнения интенсивностей полос ИК-спектры нормировали по полосе максимальной интенсивности.

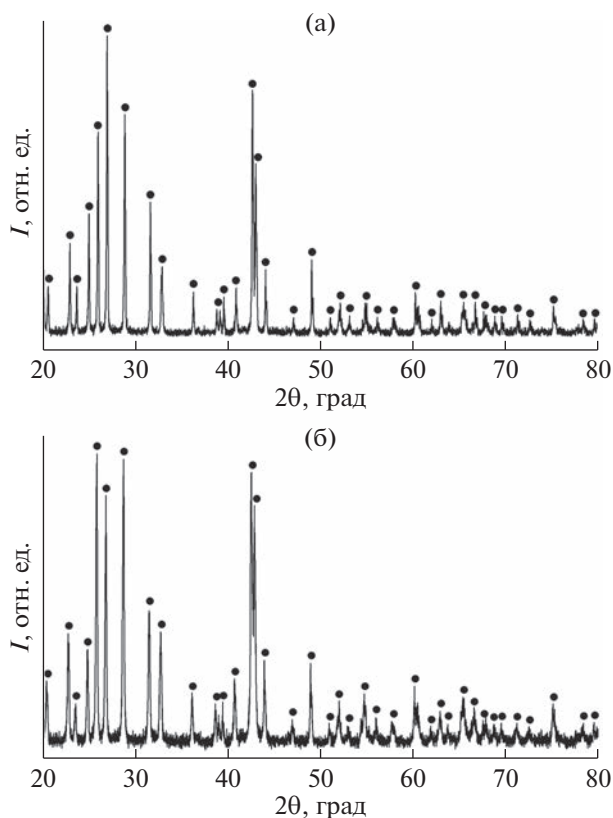


Рис. 1. Рентгенограммы порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ до облучения (а) и после последовательного облучения $\text{КСИ} \rightarrow p^+$ (б).

Наиболее интенсивными являются полосы, которые соответствуют различным типам колебаний SO_4^{2-} -центров [18–22]: полосы при 610 и 642 см^{-1} – внеплоскостной изгибной вибрации; узкая полоса при 985 см^{-1} – симметричным растягивающим колебаниям; 3 наиболее интенсивные полосы в области 1080–1200 см^{-1} – симметричным и ассиметричным растяжениям и изгибам. Обертоны и сочетание растяжения и изгиба полос, соответствующих колебаниям серосодержащего кислорода, приводят к образованию несимметричной широкой полосы с максимумом при 2060 см^{-1} . Малоинтенсивная двойная полоса при 2325–2360 см^{-1} относится к колебаниям диоксида углерода, примеси из атмосферы, и обусловлена инструментальной особенностью ИК-спектрометра Shimadzu IRTTracer100. Полосы с максимумами при 476, 980, и 1400 см^{-1} характерны для диоксида кремния, который использован при модификации порошка $m\text{BaSO}_4$ [23, 24]: колебания мостикового кислорода $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ дают максимумы поглощения при 460, 810 и 1110 см^{-1} , валентные симметричные колебания $\text{Si}-\text{Si}$ – при 615 см^{-1} , скручивающие колебания SiO_2 – при 805 см^{-1} . Модификация так же приводит к увеличению количества дефектов на поверхности

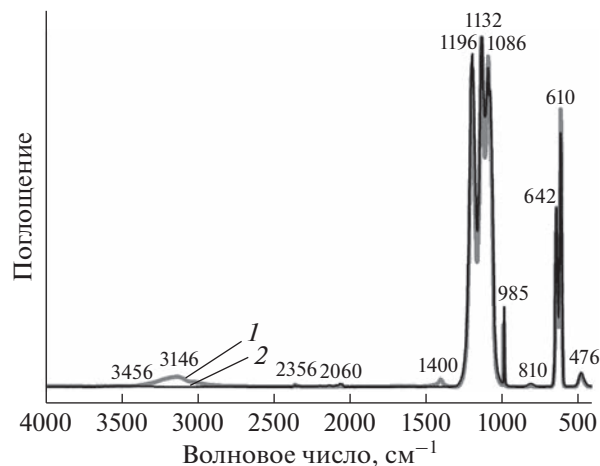


Рис. 2. ИК-спектры поглощения порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ до (1) и после (2) последовательного облучения $\text{КСИ} \rightarrow p^+$.

порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$, благодаря чему возникает дополнительная широкая полоса поглощения ОН-группами при 3146 см^{-1} [22].

При последовательном облучении $\text{КСИ} \rightarrow p^+$ в ИК-спектрах уменьшается интенсивность полос при 1086, 1400 и 3146 см^{-1} , что обусловлено уменьшением концентрации диоксида кремния и ОН-групп на поверхности порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$. Процессом уменьшения концентрации SiO_2 на поверхности определяется и уменьшение колебаний $\text{Si}-\text{Si}$ и интенсивности узкой полосы при 610 см^{-1} . Увеличение интенсивности полос при 985 и 1196 см^{-1} может происходить из-за увеличения концентрации SO_4^{2-} -центров, образуемых при разложении BaSO_4 во время облучения.

Спектры диффузного отражения в области 200–2200 нм

Коэффициент отражения порошка BaSO_4 , модифицированного наночастицами диоксида кремния в области спектра от 400 до 2200 нм очень высокий, достигает 90–95% (рис. 3). Отражательная способность незначительно уменьшается с ростом длины волны. На фоне непрерывного спектра зарегистрированы малоинтенсивные полосы поглощения вблизи 1400 и 1900 нм. Эти полосы ранее регистрировали в спектрах поглощения жидкостей [23, 24] и оксидных порошков [25–27]. Они определяются энергией различных типов колебаний, сорбированных на поверхности порошка ОН-групп: растягивающих-полоса при 1400 нм, деформационных-полоса при 1900 нм.

После облучения КСИ и протонами коэффициент отражения уменьшается. Уменьшение происходит в области от 200 до 1400 нм. Основные изменения происходят в УФ- и видимой областях

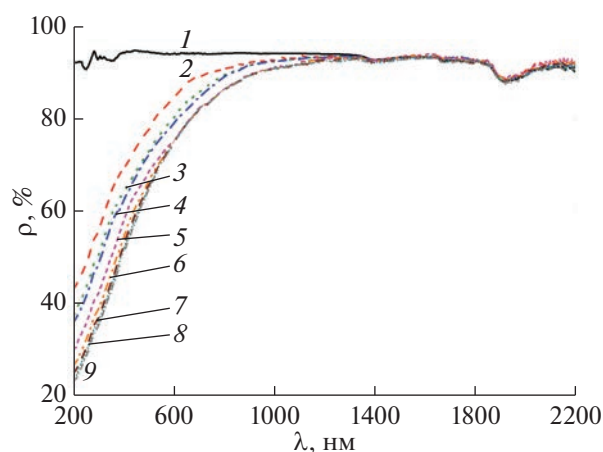


Рис. 3. Спектры ρ_λ порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ до (1) и после облучения сначала КСИ в течение: 2 (2), 4 (3), 6 ч (4). Последовательное облучение протонами с энергией 5 кэВ флуенсом: 0.5×10^{16} (5); 1 (6); 2 (7); 3 (8) и $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (9).

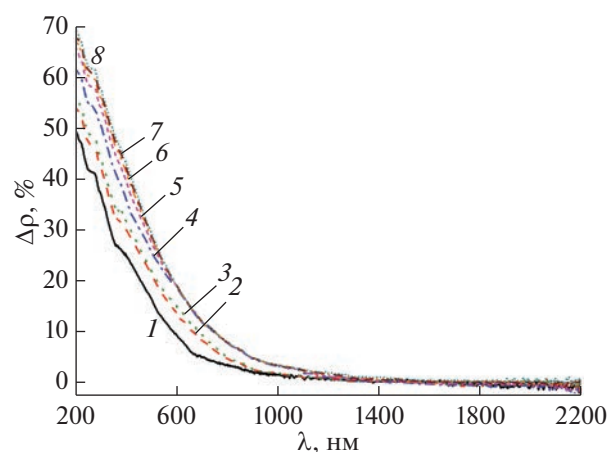


Рис. 4. Спектры $\Delta\rho_\lambda$ порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ после облучения сначала КСИ в течение: 2 (1), 4 (2), 6 ч (3). Последовательное облучение протонами с энергией 5 кэВ флуенсом: 0.5×10^{16} (4); 1 (5); 2 (6); 3 (7) и $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (8).

спектра. В области около 200 нм коэффициент отражения уменьшается от 92 до 24%. С увеличением длины волны изменения становятся менее резкими, в области свыше 1200 нм изменения коэффициента отражения практически отсутствуют (не более 2–3%).

В разностных спектрах поглощения ($\Delta\rho_\lambda$, получаемых вычитанием спектров после облучения ($\rho_{\lambda\text{ф}}$) из спектра до облучения ($\rho_{\lambda 0}$), и являющихся спектрами поглощения, наведенного облучением, зарегистрирована полоса, максимум которой расположен в области $\lambda < 200$ нм (рис. 4). С увеличением времени облучения КСИ интенсивность этой полосы увеличивается, полоса расширяется в область увеличения длины волны. При последующем облучении протонами качественных изменений этой полосы поглощения не происходит: полоса все также увеличивается по интенсивности и по ширине. При наибольшем флуенсе протонов, равном $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, значение $\Delta\rho$ в максимуме этой полосы поглощения достигает 70%. В области свыше 1300 нм изменений коэффициента отражения при всех значениях времени облучения КСИ и флуенса протонов практически не происходит ($1.0\% > \Delta\rho_\lambda > 2.5\%$).

Ранее было показано [26], что при облучении исходного или модифицированных порошков BaSO_4 происходит образование дефектов анионной подрешетки SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- и SO^- . Полосы поглощения этих дефектов расположены в УФ- и видимой областях спектра. Поэтому установленное уменьшение отражательной способности в этих областях при облучении порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ КСИ и протонами определяется образованием этих дефектов и появлением соответствующих полос поглощения.

Интегральный коэффициент поглощения

Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения a_s порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ до облучения, рассчитанный по спектру рис. 3, равен 0.048. Эта величина в несколько раз меньше по сравнению со значениями для наиболее используемого в ТРП порошка ZnO [28, 29]. Такое свойство пигментов $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ является значимым в практическом отношении, поскольку величина a_s определяет площадь радиаторов терморегулирования, их вес и стоимость.

Расчеты изменений интегрального коэффициента поглощения a_s по приведенным спектрам $\Delta\rho_{\lambda\text{м}}$ показывают (рис. 5), что действие КСИ в течение 6 ч приводит к увеличению коэффициента поглощения ($\Delta a_s = 0.123$). Последующее облучение протонами ($0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) приводит к дальнейшему увеличению Δa_s до значения 0.175. Качественно закономерности увеличения коэффициента поглощения при воздействии КСИ и протонами близки.

Рассчитаны значения Δa_s отдельно в двух областях этого спектра: $\lambda < 800$ нм и $\lambda > 800$ нм. Первая область характеризуется наличием полосы поглощения с большими изменениями Δa_s , вторая — незначительными изменениями. Расчеты показали качественно такие же зависимости от времени действия КСИ и флуенса протонов, как и для всего спектрального диапазона от 200 до 2200 нм.

Для исследования аддитивности отдельного и последовательного облучения КСИ и протонами проводили сравнение значений Δa_s от отдельного действия протонов ($\Delta a_s^{\text{отд}}$) и от их действия после облучения КСИ ($\Delta a_s^{\text{посл}}$) на этот порошок. Для этого дополнительно облучали протонами другой

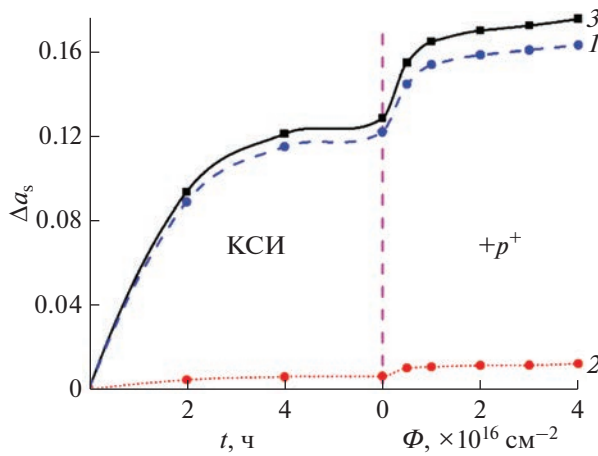


Рис. 5. Зависимость изменений коэффициента поглощения Δa_s порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ от времени облучения КСИ (слева) в области спектра $\lambda < 800 \text{ нм}$ (1), $\lambda > 800 \text{ нм}$ (2) и во всем диапазоне $200 < \lambda < 2200$ (3) при последовательном облучении КСИ $\rightarrow p^+$ (справа).

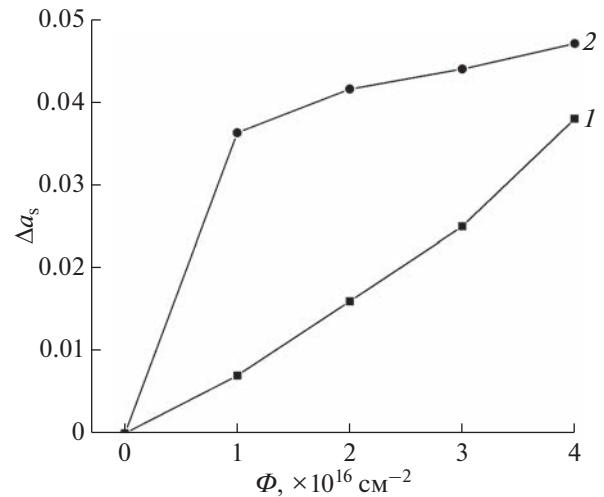


Рис. 6. Изменение коэффициента поглощения Δa_s порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ при отдельном облучении протонами (1) и при облучении протонами после действия КСИ (2).

образец порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ в таких же условиях, как и при последовательном облучении после КСИ. Результаты сравнения показывают (рис. 6), что в пределах флуенса электронов $\Phi \leq 4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ изменения коэффициента поглощения при облучении после действия ЭМИ $\Delta a_s^{\text{посл}}$ значительно большие по сравнению с изменениями при отдельном облучении протонами.

Коэффициент аддитивности (K), определяемый отношением значений $\Delta a_s^{\text{посл}} / \Delta a_s^{\text{отд}}$ зависит от флуенса электронов: с увеличением флуенса он уменьшается (рис. 7). Полученная зависимость описывается двумя составляющими — экспонентой и постоянным компонентом:

$$K = (A_0 - A_1) \exp(B\Phi) + A_1 = (11.720 - 1.052) \exp(-9.545 \times 10^{-17} \Phi) + 1.052. \quad (1)$$

При флуенсе протонов $\Phi \sim 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ коэффициент аддитивности принимает минимальное значение, равное 1.052. Облучение протонами при больших значениях флуенса отдельное или после действия КСИ приводит к практически одинаковым изменениям коэффициента поглощения.

Такое значение флуенса протонов с энергией 5 кэВ по своему действию на пигмент $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ соответствует действию всего спектра протонов на орбите в течение некоторого времени. Оценку этого времени действия спектра протонов на орбите можно осуществить с применением методики замены спектров заряженных частиц на орбите моноэнергетическими пучками при наземных испытаниях материалов космических аппаратов вообще и ТРП в частности [30].

Методика основана на предположении равенства значений Δa_s от действия моноэнергетического пучка и спектра заряженных частиц (протонов или электронов) на орбите:

$$\Delta a_s(E_0) = \Delta a_s \int_0^\infty (d\phi/dE) dE, \quad (2)$$

где E_0 — энергия частиц при наземных испытаниях, интеграл от $d\phi/dE$ — спектр этих частиц на орбите.

В результате преобразований с использованием степенной зависимости $\Delta a_s = f(\Phi)$ получено вы-

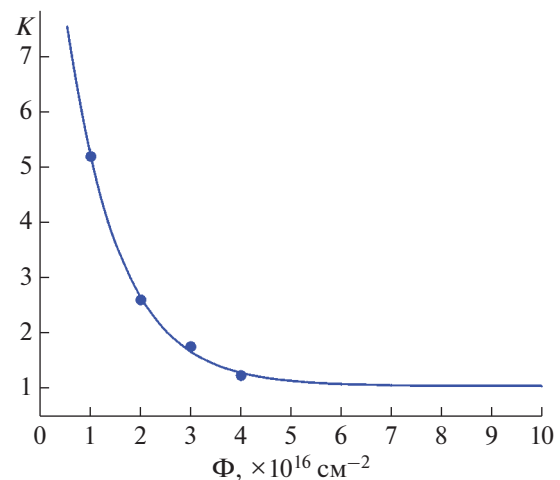


Рис. 7. Зависимость коэффициента аддитивности $\Delta a_s^{\text{посл}} / \Delta a_s^{\text{отд}}$ при облучении порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ отдельно протонами и протонами после предварительного действия КСИ от флуенса протонов. Точками обозначены экспериментальные данные, линией — результат расчета.

ражение для определения эквивалентного потока частиц

$$\Phi_{\text{экв}}(E_0) = \left[\int_0^{\infty} (E^{\gamma/\beta} d\phi/dE) dE \right] / E_0^{\gamma/\beta}, \quad (3)$$

где $\Phi_{\text{экв}}$ — эквивалентный поток, при котором Δa_s при облучении покрытия моноэнергетическим пучком частиц равно Δa_s при облучении частицами с дифференциальным спектром $d\phi/dE$. Подынтегральная функция в (3) характеризует вклад частиц различных энергий в общее повреждение покрытия, отражающееся на значении Δa_s .

Для определения значения $\Phi_{\text{экв}}$ необходимы результаты дополнительных экспериментальных исследований зависимости значений Δa_s от энергии частиц в диапазоне из спектра на орбите. Оценку $\Phi_{\text{экв}}$ осуществляли с использованием ранее полученных значений для различных ТРП на геостационарной орбите [31]. Для энергии протонов 5 кэВ значение $\Phi_{\text{экв}}$ для данного пигмента $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ приняли равным $2 \times 10^9 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Тогда для $\Phi = 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ получаем время облучения на этой орбите 1.27 года. Это означает, что полученные в наземных испытаниях значения Δa_s от отдельного действия протонов будут отличаться от значений, полученных на геостационарной орбите при их последовательном действии после действия КСИ в течение 1.27 года. При большем времени пребывания на этой орбите изменения коэффициента поглощения будут одинаковы.

Выполненные расчеты не направлены на получение точных значений коэффициента аддитивности в этих двух случаях последовательного и раздельного облучения, модифицированного наночастицами пигмента $m\text{BaSO}_4$. В этом примере время облучения КСИ составило всего 6 ч с интенсивностью 3 э. с. о., что эквивалентно 18 ч облучения на орбите. Но даже при таком столь малом времени предварительного облучения значение Δa_s при последующем облучении протонами более чем в 5 раз превышает его величину при отдельном облучении протонами. И только через 1.27 года действия всего спектра протонов на геостационарной орбите эти значения сравниваются. Поскольку максимальное время облучения при наземных испытаниях ТРП, как правило, не превышает 10–15 сут, то неаддитивность будет проявляться в полной мере. И для точного определения деградации оптических свойств ТРП на орбите, как при отдельном действии протонов, так и при одновременном их действии с другими видами излучений, необходимо учитывать наличие последовательного действия этих видов излучений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования состава и оптических свойств пигмента BaSO_4 после модифика-

ции наночастицами SiO_2 и облучения протонами с энергией 5 кэВ отдельно и после действия излучением, имитирующим электромагнитное излучение Солнца, позволяют сделать следующие выводы.

Фазовый состав пигмента BaSO_4 после модификации наночастицами SiO_2 в количестве 5 мас. % не изменяется. В ИК-спектрах поглощения модифицированного и облученного пигмента $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ помимо полос, свойственных BaSO_4 , появляются дополнительные полосы, характерные для диоксида кремния: соответствующие колебаниям Si—O—Si, Si—Si и дефектам SiO_2 , а также увеличивается интенсивность полос, соответствующая ОН-группам. Коэффициент отражения после облучения КСИ и протонами исходного и модифицированных порошков уменьшается в УФ- и видимой областях спектра. Максимальное его изменение достигает 70%. В ближней ИК-области ($\lambda > 1000 \text{ нм}$) изменения незначительные, не превышают 3%. Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения модифицированного пигмента $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ до облучения составляет 0.048, что в несколько раз меньше, чем у широко используемого во всех странах пигмента ZnO . Облучение модифицированного пигмента $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ флуенсом протонов с энергией 5 кэВ после действия квантов солнечного спектра в течение 6 ч с интенсивностью, в 3 раза превышающей солнечную, приводит к изменению коэффициента поглощения a_s на 0.052, а отдельное облучение протонами — на величину 0.037. Коэффициент аддитивности, рассчитанный по результатам последовательного и раздельного облучения, порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ при увеличении флуенса протонов уменьшается от 7.5 до 1.052 раз. Рассчитанное с использованием методики замены спектра протонов моноэнергетическими пучками при наземных испытаниях время пребывания порошка $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ на геостационарной орбите, в течение которого будет сохраняться неаддитивность раздельного и последовательного действия протонов и КСИ на пигмент для ТРП $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ составляет 1.27 года.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ, Госзадание FEWM-2023-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groh K.K., Dever J.A. Degradation of Spacecraft Materials in Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition) // Ed. Andrew W, 2018. 684 p.
2. Awang M. // Key Engineering Materials. 2017. V. 740. P. 41.
3. Meghwal A., Anupam A., Murty B.S., Berndt C.C., Kotkata R.S., Ming A.S. // J. Thermal Spray Technol. 2020. V. 29. P. 857.

4. Thermal Control Coatings. Nonmetallic Materials (2022) JSC Kompozit. <https://kompozit-mv.ru/index.php/nemetallicheskie-materialy.html>.
5. Cao R., Qin Z., Yu X. et al. // Int. J. for Light and Electron Optics. 2016. V. 127. № 3. P. 1126.
6. Annalakshmi O., Jose M.T., Madhusoodanan U. // Radiat. Prot. Dosimetry. 2012. V. 150 (2). P. 127.
7. Bahl S., Lochab S.P., Pandey A., Kumar V., Aleynikov V.E., Molokanov A.G., Kumar P. // J. Luminescence. 2014. V. 149. P. 176.
8. Патент на изобретение. 2524384 (РФ) Терморегулирующее покрытие / ОАО Композит. Странолова В.Н., Киселева Л.В., Токарь С.В., Юртов Е.В., Мурадова А.Г. // Б.И. 2014. № 21.
9. Siddiqi K.S., Husen A. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 92.
10. Cao R., Qin Z., Yu X., Wu D., Zheng G., Li W. // Optik – Int. J. Light Electron Opt. 2016. V. 127. Iss. 3. P. 1126.
11. Mikhailov M.M. Optical properties and radiation stability of Metal Oxide Powders modified with Nanoparticles. Volume 6. Publishing House of Tomsk State University of Control Systems and Radio Electronics, 2019. 312 p.
12. Li C., Liang Z., Xiao H., Wu Y., Liu Y. // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 1972.
13. Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Lapin A.N. // Acta Astronautica. 2019. V. 165. P. 191.
14. Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y., Dvoretzskii M.I. // Instrum. Exp. Tech. 1985. V. 28. P. 929.
15. Johnson F.S. // J. Meteorological. 1954. V. 11. № 6. P. 431.
16. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables (2005) ASTM Int. PA, USA. <https://www.astm.org/e0490-00ar19.html>.
17. ASTM E903-96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres (2005) ASTM Int. PA, USA. <https://www.astm.org/e0903-96.html>.
18. Zhang M., Zhang B., Li X., Yinb Z., Guo X. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 258. P. 24.
19. Prameena B., Anbalagan G., Sangeetha V., Gunasekaran S., Ramkumaar G.R. // Int. J. Chem. Tech. Res. 2013. V. 5. № 1. P. 220.
20. Manam J., Das S. // Indian J. Pure Appl. Phys. 2009. V. 47. № 6. P. 435.
21. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
22. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 504 с.
23. Wilson R.H., Nadeau K.P., Jaworski F.B., Tromberg B.J., Durkin A.J. // J. Biomed. Opt. 2015. V. 20 (3). P. 030901.
24. Cooper C.D., Mustard J.F. // Icarus. 1999. V. 142. I. 2. P. 557.
25. Михайлов М.М., Дворецкий М.И. // Известия вузов. Физика. 1988. № 7. С. 86.
26. Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Lapin A.N., Lovitskiy A.A. // Dyes and Pigments. 2019. V. 163. P. 420–424.
27. Нецименко В.В. Исследование структуры, свойств и радиационной стойкости оксидных порошков, модифицированных: Дис. ... д-ра физико-математических наук: 01.04.07. Томск: ИФПМ, 2017. 325 с.
28. Chen H., Li P., Zhou H., Zhang W., Cong L., Ma J.G. // Mater. Res. Bull. 2021. V. 146. P. 111572.
29. Brown R.R., Fogdall L.B., Cannaday S.S. // Prog. Astronautics: Thermal Desing Principles of Spacecraft and Entru. 1969. V. 21. P. 697.
30. Mikhailov M.M. // J. Adv. Mater. 1995. V. 2. № 3. P. 200.
31. Михайлов М.М. Спектры отражения терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Томск: Изд-во Томского университета. 2007. 314 с.

Changes in the Optical Properties under Sequential and Separate Irradiation with Solar Spectrum and Protons of a BaSO₄ Powder Modified with SiO₂ Nanoparticles

M. M. Mikhailov¹, *, A. N. Lapin¹, S. A. Yuryev¹, **

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

*e-mail: Membrana2010@mail.ru

**e-mail: yusalek@gmail.com

A comparative analysis of changes in the diffuse reflectance spectra ρ_λ and the integral absorption coefficient in the region of 0.2–2.2 μm after separate and sequential irradiation with 5 keV protons and solar radiation quanta of a barium sulfate powder modified with silicon dioxide nanoparticles $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ was performed with registration of the spectra after each period of irradiation in vacuum in the area of irradiation (*in situ*). The integrated solar radiation absorption coefficient of the modified $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ pigment before irradiation is 0.048, which is several times lower than that of the ZnO pigment widely used in all countries. It has been found that the additivity coefficient calculated from the results of sequential and separate irradiation of the $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ powder decreases from 7.5 to 1.052 times with an increase in the fluence of protons with an energy of 5 keV. An assessment of the changes in the additivity coefficient under the influence of the spectrum of charged particles in the geostationary orbit (as one of the most used and with harsh radiation conditions) showed that the non-additivity of the separate and sequential action of protons and solar radiation quanta on the pigment for thermal control coatings $m\text{BaSO}_4/n\text{SiO}_2$ at such irradiation parameters will be kept for 1.27 years.

Keywords: barium sulfate, nanoparticles, optical properties, irradiation, solar radiation quanta, protons, additivity.

УДК 53.09

МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2023 г. Л. А. Сайпулаева^а*, В. С. Захвалинский^б, А. Г. Алибеков^а, З. Ш. Пирмагомедов^а, М. М. Гаджиалиев^а, С. Ф. Маренкин^с, А. И. Риль^с, А. В. Кочура^д

^аИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, 367015 Россия

^бБелгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015 Россия

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

^дЮго-Западный государственный университет, Курск, 305040 Россия

*e-mail: l.saypulaeva@gmail.com

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 25.03.2023 г.

Принята к публикации 25.03.2023 г.

Измерены удельное сопротивление ρ , магнитосопротивление $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(P)$ и коэффициент Холла R_H в образце $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ с $x = 0.31$ при воздействии всестороннего давления и при различных температурах в интервале 80–400 К. Данные образцы были получены модифицированным методом Бриджмена. Состав образцов и их однородность контролировали с помощью рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результаты показали, что распределение элементов в образце равномерное. Обнаружено, что удельное сопротивление с ростом температуры растёт, изменение $\rho(T)$ происходит, как в металлах. Коэффициент Холла R_H в поле с ростом температуры незначительно уменьшается и сохраняет во всем исследованном интервале отрицательный знак. С ростом давления обнаружены аномалии на барических зависимостях удельного электросопротивления $\rho(P)$, магнитосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(P)$ и коэффициента Холла $R_H(P)$. Увеличение всестороннего давления приводит к уменьшению положительного магнитосопротивления. В области фазового перехода отрицательное магнитосопротивление при давлении $P(2.5\text{--}3.0)$ ГПа в поле 5 кЭ достигает значения 1.7.

Ключевые слова: высокие давления, отрицательное магнитосопротивление, коэффициент Холла, удельное электросопротивление.

DOI: 10.31857/S1028096023100187, EDN: NPPJSG

ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящей работы являлось исследование воздействия внешних факторов — температуры, давления и поля — на магнитотранспортные свойства $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$. Представлены результаты исследования удельного электросопротивления ρ , коэффициента Холла R_H и магнитосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(P)$ в образце $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ в широком интервале давлений и температуры, в которых при изменении состава x наблюдается переход из фазы дираковского полуметалла с инверсной структурой зон в тривиальное состояние с прямым энергетическим спектром.

Кристаллы Cd_3As_2 и твердые растворы на их основе являются трехмерными дираковскими полуметаллами [1–3] — представителями материалов с нетривиальной топологией электронной зонной структуры, у которых закон дисперсии квазичастиц является линейным по всем направлениям импульсного пространства (k_x, k_y, k_z) , что

было подтверждено экспериментально с помощью фотоэлектронной спектроскопии [4, 5] и сканирующей туннельной микроскопии [6].

Необычная зонная структура Cd_3As_2 позволяет проявиться интересным физическим свойствам, например, хиральной аномалии в магнитотранспорте [7, 8] и ультравысокой подвижности носителей заряда [9, 10]. Транспорт заряда через поверхностное состояние был косвенно выделен при изучении квантовых осцилляций в Cd_3As_2 [11].

Нарушение симметрии в кристаллах Cd_3As_2 позволяет потенциально получить из фазы дираковского полуметалла топологический изолятор [12], вейлевский полуметалл [13, 14] топологический сверхпроводник [15, 16]. Известны два способа сделать Cd_3As_2 сверхпроводником: с помощью легирования [2] или с помощью приложения внешнего давления [17]. Исследования объемных кристаллов показали наличие сверхпроводящей

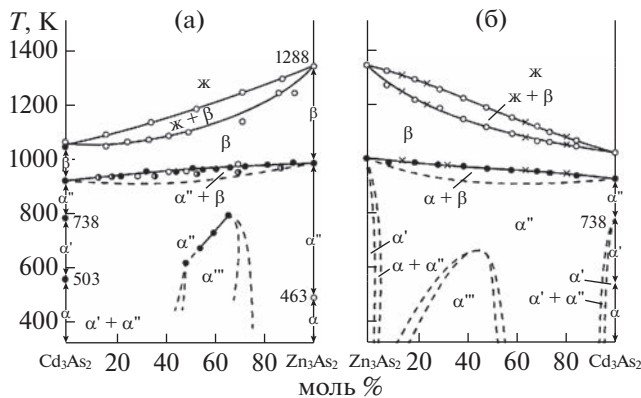


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Zn_3As_2 – Cd_3As_2 в зависимости от температуры по данным [1].

фазы при давлении 8.5 ГПа с критической температурой $T_c = 2$ К [17].

Cd_3As_2 и Zn_3As_2 при разных температурах и образуют серию кристаллов со структурой, которую можно рассматривать как вариацию антифлюоритовой структуры с различными искажениями [18, 19]. Zn_3As_2 — это полупроводник с низкой подвижностью носителей и прямой шириной запрещенной зоны, равной 1.0 эВ [10], подвижность дырок для Zn_3As_2 составляет всего $10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре. Ширина запрещенной зоны Cd_3As_2 отрицательна и составляет от -0.3 до -0.7 эВ [20]. Подвижность электронов в Cd_3As_2 достигает $1.5 \times 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре [9]. Cd_3As_2 относится к n -типу из-за вакансий в системе As, а Zn_3As_2 к p -типу, потому что дополнительные вакансии в системе Zn служат акцепторами электронов. Оба типа носителей происходят из вакансий в кристаллографических позициях, в соединениях смешанного состава $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ происходит переход от n - к p -типу проводимости, а ширина запрещенной зоны линейно увеличивается с ростом концентрации Zn [21].

На рис. 1 приведена диаграмма состояния Zn_3As_2 – Cd_3As_2 в зависимости от температуры с непрерывными рядами жидких, а также α'' - и β -твердых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ [22]. Наряду с α'' -твердыми растворами в системе Zn_3As_2 – Cd_3As_2 ниже 740 К существует широкая область ($0.17 < x < 0.55$) α''' -твердых растворов. На диаграмме состояния системы Zn_3As_2 – Cd_3As_2 $\alpha'' \leftrightarrow \beta$ — превращение при постоянной для каждого состава температуре (пунктирная линия [20], рис. 1a) определяет низкотемпературную границу двухфазной ($\alpha'' + \beta$)-области. Авторы [23] указывают на существование α -твердых растворов. Проведенные авторами [24] исследования показали, что вблизи соединений Zn_3As_2 и Cd_3As_2 существуют

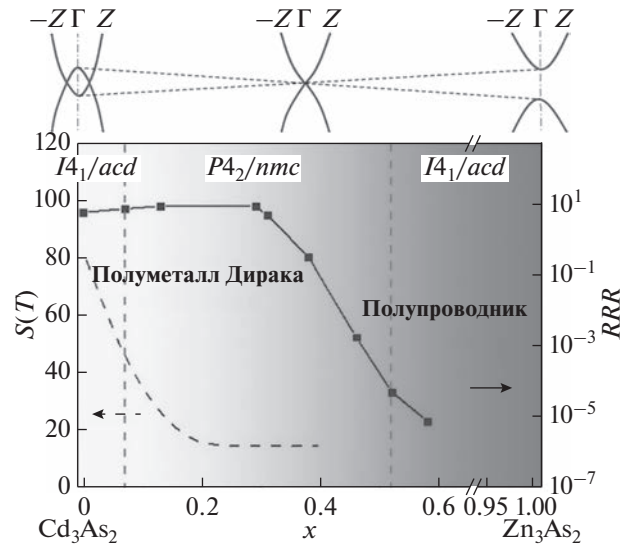


Рис. 2. Фазовая диаграмма $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ в зависимости от состава x . Сверху схематично показана зонная структура, которая иллюстрирует фазовые переходы из $I4_1/acd$ в $P4_2/nmc$, затем обратно в $I4_1/acd$; вертикальными линиями показаны примерные области переходов. Цвет фона показывает постепенное изменение удельного сопротивления при 2 К по мере увеличения x . $RRR = \rho(T = 300 \text{ К}) / \rho(T = 2 \text{ К})$ [21].

узкие области ($\Delta x \sim 2$ мол. % при $T = 298$ К) существования α' -твердых растворов и двухфазные ($\alpha' + \alpha''$)-области. Существование α -твердых растворов не установлено (рис. 1б). При исследовании системы Zn_3As_2 – Cd_3As_2 подтверждено предположение авторов [23] о возможности существования фазы α'' - Zn_3As_2 , которая может быть стабилизирована при замещении 2 мол. % цинка кадмием или другими примесями.

На рис. 2 приведена фазовая диаграмма $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$. По мере увеличения концентрации Zn происходит фазовый переход от дираковского полуметалла к полупроводнику. Зонная структура в верхней части рис. 2 иллюстрирует этот переход [21]. Вертикальными прерывистыми линиями отмечен переход кристаллической структуры образцов от $I4_1/acd$ до $P4_2/nmc$ и обратно к $I4_1/acd$. Переход от дираковского полуметалла к полупроводнику происходит при концентрации цинка около $x = 0.4$ [21]. По результатам исследования фотоэлектрического эффекта [25] этот переход происходит при x в диапазоне 0.045–0.25. В [25] исследования магнитосопротивления показали, что переход от дираковского полуметалла к полупроводнику происходит при $x = 0.38$.

Первые исследования $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ в условиях гидростатического давления до 1.2 ГПа при комнатной температуре проведены в работе [26]. Результаты показали, что рост удельного сопротивления с давлением для образцов $0 \leq x \leq 0.9$

обусловлен только уменьшением подвижности электронов, коэффициент Холла практически постоянен для этих образцов. Для образцов $1.05 \leq x \leq 1.35$ рост удельного сопротивления с давлением обусловлен, помимо уменьшения подвижности электронов, уменьшением концентрации электронов, так как коэффициент Холла увеличивается с давлением. Образцы $x = 1.5$ относятся к p -типу, но коэффициент Холла для них отрицателен при комнатной температуре, поскольку подвижность электронов выше, чем дырок. Удельное сопротивление этих образцов сначала увеличивается с давлением, а затем уменьшается; коэффициент Холла сильно уменьшается с давлением.

Экспериментальные результаты влияния гидростатического давления на электрические свойства твердых растворов $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$ интерпретированы на основе моделей зонных структур Cd_3As_2 и Zn_3As_2 , предложенных Лин Чунгом [26]. Результаты исследования $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ под давлением экспериментально подтвердили инверсию зонной структуры арсенида кадмия. Определена эволюция зонной структуры этих твердых растворов состава.

Настоящая работа посвящена исследованию удельного электрического сопротивления, коэффициента Холла и магнитосопротивления в диапазоне более высоких (до 9 ГПа) давлений, что позволили нам получить новые результаты.

ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ, ЭФФЕКТА ХОЛЛА, МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДО 9 ГПА

Для создания высокого давления использована камера типа “Тороид” [27], создающая высокое гидростатическое давление до 9 ГПа. На рис. 3 представлено схематическое изображение камеры и ячейки высокого давления. Для проведения исследований транспортных свойств — удельного сопротивления, коэффициента Холла, магнитосопротивления — использован стандартный четырехзондовый метод. Внешнее магнитное поле создавали с помощью многовиткового соленоида с напряженностью $H \leq 5$ кЭ. В качестве рабочей ячейки использовали тefлоновую капсулу с рабочим объемом ~ 80 мм³ и восьмью электродами. Непроводящая жидкость смеси этанол–метанол 4 : 1 использована в качестве давления передающей среды. Давление внутри капсулы контролировали манганиновым датчиком, откалиброванным по фазовым переходам в висмуте. Образцы представляли форму прямоугольных параллелепипедов размером $3.0 \times 1.0 \times 1.0$ мм. Ток, протекающий через образец, контролировали с помощью цифрового мультиметра Kethley 2000.

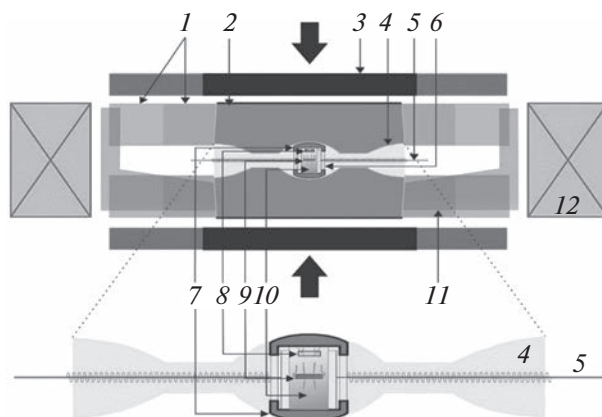


Рис. 3. Схематическое изображение камеры и ячейки высокого давления для получения гидростатического давления до 9 ГПа: 1 – стальные матрицы; 2 – вставка из твердого сплава ВК6; 3 – нагрузка от гидравлического пресса с усилием 500 т; 4 – катленитовая вставка; 5 – электровводы; 6 – фторопластовая капсула; 7 – медные крышки; 8 – манганиновый датчик; 9 – образец; 10 – гидростатическая жидкость; 11 – контейнер для азота; 12 – многовитковый соленоид [29, 30].

Измерения эффекта Холла и магнитосопротивления производили при постоянном токе в постоянном магнитном поле. Для характеристики исследуемой системы нужно знать: напряженность магнитного поля H ; ток через образец I ; холловское напряжение V_H ; удельное сопротивление ρ и давление P . Измерения проводили при каждом из противоположных направлений тока (I^+ и I^-) и перпендикулярно ему направленного поля (H^+ и H^-).

Удельное сопротивление образца вычисляли по известной формуле:

$$\rho = V_x ab / I l_3, \quad (1)$$

где: V_x – измеряемое напряжение; a – ширина образца; b – толщина образца; I – ток на образце; l_3 – расстояние между зондами.

Постоянное магнитное поле напряженностью 4 кЭ генерировалось катушкой. Уменьшение вклада посторонних поперечных ЭДС V_x в измеряемую ЭДС Холла осуществляли усреднением результатов измерений общего поперечного напряжения для двух направлений тока I_x и двух направлений поля H_x .

$$V_x = (V_{I^+H^+} - V_{I^-H^+} + V_{I^-H^-} - V_{I^+H^-}) / 4, \quad (2)$$

где $V_{I^+H^+}$ – напряжение между холловскими зондами при направлении тока I^+ и направлении магнитного поля H^+ , $V_{I^-H^+}$ – при направлении тока I^- и направлении магнитного поля H^+ , $V_{I^-H^-}$ – при направлении тока I^- и направлении магнитного поля H^- , $V_{I^+H^-}$ при I^+H^- соответственно.

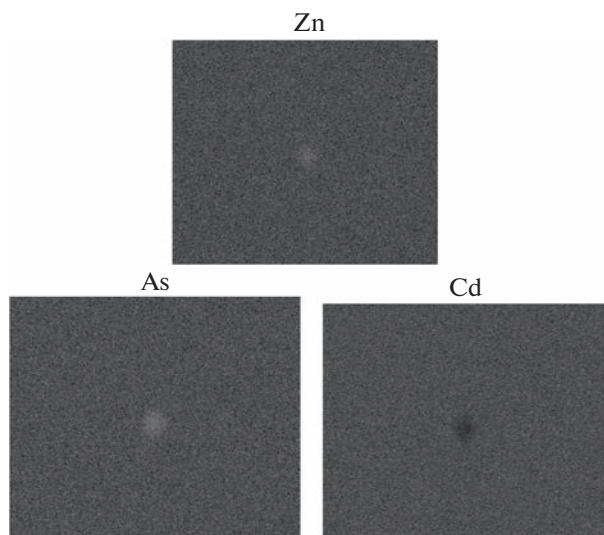


Рис. 4. Неоднородности на поверхности образца $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$, имеющие отличный состав по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (изображения соответствуют ZnL_{α} , AsL_{α} , CdL_{α} -линиям).

$$R_H = V_x d / IH, \quad (3)$$

где d — толщина образца. Величину R_H с хорошей точностью можно считать константой материала. Значение R_H определяется концентрацией и подвижностью электронов и дырок в веществе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами в результате исследований параметры исследованного образца $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ при комнатной температуре и атмосферном давлении были следующими: удельное сопротивление составило $\rho = 0.0094 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; коэффициент Холла $R_H = -28.5 \text{ см}^3/\text{Кл}$; количество носителей заряда $n = 2.18 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.31$) показали, что распределение элементов в образце равномерное. При этом были обнаружены области размерами, не превышающими 1 мкм, в которых состав отличался от стехиометрического (рис. 4). Плотность расположения таких дефектов при сканировании поверхности образца была менее 10^4 см^{-2} . Рентгенофазовый анализ, выполненный с помощью рентгеновского дифрактометра GBC ЕММА (излучение CuK_{α} , $\lambda = 1.5401 \text{ Å}$) при комнатной температуре подтвердил однофазовый состав образца. Кристаллическая решетка образца относится к пространственной группе $P4_2/nmc$ с параметрами $a = 8.78 \text{ Å}$, $b = 12.42 \text{ Å}$.

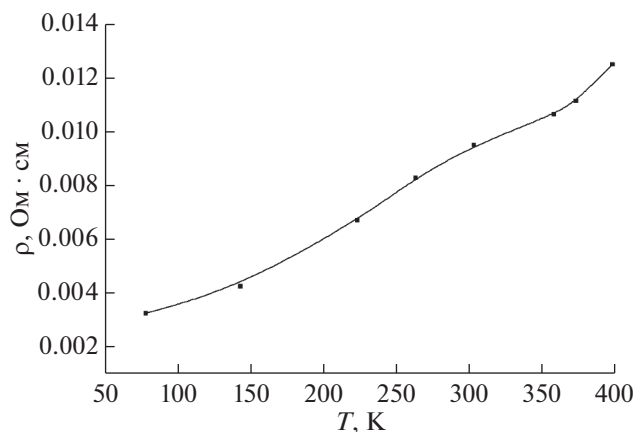


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$.

На рис. 5, 6 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ и коэффициента Холла $R_H(T)$ $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ в диапазоне $T \approx (80-400) \text{ К}$. Коэффициент Холла с ростом температуры незначительно уменьшается и во всем исследуемом интервале отрицателен, а удельное сопротивление — возрастает. Зависимое от температуры удельное сопротивление демонстрирует изменение металлического характера проводимости и $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ является полупроводником с очень узкой запрещенной зоной. Полученные результаты измерений позволили вычислить холловскую подвижность носителей заряда. На рис. 7 показана температурная зависимость подвижности носителей заряда $\mu_H = R\sigma$ (σ — удельная электропроводность). Из графика видно, что с ростом температуры наблюдается уменьшение μ_H на порядок. В области низких температур (80–100 К) холловская подвижность μ_H принимает значения порядка $\sim 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Измеренные барические зависимости удельного сопротивления $\rho(P)$, коэффициента Холла $R_H(P)$ и магнитосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(P)$ образца $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ приведены на рис. 8–11. Удельное электросопротивление $\rho(P)$ $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ немонотонно увеличивается с ростом давления и при давлении $P \approx 3 \text{ ГПа}$ принимает максимальное в рассмотренном диапазоне значение (рис. 8). Максимум удельного сопротивления, возможно, обусловлен фазовым переходом. При увеличении давления $P > 6 \text{ ГПа}$ сопротивление образца очень слабо возрастает. Коэффициент Холла $R_H(P)$ (рис. 9) уменьшается с увеличением давления и при $P = 1.5 \text{ ГПа}$ принимает минимальное значение. В области давлений $P \approx 3.0 \text{ ГПа}$ наблюдали резкий рост коэффициента Холла. В магнитном поле 1 кЭ при давлении $P \approx 3 \text{ ГПа}$ коэффициент Холла достигает своего максимума.

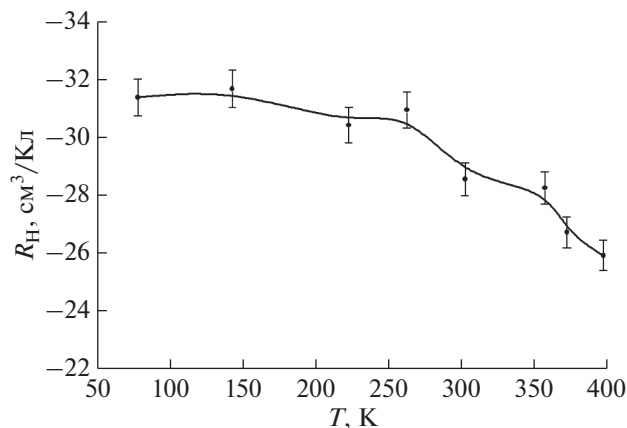


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента Холла R_H $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$.

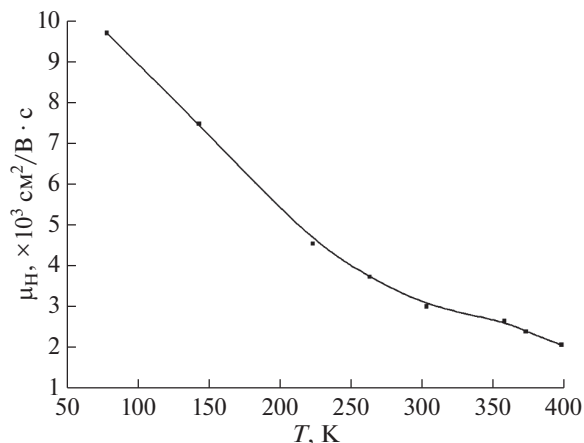


Рис. 7. Температурная зависимость подвижности электронов μ_H в $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$.

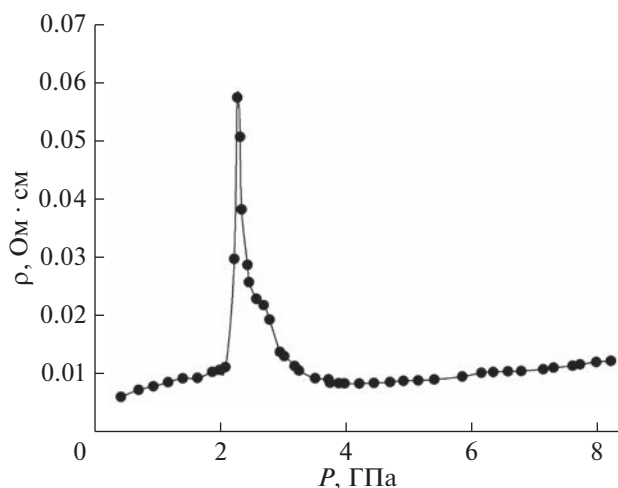


Рис. 8. Барическая зависимость удельного сопротивления ρ $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$.

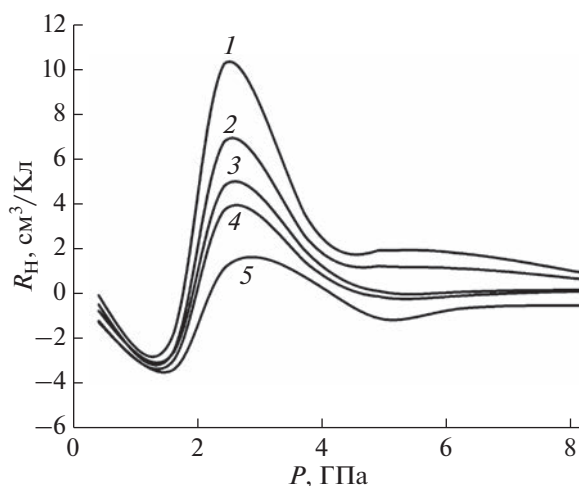


Рис. 9. Барические зависимости коэффициента Холла R_H $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ при значениях напряженности магнитного поля $H \parallel$ 1 (1); 2 (2); 3 (3); 4 (4); 5 кЭ (5).

Результаты исследования барических зависимостей поперечного магнитосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(P)$ при комнатной температуре представлены на рис. 10 и 11. В $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ с ростом давления положительное магнитосопротивление растет, его амплитуда достигает максимума в поле 5 кЭ при давлении $P \approx 1.5$ ГПа. Однако его величина постепенно понижается с ростом давления. Дальнейший рост P приводит к смене знака магнитосопротивления. При давлении $P \approx 1.8$ ГПа магнитосопротивление становится отрицательным. В области фазового перехода отрицательное магнитосопротивление при давлении $P \approx 2.7$ ГПа в поле 5 кЭ принимает максимальное значение (рис. 10). Следует заметить, что в этой же области

давления происходит резкое изменение темпа $d\rho/dP$ и на dR_H/dP .

На рис. 11 представлены результаты измерения магниторезистивного эффекта при различных давлениях в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(H)$. Изменения зависимости $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(H)$ несимметричны в положительных и отрицательных магнитных полях. Известно, что Cd_3As_2 является материалом, в котором такая симметрия (“четность”) магнитосопротивления может быть нарушена при определенных специфических условиях, изменение которых может приводить как к легкой асимметрии, так и к хиральности магнитосопротивления [28]. Новые транспортные явления могут возникать из-за нарушения хирального тока между отдель-

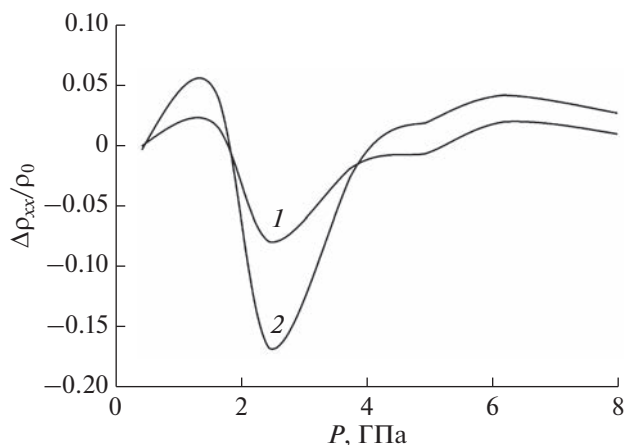


Рис. 10. Зависимость магнитосопротивления $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ от давления при значениях напряженности магнитного поля H 1 (1); 5 кЭ (2).

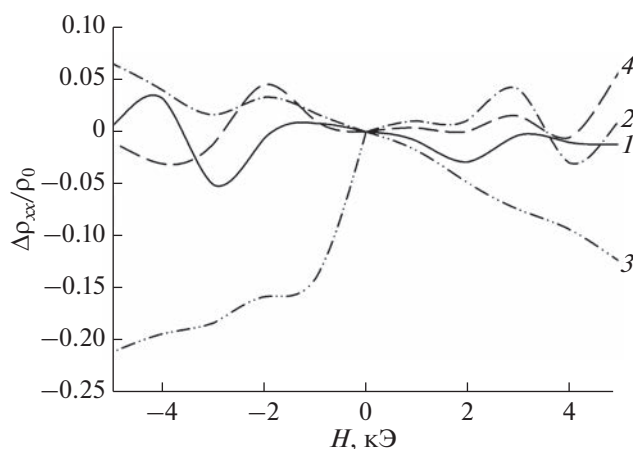


Рис. 11. Зависимость магнитосопротивления $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ от напряженности магнитного поля при значениях давления P 0.4 (1); 1.6 (2); 2.4 (3); 8.2 ГПа (4).

ными узлами Вейля. Обращение симметрии времени в Cd_3As_2 может быть естественно разрушаться под действием внешнего магнитного поля, что приводит к переходу от полуметалла Дирака в полуметалл Вейля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы температурные, барические зависимости $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$. Обнаружено, что зависящее от температуры удельное сопротивление демонстрирует изменение металлического характера проводимости.

Исследования удельного сопротивления, коэффициента Холла и магнитосопротивления $(\text{Cd}_{0.69}\text{Zn}_{0.31})_3\text{As}_2$ при гидростатических давлениях до 9 ГПа и в магнитных полях до 5 кЭ показали,

что при увеличении давления резкий рост удельного электросопротивления и коэффициента Холла в области давления $P \approx (2.5-3.0)$ ГПа и уменьшение положительного магнитосопротивления.

В области фазового перехода отрицательное магнитосопротивления при давлении $P \approx 2.7$ ГПа в поле с напряженностью 5 кЭ составляет максимальное значение ≈ -0.17 . В ходе экспериментов, действительно, удалось наблюдать резкое увеличение отрицательного магнитосопротивления в областях давлений, предшествующих структурным изменениям в исследуемом образце.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crassee I., Sankar R., Lee W.-L., Akrap A., Orlita M. // Phys. Rev. Materials. 2018. V. 2. P. 120302. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.120302>
2. Wang Z., Weng H., Wu Q., Dai X., Fang Z. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 125427. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125427>
3. Wang Z., Sun Y., Chen X.-Q., Franchini C., Xu G., Weng H., Dai X., Fang Z. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 195320. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195320>
4. Liu Z.K., Jiang J., Zhou B., Wang Z.J., Zhang Y., Weng H.M., Prabhakaran D., Mo S.-K., Peng H., Dudin P., Kim T., Hoesch M., Fang Z., Dai X., Shen Z.X., Feng D.L., Hussain Z., Chen Y.L. // Nature Materials. 2014. V. 13. № 7. P. 677. <https://www.doi.org/10.1038/nmat3990>
5. Borisenko S., Gibson Q., Evtushinsky D., Zabolotnyy V., Buchner B., Cava R.J. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. P. 027603. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.027603>
6. Jeon S., Zhou B.B., Gyenis A., Feldman B.E., Kimchi I., Potter A.C., Gibson Q.D., Cava R.J., Vishwanath A., Yazdani A. // Nature Materials. 2014. V. 13. № 9. P. 851. <https://www.doi.org/10.1038/nmat4023.82>
7. Li H., Wang H.-W., He H., Wang J., Shen S.-Q. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 201110. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.97.201110>
8. Wu M., Zheng G., Chu W., Liu Y., Gao W., Zhang H., Lu J., Han Y., Zhou J., Ning W., Tian M. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 161110. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.98.161110>
9. Liang T., Gibson Q., Ali M.N., Liu M., Cava R.J., Ong N.P. // Nature Materials. 2015. V. 14. № 3. P. 280. <https://www.doi.org/10.1038/nmat4143>
10. Turner W.J., Fischler A.S., Reese W.E. // Phys. Rev. 1961. V. 121. P. 759. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.121.759>
11. Zheng G., Wu M., Zhang H., Chu W., Gao W., Lu J., Han Y., Yang J., Du H., Ning W., Zhang Y., Tian M. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 121407. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.121407>

12. *Hasan M.Z., Kane C.L.* // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. P. 3045.
<https://www.doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>
13. *Burkov A.A., Balents L.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 127205.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.127205>
14. *Wan X., Turner A.M., Vishwanath A., Savrasov S.Y.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 205101.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.205101>
15. *Qi X.-L., Zhang S.-C.* // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. P. 1057.
<https://www.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1057>
16. *Fu L., Kane C.L.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 096407.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.096407>
17. *He L., Jia Y., Zhang S., Hong X., Jin C., Li S.* // Npj Quantum Materials. 2016. V. 1. № 1. P. 16014.
<https://www.doi.org/10.1038/npjquantmats.2016.14>
18. *Arushanov E.K.* // Prog. Cryst. Growth Characterization Mater. 1992. V. 25. № 3. P. 131.
19. *Węglowski S., Lukaszewicz K.* // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 1968. V. 16. № 4. P. 177.
20. *Wagner R.J., Palik E.D., Swiggard E.M.* // J. Phys. Chem. Solids Suppl. 1971. V. 1. P. 471.
21. *Lu H., Zhang X., Bian Y., Jia S.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 3148.
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-017-03559-2>
22. *Żdanowicz L., Żdanowicz W.* // Phys. Stat. Sol. 1964. V. 6. P. 227.
23. *Żdanowicz W., Lukaszewicz K., Trzebiatowski W.* // Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim. 1964. V. 12. P. 169.
24. *Рубцов В.А., Трухан В.М., Якимович В.Н.* // Доклады АН БССР. 1990. Т. 54. № 5. С. 407.
25. *Rogers L.M., Jenkins R.M., Crocker A.J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1971. V. 4. P. 793.
26. *Galeeva A.V., Krylov I.V., Drozdov K.A., Knjazev A.F., Kochura A.V., Kuzmenko A.P., Zakhvalinskii V.S., Danilov S.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R.* // Belstein J. Nanotechnology. 2017. V. 8. № 1. P. 167.
<https://www.doi.org/10.3762/bjnano.8.17>
27. *Mollaev A. Yu., Saypulaeva L.A., Arslanov R.K., Gabibov S.F., Marenkin S.F.* High Press. Res. 2002. V. 22. 1. 181.
<https://www.doi.org/10.1080/08957950211335>
28. *Cisowski J., Zdanowicz W.* // Phys. Stat. Sol. 1973. V. 19. P. 741.
<https://www.doi.org/10.1002/PSSA.2210190241>
29. *Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V.* // High Pressure Res. 2004. V. 24. P. 371.
<https://www.doi.org/10.1080/08957950412331298761>
30. *Ivanov O., Zakhvalinskii V., Nikulicheva T., Yaprntsev M., Ivanichikhin S.* // Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett. 2018. V. 12. № 12. P. 1800386.
<https://www.doi.org/10.1002/pssr.201800386>

Magnetotransport Studies of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ at High Pressures

L. A. Saypulaeva^{1,*}, V. S. Zakhvalinskii², A. G. Alibekov¹, Z. Sh. Pirmagomedov¹,
M. M. Gadzhialiev¹, S. F. Marenkin³, A. I. Ril³, A. V. Kochura⁴

¹*Institute of Physics, Russian Academy of Sciences Kh.I. Amirkhanov Dagestan Federal Research Center RAS, Makhachkala, 367015 Russia*

²*Belgorod State National Research University, Belgorod, 308015 Russia*

³*Institute of General and Inorganic Chemistry N.S. Kurnakov of the RAS, Moscow, 119991 Russia*

⁴*Southwestern State University, Kursk, 305040 Russia*

*e-mail: l.saypulaeva@gmail.com

Resistivity ρ , magnetoresistance $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(P)$ and Hall constant R_H were measured in $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ sample with $x = 0.31$ under the action of all-round pressure and at various temperatures in the range (80–400) K. These samples were obtained by the modified Bridgman method. The composition of the samples and their homogeneity were controlled by X-ray phase analysis and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The results of energy dispersive X-ray spectroscopy showed that the distribution of elements in the sample is uniform. It was found that the resistivity increases with increasing temperature, and the change in $\rho(T)$ has a metallic character. The Hall constant R_H in the field decreases slightly with increasing temperature and retains a negative sign throughout the entire range under study. With increasing pressure, anomalies were observed in the baric dependences of the electrical resistivity $\rho(P)$, magnetoresistance $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(P)$ and the Hall coefficient $R_H(P)$. Increasing the confining pressure leads to suppression of the positive magnetoresistance. In the phase transition region, the negative magnetoresistance at a pressure P (2.4–2.7) GPa in a field of 5 kOe is the maximum value of 1.7.

Keywords: high pressures, negative magnetoresistance, Hall coefficient, electrical resistivity.

УДК 539.219.3

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ГЕТЕРОДИФФУЗИЮ ОЛОВА В АЛЬФА-ЖЕЛЕЗЕ В ПАРАМАГНИТНОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР

© 2023 г. А. А. Федотов^{a, *}, С. В. Воронин^{a, **}, **А. В. Покоев^a**

^aСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,
Самара, 443086 Россия

*e-mail: andrew.f.box@mail.ru

**e-mail: voronin.sv@ssau.ru

Поступила в редакцию 10.12.2022 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Экспериментально исследовано влияние импульсного магнитного поля на коэффициент объемной диффузии Sn в α -Fe в диапазоне амплитуд напряженности поля 79.6–398.0 кА·м⁻¹, в интервале частот 1–21 Гц при температуре 790 и 830°C. Рентгенографическим методом установлено существенное влияние магнитного поля на коэффициент диффузии Sn в α -Fe при температуре 790°C. Наблюдаемое поведение частотной зависимости коэффициента диффузии носит выраженный “резонансный” характер. Обсуждается степень влияния константы магнитострикции α -Fe в парамагнитной области на дополнительный массоперенос при воздействии магнитного поля. Дается теоретическое обоснование предположения о связи “резонансного” поведения коэффициента диффузии и явления торможения дислокаций атмосферой Коттрелла в условиях воздействия импульсного магнитного поля. Отмечена значительная роль взаимодействия упругих полей комплексов дефектов с полями магнитострикционных напряжений α -Fe.

Ключевые слова: гетеродиффузия, дефекты кристаллической решетки, дислокации, коэффициент диффузии, магнитное поле, магнитное упорядочение, магнитострикция, магнитодиффузионный эффект.

DOI: 10.31857/S1028096023100047, **EDN:** GWEVDX

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования воздействия магнитного поля на диффузионные процессы в ферромагнетиках [1–9] однозначно доказали существенное влияние внешних магнитных полей на подвижность атомов в твердых металлических растворах. В недавней серии работ [10–12] показано, что наложение импульсного магнитного поля заметно изменяет коэффициент диффузии примеси в Co, Fe и Ni в ферромагнитной области температур. В частности, немонотонное поведение частотной и полевой зависимости коэффициента диффузии диффузионных пар Fe–Al и Fe–Sn позволило выдвинуть ряд гипотез, объясняющих это явление взаимодействием упругих напряжений полей дефектов кристаллической структуры и полей магнитострикционных напряжений решетки матрицы, а также релаксацией атомных пар по механизму Зинера [13]. Однако до настоящего момента остается невыясненной величина вклада каждого из наиболее вероятных механизмов, ответственных за дополнительный

массоперенос в условиях воздействия внешних магнитных полей, также нет однозначного мнения по вопросу влияния магнитного упорядочения на гетеродиффузию в твердых бинарных ферромагнитных растворах. Разъяснение этих вопросов в первую очередь будет способствовать пониманию природы магнитодиффузионного эффекта, а изучение влияния магнитного поля на диффузионные свойства ферромагнетиков за пределами ферромагнитной области температур позволит уточнить степень воздействия процесса намагничивания на величину коэффициента диффузии. В этой связи предпринято экспериментальное исследование влияния внешнего импульсного магнитного поля на коэффициент диффузии Sn в α -Fe при температуре 790 и 830°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диффузионная пара Fe–Sn выбрана в соответствии с условиями применимости рентгеновского метода измерения коэффициента объемной диф-

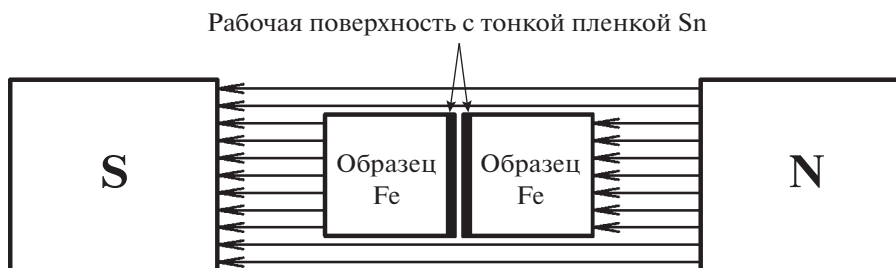


Рис. 1. Расположение образцов по отношению к направлению вектора магнитной индукции поля.

фузии [14]: растворимостью в α -Fe (~ 7 ат. %) [15], известной диффузионной подвижностью, значением константы Вегарда (более $1 \text{ \AA}/\text{ат. \%}$) [16] и наибольшей разностью атомных радиусов. Химический состав поликристаллического железа приближен к АРМКО-Fe: C — 0.008, Si — 0.130, Mn — 0.250, S — 0.020, P — 0.010, Cu — 0.160 мас. %, остальное — Fe. Олово соответствует марке ОВЧ-000 с содержанием Sn не менее 99.9995 мас. %. С целью уменьшения размагничивающего фактора образцы растворителя (Fe) изготавливали в виде цилиндров диаметром 11 и высотой 11 мм. Для максимального уменьшения вклада зернограницной диффузии в результат измерения коэффициента диффузии образцы подвергались рекристаллизационному отжигу в течение 2 ч при температуре 1400°C в вакууме 5×10^{-3} Па. Средний размер зерна d после отжига составил ~ 350 мкм, что достаточно при измерениях коэффициента диффузии D рентгеновским методом: $d \geq 4.3(Dt)^{1/2}$ (t — время) [14]. Тонкие пленки диффузанта Sn наносили методом термического испарения в вакууме на одну из торцевых поверхностей (рабочую) образцов Fe. Перед нанесением тонких пленок рабочую поверхность шлифовали механическим способом. Полученная толщина тонких пленок находилась в пределах 0.04–0.05 мкм. Термомагнитному отжигу подвергались одновременно два образца, которые помещали в вакуумную печь ПМП-2 (производство СамГУ) обращенными друг к другу напыленными поверхностями, расположенными перпендикулярно направлению вектора магнитной индукции (рис. 1). Отжиг проводили в вакууме $P = 5 \times 10^{-3}$ Па при температуре 790 и 830°C , длительность 3 ч. Импульсное магнитное поле создавали электромагнитом ФЛ-1 (производство МГУ), значение амплитуды поля контролировали микроверберметром Ф191.

Форму сигнала импульсного магнитного поля можно описать следующим выражением:

$$H(t) = \begin{cases} H_1 \sin(2\pi ft), & 0 < t < t_1 \\ 0, & t_1 < t < t_1 + t_2, \end{cases}$$

где H_1 — амплитуда импульсной гармонической составляющей магнитного поля, f — частота поля,

t_1 — длительность импульса, t_2 — время паузы между импульсами, $t_1/t_2 \cong 0.5 \pm 0.1$. Коэффициент диффузии рассчитывали в соответствии с выражением:

$$D = \frac{1}{\pi t} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 \frac{h^2}{c_1^2},$$

где t — время диффузионного отжига, V_1 и V_2 — атомные объемы Sn и Fe соответственно, h — толщина тонкой пленки Sn, c_1 — поверхностная концентрация Sn.

Остаточную поверхностную концентрацию Sn рассчитывали по смещению отражения 310 ($\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучение) твердого раствора Sn в α -Fe относительно положения рефлекса чистого α -Fe в соответствии с инструкцией по эксплуатации рентгеновской камеры для экспрессной съемки поликристаллов:

$$c_1 = \frac{a_0 \cos^2(\pi - 2\vartheta)}{2bg \operatorname{tg} \vartheta} \Delta l,$$

где $a_0 = 2.8664 \text{ \AA}$ — параметр решетки α -Fe, Δl — смещение дифракционной линии, $\vartheta = 80^\circ 57'$ — угол Вульфа–Брэгга, $g = 190$ мм — расстояние от образца до рентгеновской пленки. Рассчитанные значения остаточной поверхностной концентрации Sn составляли $c_1 = 0.44$ –0.75 ат. %, что соответствовало наблюдаемому смещению рефлексов $\Delta l = 2.8$ –4.7 мм. Полученный результат позволил измерить коэффициент объемной диффузии Sn в α -Fe с погрешностью $\sim 15\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве характеристики степени влияния магнитного поля на коэффициент диффузии Sn в α -Fe использовали относительный коэффициент диффузии $D_{\text{rel}}(f, H) = D_H(f, H)/D_{H=0}$, где $D_H(f, H)$ — коэффициент диффузии Sn в α -Fe в импульсном магнитном поле с амплитудой напряженности поля H при частоте импульсов f , $D_{H=0}$ — коэффициент диффузии без наложения поля соответственно. В рамках выполненной серии экспериментов измерена частотная зависимость $D_{\text{rel}}(f)$

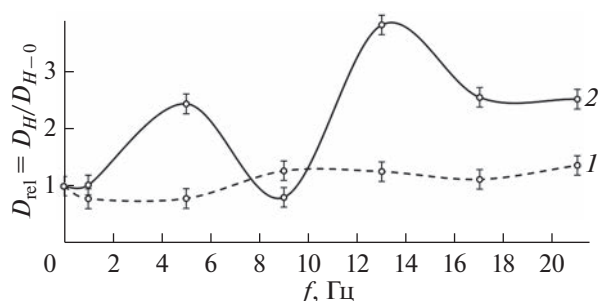


Рис. 2. Частотные зависимости относительного коэффициента диффузии Sn в α -Fe при температуре 790°C и напряженности импульсного магнитного поля 79.6 (1) и 398.0 кА · м⁻¹ (2).

в интервале 1–21 Гц с дискретностью 4 Гц при двух значениях амплитуды напряженности импульсного магнитного поля 79.6 кА · м⁻¹ (1.0 кЭ) и 398.0 кА · м⁻¹ (5.0 кЭ) при температуре 790 и 830°C. Графики частотных зависимостей относительного коэффициента диффузии Sn в α -Fe при температуре 790 и 830°C представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Частотную зависимость коэффициента диффузии Sn в α -Fe при температуре 790°C и напряженности поля 79.6 кА · м⁻¹, несмотря на некоторое монотонное возрастание, с учетом погрешности измерений следует рассматривать как постоянную величину во всем диапазоне частот.

В импульсном магнитном поле напряженностью 398.0 кА · м⁻¹ ситуация изменяется кардинальным образом: большая часть значений относительного коэффициента диффузии в два раза и более превышает значения без поля, а на частоте $f = 13$ Гц относительный коэффициент диффузии достигает ~ 3.6 , частотная зависимость приобретает выраженный “резонансный” характер. При температуре 830°C (рис. 3) относительный коэффициент диффузии Sn в α -Fe изменяется незначительно как при $H = 79.6$ кА · м⁻¹, так и при $H = 398.0$ кА · м⁻¹, здесь заслуживают внимания две точки – 13 и 17 Гц, при которых относительный коэффициент диффузии ~ 1.6 . Данный результат позволяет предположить, что при температурах, близких к 830°C, влияние импульсного магнитного поля на диффузионные процессы в α -Fe еще заметно, однако очевидно, что с повышением температуры магнитодиффузионный эффект становится исчезающе мал.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные о влиянии импульсного магнитного поля на гетеродиффузию Sn в α -Fe при температурах выше точки Кюри впервые позволили зарегистрировать магнитодиффузионный эффект в твердом рас-

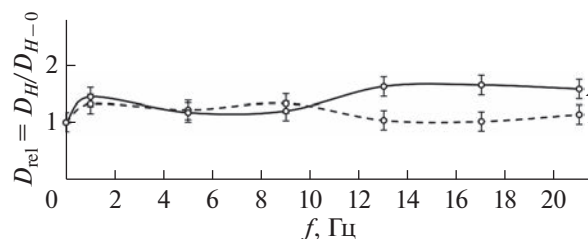


Рис. 3. Частотные зависимости относительного коэффициента диффузии Sn в α -Fe при температуре 830°C и напряженности импульсного магнитного поля 79.6 (1) и 398.0 кА · м⁻¹ (2).

творе α -Fe в парамагнитной области. Аномальное изменение коэффициента диффузии в условиях наложения внешних магнитных полей при температурах 770–830°C хорошо согласуется с данными о магнитострикционных напряжениях кристаллической решетки α -Fe и сплавов на основе железа [17, 18]. Ранее в монографии [19] проводили оценку возможности реализации магнитострикционного механизма диффузии и его вклада в дополнительный массоперенос в бинарных растворах на основе α -Fe. Несмотря на низкое значение константы магнитострикции $\lambda_{Fe} \approx 5 \times 10^{-6}$, авторы показали, что величины диффузионных потоков при напряженности магнитного поля 79.6 (1.0 кЭ) и 398.0 кА · м⁻¹ (5.0 кЭ) могут различаться в пять раз. Дополнительно необходимо отметить, что согласно [18] даже в парамагнитной области температур α -Fe $T > 850^\circ\text{C}$ константа магнитострикции монотонно возрастает с увеличением напряженности внешнего магнитного поля. Вышеперечисленные факторы подтверждают возможность реализации магнитострикционного механизма в области парамагнитного состояния α -Fe, однако до настоящего момента не сформировалось однозначного мнения, объясняющего “резонансный” характер поведения частотных зависимостей коэффициента диффузии в Fe, Ni и других ферромагнетиках при воздействии магнитного поля. В серии экспериментальных работ [1, 20] по изучению влияния импульсного магнитного поля на гетеродиффузию Sn в α -Fe в ферромагнитной области температур показано, что с изменением температуры основные резонансные максимумы частотной зависимости коэффициента диффузии регистрируются на неизменных частотах при различных температурах. Следовательно, такое поведение коэффициента диффузии является следствием действия не термоактивируемого релаксационного механизма. Стоит отметить, что основной вклад в массоперенос в бинарных растворах на основе Fe вносит вакансионный механизм, а он является термоактивируемым процессом и, соответственно, не может быть причиной “резонансного” поведения

частотных зависимостей коэффициента диффузии. Второй по значимости механизм массопереноса — это дислокационный. По своей природе дислокации обладают упругим полем, магнитными свойствами, не полностью скомпенсированным зарядом и находятся в постоянном взаимодействии с дефектами кристаллической решетки, в частности с примесными атомами [21]. Одно из наиболее распространенных таких взаимодействий — торможение дислокаций атмосферой Коттрелла, состоящей из атомов диффузанта, в условиях проводимого эксперимента. При возникновении внешней движущей силы дислокация может отрываться от закрепляющей ее атмосферы примесных атомов и смещаться на некоторое расстояние [22]. При торможении дислокация неизбежно сообщит часть своей кинетической энергии атомам диффузанта, выполняющим роль стопоров, увеличивая таким образом их подвижность и, как следствие, общий массоперенос. В более широком представлении взаимодействие полей периодических магнитострикционных напряжений кристаллической решетки матрицы с упругими полями комплексов дефектов способствует возникновению дополнительной движущей силы и, как следствие, “резонансному” поведению коэффициента диффузии Sn в α -Fe. Опираясь на имеющиеся экспериментальные данные, можно представить магнитострикционную модель наиболее вероятным механизмом, объясняющим “резонансный” характер коэффициента диффузии Sn в α -Fe при наложении импульсного магнитного поля, однако очевидно, что она требует более глубокого теоретического и экспериментального исследования.

ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что внешние импульсные магнитные поля оказывают значительное влияние на гетеродиффузию Sn в α -Fe в при температуре 790°C и напряженности поля 398.0 кА · м⁻¹ (5.0 кЭ), что хорошо согласуется с литературными данными о магнитострикции α -Fe в парамагнитной области. “Резонансный” характер частотной зависимости коэффициента диффузии Sn в α -Fe при наложении импульсного магнитного поля обусловлен процессами взаимодействия упругих полей комплексов дефектов и магнитострикционных напряжений кристаллической решетки матрицы (α -Fe). Высказано предположение о существенном вкладе в массоперенос механизма магнитострикционного влияния импульсного магнитного поля на процесс взаимодействия дислокаций с атмосферой примесных атомов. Полученные данные о воздействии магнитного поля на диффузию в твердых металлических растворах позволяют усовершенствовать процессы нанесения диффузионных по-

крытий на металлические сплавы на основе Fe, применяемые в авиакосмической, автомобильной отраслях и судостроении, при разработке новых типов электронных компонентов, позволят применить новые технологические решения и улучшить эксплуатационные характеристики радиоэлектронных приборов в условиях воздействия магнитного поля.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedotov A.A., Pokoev A.V., Divinski S.V. // Defect and Diffusion Forum. 2018. V. 383. P. 185.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.383.185>
2. Fujii H., Tsurekawa S. // Phys. Rev. 2011. B. 83. P. 054412.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.054412>
3. Wang S., Wu Y., Zhao X., Zuo L. // Mater. Trans. JIM. 2011. V. 52. № 12. P. 139.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010327>
4. Вержасовская М.А., Петров С.С., Покоев А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 12. С. 1717.
5. Nakamichi S., Tsurekawa S. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 3191.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-2683-3>
6. Iijima Y. // J. Alloys Compd. 1996. V. 234. P. 290.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02104-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02104-3)
7. Nakajima H., Maekawa S., Aoki Y., Koiwa M. // Trans. Jpn. Inst. Met. 1985. V. 26. P. 1.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1960.26>
8. Wang K., Yan C., Yuan Ch. et al. // J. Iron Steel Res. Int. 2022. V. 29. P. 707. Doi:
<https://doi.org/10.1007/s42243-021-00732-w>
9. Gervaseva I.V., Milyutin V.A., Beaunon E., Kazantsev V.A., Khlebnikova Yu.V., Rodionov D.P. // Tech. Phys. 2016. V. 61. Iss. 11. P. 1668.
<https://doi.org/10.1134/S1063784216110098>
10. Pokoev A.V., Fedotov A.A. // Defect and Diffusion Forum. 2015. V. 363. P. 190.
<https://doi.org/10.4028/w.w.w.scientific.net/DDF.363.190>
11. Pokoev A.V., Stepanov D.I. // Defect and Diffusion Forum. 1997. V. 143. P. 419.
Doi: 10.4028/w.w.w.scientific.net/DDF.143-147.419
12. Миронов Д.В., Мазанко В.Ф., Прокопенко Г.И., Мордюк Б.Н., Герцикен Д.С., Богданов С.Е., Храновская Е.Н., Миронова Т.В. // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2012. Т. 14. № 4. С. 74.
13. Zener C. // Phys. Rev. 1937. V. 52. P. 230.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.230>
14. Fogelson R.L., Ugai Y.A., Pokoev A.V., Akimova I.A. // Sov. Phys. Sol. State. 1971. V. 13. P. 856.
15. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.

16. *Pierson W.B.* Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. London, New York, Paris, Los Angeles: Pergamon Press, 1958. V. 4. 1044 p.
17. *Бозорт Р.* Ферромагнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 784 с.
18. *Honda K., Shimizu S.* // *Phil. Mag.* 1903. V. 6. P. 392. <https://doi.org/10.1080/14786440309463035>
19. *Мазанко В.Ф., Покоев А.В., Миронов В.М. и др.* Диффузионные процессы в металлах под действи-
ем магнитных полей и импульсных деформаций. Т. 2. М.: Машиностроение, 2006. 320 с.
20. *Покоев А.В., Федотов А.А., Дивинский С.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 12. С. 1689.
21. *Харт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
22. *Постников В.С.* Внутренне трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.

Effect of a Pulsed Magnetic Field on Heterodiffusion of Sn in α -Fe in the Paramagnetic Temperature Range

A. A. Fedotov¹, *, S. V. Voronin¹, **, A. V. Pokoev¹

¹*Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*

**e-mail: andrew.f.box@mail.ru*

***e-mail: voronin.sv@ssau.ru*

The effect of a pulsed magnetic field on the bulk diffusion coefficient of Sn in α -Fe was experimentally studied in the range of magnetic field strengths 79.6–398.0 kA · m⁻¹, in the frequency range 1–21 Hz at temperatures of 790 and 830°C. Using X-ray diffraction analysis, the pulsed magnetic field was found to have a considerable effect on the diffusion coefficient of Sn in α -Fe at 790°C. The observed behavior of the frequency dependence of the diffusion coefficient had a pronounced “resonance” character. The degree of influence of the magnetostriction constant of α -Fe in the paramagnetic region on the additional mass transfer under the influence of a magnetic field is discussed. A theoretical justification is given for the assumption that the “resonant” behavior of the diffusion coefficient is related to the phenomenon of dislocation retarding by the Cottrell atmosphere under the action of a pulsed magnetic field. The significant role of the interaction of elastic fields of defect complexes with the fields of magnetostrictive stresses α -Fe is noted.

Keywords: heterodiffusion, crystal lattice defect, dislocations, diffusion coefficient, magnetic field, magnetic ordering, magnetostriction, magnetodiffusion effect.

УДК 66.081.6

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В МЕМБРАНАХ АМН-П И ОПМН-П НА ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОНАНОФИЛЬТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА АММОНИЯ

© 2023 г. С. И. Лазарев^а, Д. Н. Коновалов^{а, *}, И. В. Хорохорина^а, П. Луа^а

^аТамбовский государственный технический университет,
Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 19.04.2023 г.

Принята к публикации 19.04.2023 г.

Проанализированы спектры поглощения инфракрасного излучения сухими и гидратированными мембранами марок АМН-П, ОПМН-П. В спектрах поверхностного слоя мембраны АМН-П отмечено снижение относительной интенсивности частот, соответствующих карбонильной группе, и увеличение интенсивности широкой полосы валентных колебаний ОН-групп целлюлозы. Для мембраны АМН-П из ацетат-целлюлозы при гидратации увеличивается число гидрофильных ОН-групп, что изменяет ее молекулярную структуру и транспортные характеристики. В спектрах поглощения инфракрасного излучения поверхностного слоя мембраны ОПМН-П полосы, характерные для С=О группы, изменяются при гидратации: максимум поглощения смещается. Взаимодействия карбонильных (С=О) и амидных групп (Н–N) формируют надмолекулярную структуру полиамидов. Изменения в ИК-спектре водонасыщенного образца мембраны ОПМН-П можно объяснить тем, что не происходит разрушения С=О...—...Н–N связей амидного фрагмента. Следовательно, набухание мембраны частично влияет на структурную перестройку полиамида на надмолекулярном уровне. При электронанофильтрационном разделении водного раствора хлорида аммония можно отметить два интервала изменения удельного выходного потока при фиксированном трансмембранном давлении и времени проведения эксперимента. Первый этап протекает при плотности тока от 12.82 до 15.38 А/м² и связан с прониканием растворителя при небольшом газообразовании на электродах. Второй период наблюдается при плотности тока от 15.38 до 25.64 А/м² и связан с деградацией мембраны и интенсивным газообразованием, в особенности хлора). Отмечено, что в межмембранных каналах на миграцию катионов и анионов влияют процессы дросселирования, тепловыделения, при работе в запредельном режиме (при возникновении переносчиков тока — Н⁺ и ОН[–]), что подтверждается данными исследований электрохимических параметров мембранной системы.

Ключевые слова: структурная перестройка, поверхностный слой, электронанофильтрация, мембрана, разделение, транспортные характеристики.

DOI: 10.31857/S1028096023100126, **EDN:** ODZYDD

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов разделения растворов в настоящее время является электрохимический мембранный метод с применением нанофильтрационных мембран. Для оценки транспортных характеристик электрофильтрационного процесса необходимо знать структурные изменения поверхностного (селективного) слоя мембраны. Оценить структурную перестройку можно современными методами спектроскопии и кинетики. Остановимся подробно на этих способах и проведем краткий анализ современных публикаций.

В [1] методами инфракрасной фурье-спектроскопии и спектроскопии протонного ядерного магнитного резонанса оценивали приготовление хлорметилированной нанофильтрационной мембраны из полисульфона. Функциональность приготовленных мембран из полисульфона в качестве нанофильтра была проанализирована путем создания ячейки периодического действия с перемешиванием и оценена по отношению к исходному раствору, содержащему различные концентрации ионов Cr(III). Авторы [2] методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследовали морфологию поверхности катионнообменной мембраны. Выявлено, что при взаимодействии ами-

нокислоты фенилаланина с ионообменной мембраной, происходит ее уплотнение, что подтверждено методом ИК-спектроскопии. Авторы [3] способом колебательной спектроскопии (ИК-Фурье) изучали мембраны из графена. Полученные ИК-спектры диффузного отражения мембран показывают на небольшие дефектные отклонения графитовой структуры, тогда как мембрана, изготовленная из оксида графена, кроме самого графена содержит углерод аморфный и кислородсодержащие функциональные группы.

В [4] способом РЭМ исследованы структурные характеристики поверхности сульфокатионнообменных мембран марки Ralex CM Pes, полученных экспериментальным путем на производстве MEGA (Чехия). Установлено, что для изготовления более равномерной структуры поверхности у катионнообменных мембран следует повысить время и степень измельчения ионообменника. Способом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии авторы [5] изучали химический состав и структуру полимерных нанопокровов, осажденных на поверхности трековых мембран. Анализ спектров показал различие электронной структуры и химического состояния углерода в исходных полимерах и осажденных покрытиях: в полимерах углерод образовывал связи C—C и C—H, в осажденных покрытиях — находился в составе кислородсодержащих функциональных групп C—OH и C—OR.

Изучена электропроводность гетерогенных ионообменных мембран марки МК-40 и МА-41 [6] в процессе электродиализного разделения раствора нитрата аммония при варьировании диапазона концентраций. По данным электропроводности посчитаны коэффициенты диффузии ионов аммония и нитрат-ионов в ионообменных мембранах при предельном разбавлении. Получены доли проводимости гелевой и межгелевой фаз мембран методом микрогетерогенной двухфазной модели строения ионообменного материала. Авторами в [7] проведен глубокий анализ литературных данных по вольтамперным характеристикам электромембранных систем. На основании этого выявлено, что электродиализ является перспективным методом разделения растворов для производства аммиачной селитры. Показано, что приложение внешнего постоянного электрического поля для мембранного разделения растворов, содержащих переносящие заряд компоненты (нитрат-ионы и ионы аммония), вызывает направленный перенос катионов и анионов через мембраны.

В [8] представлены результаты исследования разделения сточных вод городских коммунальных хозяйств, содержащих ионы NH_4^+ и микрозагрязнений методом нанофильтрации. Процесс разделения позволил получить готовый к приме-

нению поток пермеата, содержащий извлеченный NH_4^+ . Авторами [9] изучено использование керамической нанофильтрационной мембраны для контроля органических и неорганических загрязнений, а также удержания аммония при очистке технологических растворов. Показано применение комбинированного раствора NH_4HCO_3 и Na_2SO_4 , который обеспечивает удовлетворительную степень задерживания иона аммония на уровне 88.7%, что объясняется присутствием в данном растворе катионов более высокой валентности (SO_4^{2-}) с таким же отрицательным зарядом, что и у самой керамической нанофильтрационной мембраны.

В [10] отмечено, что большая масса анионнообменных мембран содержит фрагменты четвертичного аммония. Анализ электродиализа с анионнообменных мембран имидазолиевого типа показал двукратное улучшение потока лактат-анионов и улучшение проницаемости на 20% по сравнению с мембранами с четвертичным аммонием. В [11] представлена схема электродиализа с модифицированным электроионным замещением, которая позволяет извлекать ионы NH_4^+ из концентрированного ила на очистных сооружениях с незначительным обременением мембран. В подобной схеме концентрат ила перекачивали между катионнообменными мембранами вместе с морской водой, обеспечивая Na^+ в качестве замещения NH_4^+ . Показана перспективность применения схемы электродиализа с модифицированным электроионным замещением, которая позволяет извлекать не менее 70% NH_4^+ из шламового концентрата и снизить на 10–20% нагрузку NH_4^+ на основные процессы на очистных сооружениях.

Авторами в [12] выполнены экспериментальные исследования по электрохимическим и транспортным параметрам на нанофильтрационных мембранах ОПМН-П, ОФМН-К при разделении растворов, содержащих нитрат аммония и сульфат калия, методом электрофильтрации. Показано, что на электрохимические характеристики оказывают влияние дросселирование раствора в электрохимической ячейке и его разогрев. Отмечено, что изменение трансмембранного давления и напряжения в электромембранных системах влияет на транспортные характеристики.

В [13] были проведены исследования в двухкамерном электролизере по электрохимическому окислению аммония в зависимости от состава раствора, плотности тока и времени проведения эксперимента. Электрохимическое окисление аммония в электролизере с водными растворами сульфата аммония протекало со скоростью окисления 14–55 мг/(дм³ · ч) при достижении плотности тока 86.2–172.4 А/м² и исходных concentra-

Таблица 1. Рабочие характеристики мембран типа АМН-П, ОПМН-П

Рабочие характеристики мембран	Тип мембраны	
	АМН-П	ОПМН-П
Рабочее давление, МПа	1.6	
Минимальная производительность по фильтрату при температуре 25°C, дм ³ /м ² · ч	60	100
Коэффициент задержания по 0.2% MgSO ₄ , не менее	0.98	0.985
Коэффициент задержания по 0.15% NaCl, не менее	0.6	0.55
Стойкость к Cl ⁻ , млн ⁻¹ , не менее	15	1
Максимальная температура, °C	45	
Рабочий диапазон pH	3–8	2–12

циях аммония 10–120 мг/дм³. Установлено, что при изменении условий роста увеличивается скорость окисления аммония с повышением исходных концентраций аммония и с увеличением тока. Показано, что наличие хлоридов в катодите в концентрации 30 мг/дм³ практически не приводит к ускорению процесса окисления аммония. Выявлено, что во всех случаях при окислении аммония pH раствора снижается до 6.1–2.0, наблюдается окисление аммония до нитратов и подкисление воды образованными азотной и серной кислотами. Из приведенных результатов можно сделать вывод, что электрохимический метод является наиболее перспективным методом извлечения ионов аммония. С его помощью можно достичь 100% очистки воды.

Проведенный литературный анализ всестороннего исследования структуры мембран и процессов электрохимического мембранного разделения растворов, содержащих ионы аммония, хлора, не выявил систематических данных по влиянию отдельных компонентов (ионов) на структурные и транспортные характеристики подобных систем. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния трансмембранного давления, плотности тока и, как следствие, структурной перестройки поверхностного слоя отечественных нанофильтрационных мембран вида АМН-П и ОПМН-П на изменение транспортных характеристик электрофильтрационного разделения водного раствора хлорида аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов для исследования были выбраны мембраны типа АМН-П (пористая полимерная пленка на основе эфиров целлюлозы) и типа ОПМН-П (пористая полимерная пленка на полиамидной основе). Паспортные характеристики мембран приведены в табл. 1 [14].

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения сухих и водонасыщенных образцов нанофильтрационных мембран со стороны активного слоя регистрировали с применением фурье-спектрометра (Jasco FT/IR 6700, приставка НПВО с кристаллом ZnSe, угол отражения 45°) в области частот 500–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ (32 скана). Водонасыщенные образцы мембран получали путем погружения в дистиллированную воду и набухания их в течение 24 ч.

Исследования влияния трансмембранного давления и плотности тока на изменение электрохимических и кинетических характеристик выполнялись на экспериментальной установке, представленной в [7, 15]. Транспортной характеристикой электрохимического баромембранного процесса является удельный выходной поток, который определялся по ниже приведенной зависимости [16, 17]:

$$J = V / F_m \tau, \quad (1)$$

где V – количество полученного пермеата в м³; F_m – рабочая площадь мембраны, контактируемая с обрабатываемым раствором в м²; τ – интервал времени для выполнения исследований в с. Аппарат плоскокамерного вида в электрической схеме электрофильтрационной установки имеет омическое сопротивление.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах поглощения исследованных мембран в интервале от 1900 до 2900 см⁻¹ нет характерных полос, поэтому рассмотрены области от 500 до 1900 и от 2900 до 3700 см⁻¹ (рис. 1). Характерные параметры полос поглощения приведены в табл. 2.

В ИК-спектрах поверхностного слоя мембраны АМН-П (рис. 1а) отмечено снижение относительной интенсивности поглощения на частотах,

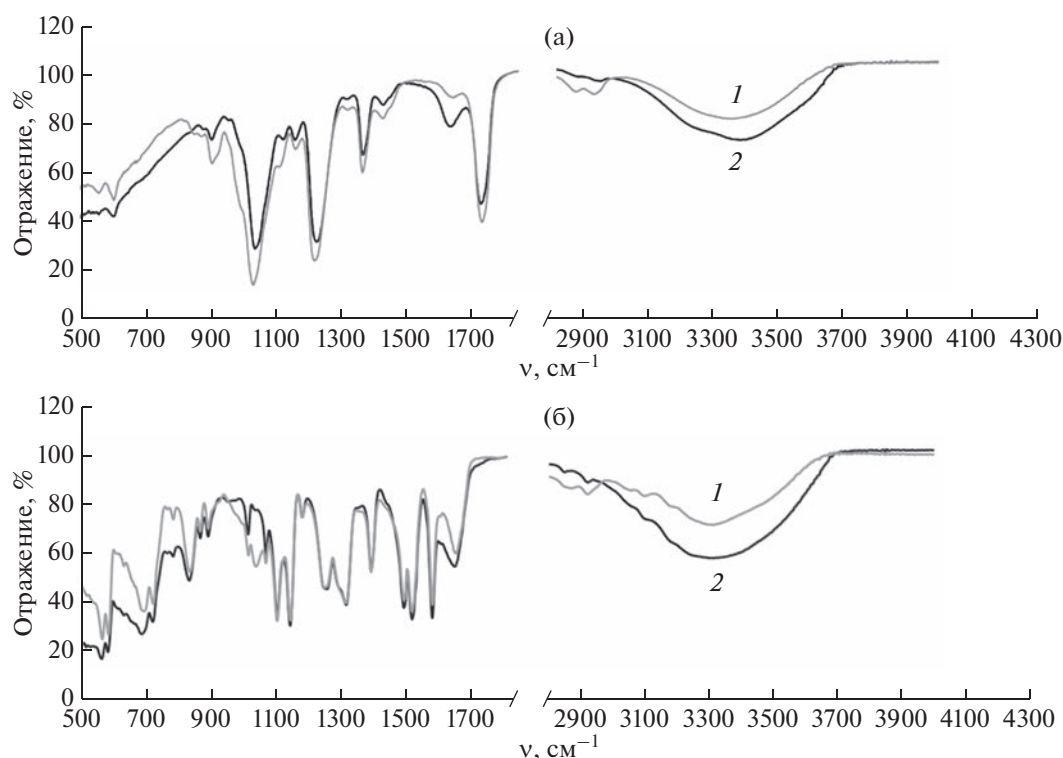


Рис. 1. ИК-спектры активного слоя ацетат-целлюлозной мембраны АМН-П (а) и полиамидной мембраны ОПМН-П (б), полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения для образцов: 1 – сухого; 2 – водонасыщенного.

соответствующих карбонильной группе (1724 см^{-1} для водонасыщенных, 1731 см^{-1} для сухих), и увеличение интенсивности широкой полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям ОН-групп целлюлозы (3407 см^{-1} для водонасыщенных, 3392 см^{-1} для сухих). При гидролизе мембраны из ацетат-целлюлозы увеличивается число гидрофильных ОН-групп, что изменяет ее молекулярную структуру, а также ее транспортные характеристики в лучшую сторону [18]. Поскольку известно [19], что поглощающая способность ОН-групп быстро увеличивается с образованием водородных связей, даже в точке насыщения существует как минимум столько же слабых связей между водой и субстратом, сколько и более сильных связей вода–вода. Таким образом, даже при допущении некоторого возможного влияния ОН-групп целлюлозы на разностный ИК-спектр сухого и водонасыщенного образцов в области валентных колебаний О–Н основные особенности полученного в настоящей работе ИК-спектра указывают на то, что вода в ацетат-целлюлозе существует в виде смеси мономеров и небольших кластеров.

Гидратация вызывает два типа изменений в спектрах ацетат-целлюлозы: появляются новые полосы поглощения, обусловленные поглощением H_2O , и небольшие, но существенные изменения

происходят в полосах, обусловленных колебаниями ацетатных групп. Полоса на 1731 см^{-1} сухого образца мембраны АМН-П из-за растяжения карбонила постепенно смещается в сторону меньших волновых чисел и уменьшается по интенсивности при гидратации: для влажного образца мембраны центр полосы находится на уровне 1723 см^{-1} . Такое поведение демонстрирует прогрессирующую гидратацию карбонильных групп сложного эфира.

Для сравнения полезно рассмотреть состояние воды, диспергированной в простых органических жидкостях, имеющих те же функциональные группы, что и изученные мембраны. ИК-спектры в этом случае ясно показывают, что при низких концентрациях вода в таких растворителях присутствует в основном в виде мономерных молекул H_2O . Такие мономеры имеют тенденцию образовывать гораздо более слабые водородные связи с окружающим растворителем, чем водородные связи с водным растворителем или в системе вода–вода, образованные димерами или более крупными кластерами молекул воды [20].

Группы карбоновых кислот придают полиамидным мембранам гидрофильность и ионизируемые фрагменты для опреснения, тем самым влияя на перенос воды и ионов через материал [21]. В ИК-спектрах поверхностного слоя мембраны

Таблица 2. Характеристики полос поглощения мембран; ν – частота поглощения излучения

Мембрана ОПМН-П		Соответствие
Сухой образец	Водонасыщенный образец	
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	
3317	3326	Валентные колебания ОН-групп
2934	2904	Валентные колебания СН, CH_2 , CH_3
1652	1666	Деформационные колебания C=O
1395	1395	Деформационные колебания CH_3
1586	1586	Деформационные колебания N–H
Мембрана АМН-П		Соответствие
Сухой образец	Водонасыщенный образец	
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	
3392	3400	Валентные колебания ОН-групп
2946	2974	Валентные колебания СН, CH_2 , CH_3
1730	1725	Деформационные колебания C=O
1033	1013	Деформационные колебания C–O
1434	1462	Деформационные колебания CH_2
1315	1313	Деформационные колебания CH_3
908	889	Деформация кольца

ОПМН-П (рис. 16) полосы на $1650\text{--}1670 \text{ см}^{-1}$, характерные для C=O группы (карбонильной), изменяются при гидратации: максимум поглощения смещается от 1652 в сухом образце до 1666 см^{-1} водонасыщенном соответственно. Полоса поглощения в области $1620\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям групп N–H (амидных), присутствует в ИК-спектрах обоих видов исследуемых образцов и не изменяется при гидратации (1586 см^{-1}). Взаимодействия карбонильных и амидных групп формируют надмолекулярную структуру полиамидов. Указанные выше изменения в ИК-спектре водонасыщенного образца мембраны ОПМН-П можно объяснить тем, что не происходит разрушения $\text{C=O}\dots\text{H–N}$ связей амидного фрагмента. Следовательно, набухание мембраны частично влияет на структурную перестройку полимера на надмолекулярном уровне [18].

На рис. 2 приведены зависимости выходного потока растворителя при постоянном трансмембранном давлении ($P = 0.75 \text{ МПа}$) от изменяющихся значений плотности тока при электронанофильтрационном разделении модельного раствора хлорида аммония на мембранах АМН-П, ОПМН-П.

Из полученных данных можно сделать заключение, что при постоянном трансмембранном давлении выходной поток растворителя повы-

шается в интервале плотностей тока от 12.82 до 15.38 А/м^2 . Все это вызвано возрастанием скорости проникания растворителя и небольшим газообразованием на пористых электродах-подложках ($\text{NH}_3 \uparrow, \text{O}_2 \uparrow, \text{H}_2 \uparrow, \text{Cl}_2 \uparrow$). Проникающие газы можно закачивать в емкости, а затем применять в аграрном секторе для производства удобрений и кислотно-щелочных растворов. При дальнейшем повышении плотности тока в интервале от 15.38

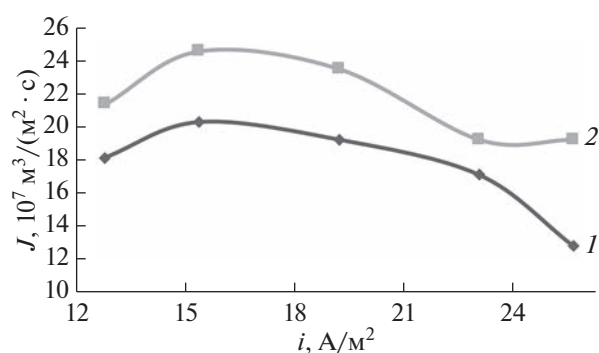


Рис. 2. Зависимости удельного выходного потока J для прианодной АМН-П (1), прикатодной ОПМН-П (2) мембран при электронанофильтрационном разделении водного раствора хлорида аммония ($c = 0.5 \text{ кг/м}^3$) в системе “ячейка–раствор” от плотности тока i при постоянном трансмембранном давлении $P = 0.75 \text{ МПа}$ и времени проведения эксперимента 600 с .

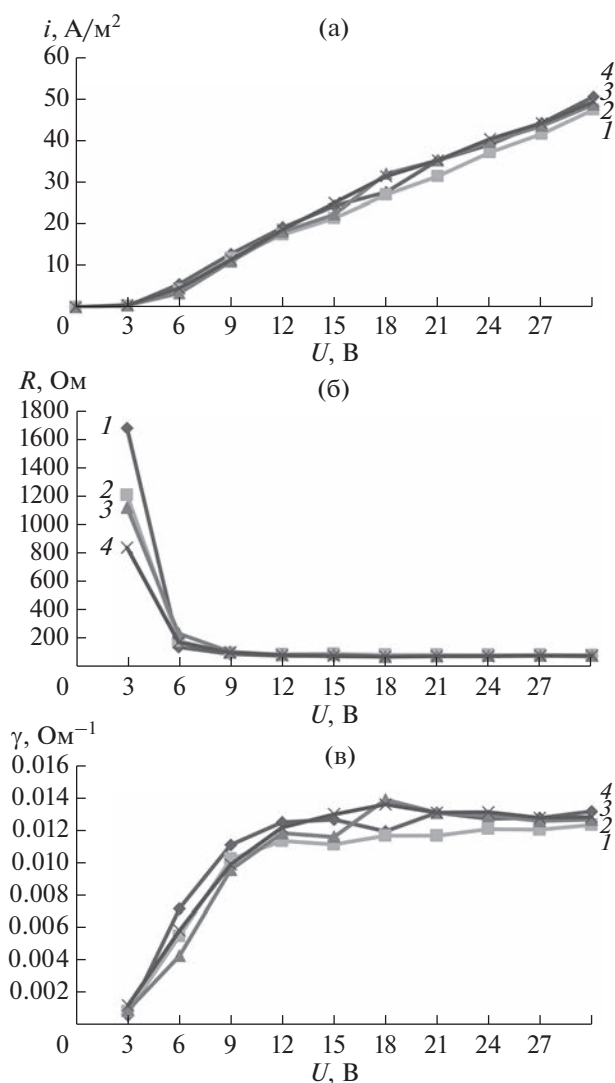


Рис. 3. Вольт-амперные (а), омические (б) характеристики и электропроводность (в) системы, оснащенной прианодной АМН-П и прикатодной ОПМН-П мембранами, при разделении водного раствора хлорида аммония ($c = 0.5 \text{ кг/м}^3$) в зависимости от напряжения и трансмембранного давления $P = 0.75$ (1); 1.00 (2); 1.25 (3); 1.50 МПа (4).

до 25.64 A/m^2 выходной поток растворителя уменьшается, что вероятно объясняется деградацией поверхностного (селективного) слоя мембраны и большим газовыделением, особенно выражено это происходило со стороны пористого электрода-подложки прианодной мембраны АМН-П. Приведенные на рис. 2 зависимости выходного потока растворителя соответственно для прикатодной ОПМН-П и прианодной АМН-П мембран показали, что изменение общей электропроводности электромембранной системы влияет на коэффициент задержания и на другие транспортные характеристики процесса электронанофильтрации.

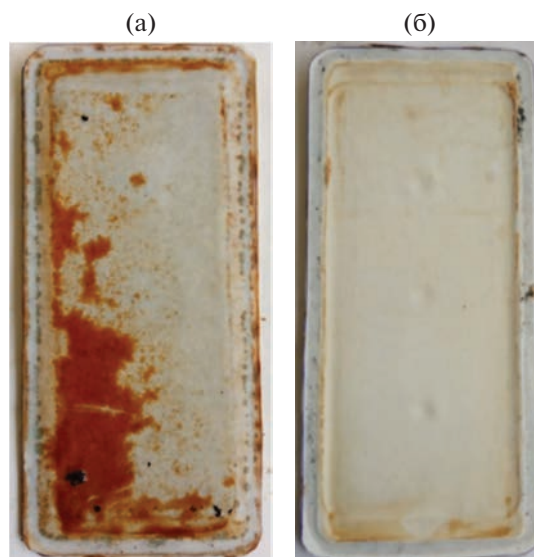


Рис. 4. Внешний вид отработанных образцов мембран АМН-П (а) и ОПМН-П (б) после исследования вольт-амперной характеристики системы, при разделении водного раствора хлорида аммония ($c = 2.0 \text{ кг/м}^3$) с рабочей площадью мембраны, контактирующей с обрабатываемым раствором $F_m = 0.0078 \text{ м}^2$.

Электрохимические характеристики электронанофильтрационного разделения раствора хлорида аммония приведены на рис. 3: зависимости омических и вольтамперных характеристик и электропроводности электронанофильтрационной системы с полупроницаемыми мембранами. При изменении трансмембранного давления, плотности тока и разделении раствора хлорида аммония можно выделить две области (этапа разделения). На первом этапе, который именуется запредельным режимом, протекает диссоциация воды на ионы OH^- и H^+ . Второй этап характеризуется деградацией поверхностного (селективного) слоя полупроницаемой мембраны, где происходит подкисление и подщелачивание раствора (рис. 4) в трактах пермеата [22]. Что касается увеличения трансмембранного давления в интервале изменения напряжения от 3 до 30 В, при электронанофильтрационном разделении раствора хлорида аммония отмечено уменьшение омического сопротивления системы (рис. 3б), вызванное фактором дросселирования раствора [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ выполненных и экспериментальных исследований влияния структурной перестройки поверхностного слоя в сухих и водонасыщенных мембранах АМН-П и ОПМН-П на транспортные характеристики электронанофильтрационного разделения водного раствора хлорида аммония позволяет сделать следующие выводы.

Анализ ИК-спектров мембраны АМН-П из ацетат-целлюлозы показал, что при гидратации мембраны увеличивается число гидрофильных ОН-групп, что изменяет ее молекулярную структуру и транспортные характеристики. ИК-спектры поверхностного слоя мембраны ОПМН-П говорят, что набухание мембраны при насыщении водой частично влияет на структурную перестройку полиамида на надмолекулярном уровне.

При исследовании зависимостей выходного потока растворителя от плотности тока в процессе электрофильтрационного разделения выявлено два этапа. На первом этапе выходной поток увеличивается в интервале от 12.82 до 15.38 А/м². Второй этап соответствует интервалу от 15.38 до 25.64 А/м², где выходной поток уменьшается, что вызвано деградацией поверхностного слоя мембраны и сильным газовыделением. На омических и вольт-амперных характеристиках и значениях по электропроводности прослеживается также две характерных области: первая связана с диссоциацией воды на ионы Н⁺ и ОН, а вторая обозначает деградацию селективного слоя нанопористой мембраны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в НОЦ “Безотходные и малоотходные технологии” и ЦКП “Получение и применение полифункциональных наноматериалов” ФГБОУ ВО ТГТУ.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahendran R., Bhattacharya P.K. // J. Polymer Engineer. 2013. V. 33. № 4. P. 369. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0007>
2. Голева Е.А., Васильева В.И., Селеменов В.Ф., Кузнецов В.А., Останкова И.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 640.
3. Seitzhanova M.A., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Khairulin S.R., Mansurov Z.A., Montayeva A.A. // Chem. Sustainable Development. 2020. V. 28. № 5. P. 480. <https://doi.org/10.15372/csd20202550>
4. Акберова Э.М., Васильева В.И., Костылев Д.В., Смагин М.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 5. С. 557. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/1170>
5. Алтынов В.А., Кравец Л.И., Рогачев А.А., Ярмоленко М.А. // Наноиндустрия. 2020. Т. 13. № S2. С. 303. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.2s.303.311>
6. Нифталиев С.И., Козадрова О.А., Власов Ю.Н., Ким К.Б., Матчина К.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 708.
7. Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Ковалева О.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 9. С. 28. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206309.6196>
8. Deemter D., Salmerón I., Oller I., Amat A.M., Malato S. // Sci. Total Environment. 2022. V. 823. P. 153693. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153693>
9. Cha M., Boo C., Park C. // Process Safety and Environmental Protection. 2022. V. 159. P. 525. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.032>
10. Jordan M.L., Kulkarni T., Senadheera D.I., Kumar R., Lin Y.J., Arges C.G. // J. Electrochem. Soc. 2022. V. 169. № 4. P. 043511. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac6448>
11. Meng J., Shi L., Hu Z., Hu Y., Lens P., Wang S., Zhan X. // J. Membrane Sci. 2022. V. 642. P. 120001. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120001>
12. Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Луа П. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 6. С. 355. <https://doi.org/10.31857/S0424857021050091>
13. Petrychenko A., Makarenko I., Radovenchyk I., Shablii T. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. V. 4. № 6 (94). P. 26. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.140549>
14. Продукция компании “Владипор” (2022) “Владипор” Россия, Владимир <http://www.vladipor.ru/catalog/show/> (Дата обращения 07.09.2022).
15. Лазарев С.И., Левин А.А., Ковалев С.В., Михайлин М.И., Рыжкин В.Ю., Хромова Т.А. // Вестник ТГТУ. 2020. Т. 26. № 4. С. 629. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2020.04.pp.629-636>
16. Лазарев С.И., Нагорнов С.А., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Корнев А.Ю. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2022. № 1. С. 86. <https://doi.org/10.31857/S1028096022010095>
17. Khorokhorina I.V., Lazarev S.I., Golovin Y.M., Lazarev D.S. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. 2020. V. 63. № 7. P. 95. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206307.6117>
18. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 835. <https://doi.org/10.1134/S1990793120050073>
19. Илиел Э., Аллинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. Пер. с англ. / Ред. Ахрема А.А. М.: Мир, 1969. 592 с.
20. Toprak C., Agar J.N., Falk M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1979. V. 75. P. 803.
21. Lazarev S.I., Kovaleva O.A., Konovalov D.N., Ignatov N.N. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 277. <https://doi.org/10.1134/S1027451021020087>
22. Коновалов Д.Н., Луа П., Лазарев С.И., Коновалов Д.Д., Ковалев С.В., Кобелев Д.И., Федотов Н.А. // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25. № 2. С. 14. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_2_14

Effect of Structural Reorganization of the Surface Layer in AMN-P and OPMN-P Membranes on the Transport Characteristics of the Electronanofiltration Separation of Aqueous Ammonium Chloride Solution

S. I. Lazarev¹, D. N. Konovalov¹, *, I. V. Khorokhorina¹, P. Lua¹

¹Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

The absorption spectra of infrared radiation by membranes of the AMN-P and OPMN-P brands are analyzed. In the spectra of the surface layer of the AMN-P membrane, there is a decrease in the relative intensity of the frequencies of the carbonyl group ($1724, 3392\text{ cm}^{-1}$ for air dry). For the cellulose acetate AMN-P membrane, the number of hydrophilic OH groups increases, which changes its molecular structure and transport characteristics. In the infrared radiation spectra of the surface layer of the OPMN-P membrane, the $1650\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ band characteristic of C=O group shows changes in the frequency of the spectrum: for air-dry and water-saturated samples, it shifts from 1652 to 1666 cm^{-1} , respectively. Interactions of carbonyl (C=O) and amide (H–N) groups form the supramolecular structure of polyamides. Changes in the infrared radiation spectrum of the water-saturated sample of the OPMN-P membrane can be explained by the fact that the C=O...–H–N bonds of the amide fragment do not break. Therefore, membrane swelling partially affects the structural rearrangement of the polyamide at the supramolecular level. In the electron nanofiltration separation of an aqueous solution of ammonium chloride, two intervals of change in the specific output flux are noted at fixed transmembrane pressure and experiment time. The first period occurs at a current density of 12.82 to 15.38 A/m^2 and is associated with the penetration of the solvent with a slight gas formation on the electrodes. The second period is observed from 15.38 to 25.64 A/m^2 and is associated with membrane degradation and intense gas formation, especially chlorine. It is noted that in the intermembrane channels the migration of cations and anions is affected by the processes of throttling, heat release, when operating in the limiting mode (when current carriers – H^+ and OH^-) appear, which is confirmed by the data of studies of the electrochemical parameters of the membrane system.

Keywords: structural rearrangement, surface layer, electron nanofiltration, membrane, separation, transport characteristics.

УДК 904,54.02

СЕРЕБРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ОБОГАЩЕНИЕ СЕРЕБРОМ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ БОСПОРСКИХ СТАТЕРОВ 253/254 г. н.э.: ДАННЫЕ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

© 2023 г. М. Г. Абрамзон^{a, b, *}, Ю. Ю. Ефимова^a, Н. В. Копцева^a,
Д. А. Горленко^a, И. А. Сапрыкина^b, Т. Н. Смекалова^c

^aМагнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
Магнитогорск, 455000 Россия

^bИнститут археологии РАН, Москва, 117936 Россия

^cКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
Симферополь, 295007 Россия

*e-mail: abramzon-m@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2023 г.

После доработки 24.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

Представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхности двух групп боспорских статеров 253/254 г. н.э., отчеканенных от имени царей Рескупорида V и Фарсанза. Установлено, что для каждой группы применялась особая техника обогащения поверхности монет серебром. В чеканке Рескупорида V обедненное серебрение выполнялось сначала темперированием и окислением монетной заготовки с последующей обработкой ее органическими кислотами и проковкой. Серебряное покрытие на его монетах отсутствует. На статерах Фарсанза выявлено серебряное покрытие толщиной до 10 мкм. Впервые обнаруженные в поверхностном слое элементы хлор, кальций, натрий и магний позволяют предполагать использование для серебрения монет этого царя специальной пасты, компонентами которой могли быть хлориды серебра, натрия, аммония, ртути, гидротартрат калия и мел в качестве загустителя. Обе техники обогащения серебром поверхности монет применялись также в римском монетном деле второй половины III—начала IV в. н.э.

Ключевые слова: естественнонаучные методы в археологии, металлография, рентгеноспектральный микроанализ (ЕРМА), монетный сплав, обогащение серебром поверхности античных монет, Боспор, статеры.

DOI: 10.31857/S1028096023100023, **EDN:** TGDHYS

ВВЕДЕНИЕ

В 253/254 г. н.э. на Боспоре одновременно два царя, Рескупорид V и Фарсанз, чеканили статеры с датой НФ — 550 г. б.э. [1]. Однако характер их правления до сих пор оставался не ясен. Предполагалось, что они либо были соправителями, либо Фарсанз узурпировал власть на какое-то время [2]. При выяснении этого спорного вопроса политической истории Боспора III в. решающую роль играют естественно-научные методы в изучении археологического металла (в данном случае монетного сплава). Исследования металла статеров 253/254 г. н.э. из Керченских кладов 1964 и 1988 гг. и Фанагорийского клада 2011 г. проливают новый свет на технологию монетного производства Боспора [3]. Они позволяют считать, что в одном случае обогащалась серебром поверхность заготовок-кружков для монет, в другом — серебрились сами монеты после операции чеканки.

Целью настоящей статьи является исследование поверхности статеров Рескупорида V и Фарсанза 253/254 г. н.э. методами рентгеноспектрального микроанализа (ЕРМА) и металлографического анализа. Полученные данные демонстрируют использование разных технологий обогащения серебром поверхности монет для каждой группы статеров. Этот факт предполагает производство денег царями на разных монетных дворах, что в свою очередь ведет к историческому выводу: Рескупорид V и Фарсанз не являлись соправителями.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование выборки боспорских статеров 253/254 г. н.э. из Фанагорийского клада 2011 г. (всего 12 экземпляров) проводилось в ЦКП НИИ Наносталей при МГТУ им. Г.И. Носова. Для проведения микроанализа, определения толщины покрытия, а также наличия диффузионного слоя

на гуртах двух экземпляров были изготовлены поперечные шлифы по стандартной методике на линии пробоподготовки фирмы Buehler. Металлографический анализ проводился на стереомикроскопе MeijiTechno RZ-B и на оптическом микроскопе Zeiss Axio Observer 3 Materials с использованием системы компьютерного анализа изображений Thixomet PRO. Изображение микроструктуры с помощью цифровой камеры вводилось в компьютер и затем анализировалось с применением специализированных программ.

Микроструктура и поверхность монет исследовались также с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LV во вторичных электронах.

Рентгеноспектральный микроанализ проводился с использованием специальной приставки к сканирующему микроскопу – энергодисперсионного спектрометра INCA Energy, который позволяет одновременно регистрировать рентгеновский спектр от всех элементов, присутствующих в анализируемом образце. Отметим, что этот неразрушающий метод давно и успешно применяется для исследования техники серебрения римских монет [4], синхронных исследуемым боспорским статерам. Качественный и количественный анализ проводился в режиме автоматической идентификации рентгеновских пиков элементов, находящихся в рассматриваемой области, путем набора спектра в точке, сканированием вдоль выбранной прямой линии или сканированием по площади выбранного участка на растровом изображении. Кроме того, проводилось картирование распределения элементов по поверхности монет.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 с использованием излучения хромового анода. Анализ осуществлялся в интервале углов 2θ от 50° до 130° . Режим съемки был непрерывным, со скоростью $1^\circ/\text{мин}$, фокусировка – по Брэггу–Брентано, фокус трубки – линейный. При съемке исследуемая плоскость образца (монеты) располагалась горизонтально, а изменение углов θ и 2θ осуществлялось за счет перемещения рентгеновской трубки и счетчика с равными угловыми скоростями.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемая выборка включает две группы монет из Фанагорийского клада 2011 г.: шести статеров Рескупорида V (№ 523–528) и шести – Фарсанза (№ 2133–2138). Визуальный анализ статеров выявил, что поверхность монет Рескупорида V имеет характерный серебристый цвет и блеск. XRF-исследование монет данного клада показало, что количество серебра в металле статеров этого царя с 242/243 по 252/253 гг. н.э. снизилось с 60–40 до 20–15% [5]. В отличие от них статеры Фарсанза имеют темный цвет поверхности, на которой присутствуют отдельные локальные участки характерного серебристого цвета и участ-

ки с красновато-медным цветом и с оттенками зеленого цвета.

В локальных участках поверхности статеров Рескупорида V был выполнен рентгеноспектральный микроанализ (рис. 1а). Он выявил присутствие в рентгеновских спектрах пиков серебра, меди и кислорода. Наличие кислорода объясняется присутствием окислов меди на поверхности монет, образовавшихся в результате процесса коррозии во время их пребывания в культурном слое.

Исследование элементного состава поверхности статеров Фарсанза методом рентгеноспектрального микроанализа выявило существенное отличие их от монет Рескупорида V. В спектрах, полученных с различных участков поверхности монет Фарсанза, помимо пиков серебра, меди и кислорода присутствуют пики хлора, кальция, натрия и магния (рис. 1б). Присутствие хлора, кальция, магния и натрия в поверхностном слое статеров Фарсанза можно предположительно связать с технологией серебрения монет путем использования специальной пасты, в состав которой могли входить хлорид серебра, хлорид натрия, хлорид аммония, тартрат калия, хлорид ртути и мел в качестве загустителя. Как показали наши предыдущие исследования, та же техника серебрения применялась и для статеров Фифорса 285/286 г. н.э. [6]. Подобные пасты для серебрения монет предположительно использовались и в римском монетном деле второй половины III – начала IV в. н.э. Так, например, экспериментально доказана возможность использования пасты из серебра, ртути и соды для серебрения поверхности антонинианов после операции их чеканки [7].

При детальном анализе статеров на поверхности монет Фарсанза были обнаружены относительно гладкие “чешуйки” размером 100–1000 мкм и более (рис. 2а). Толщина “чешуек” составляет около 10 мкм, что хорошо видно на их краях при больших увеличениях (рис. 2б). Картирование элементов демонстрирует в “чешуйках” присутствие серебра и отсутствие меди (рис. 3).

Таким образом, “чешуйки” и их химический состав выступают доказательством наличия серебряного покрытия на статерах Фарсанза (табл. 1).

Для установления фазового состава поверхности статеров Рескупорида V и Фарсанза был проведен рентгеноструктурный анализ. На поверхности монет Рескупорида V выявлено наличие твердого раствора серебра в меди (1% Ag и 99% Cu), твердого раствора меди в серебре (97% Ag и 3% Cu) и закиси меди (Cu_2O).

На поверхности монет Фарсанза помимо твердых растворов и закиси меди был обнаружен хлорид серебра (AgCl), наличие которого подтверждает сделанное выше предположение о получении серебряного покрытия из специальных паст, в которых присутствовали хлорсодержащие компоненты.

Микроанализ поперечного шлифа, изготовленного с гурта статера Рескупорида V № 524, по-

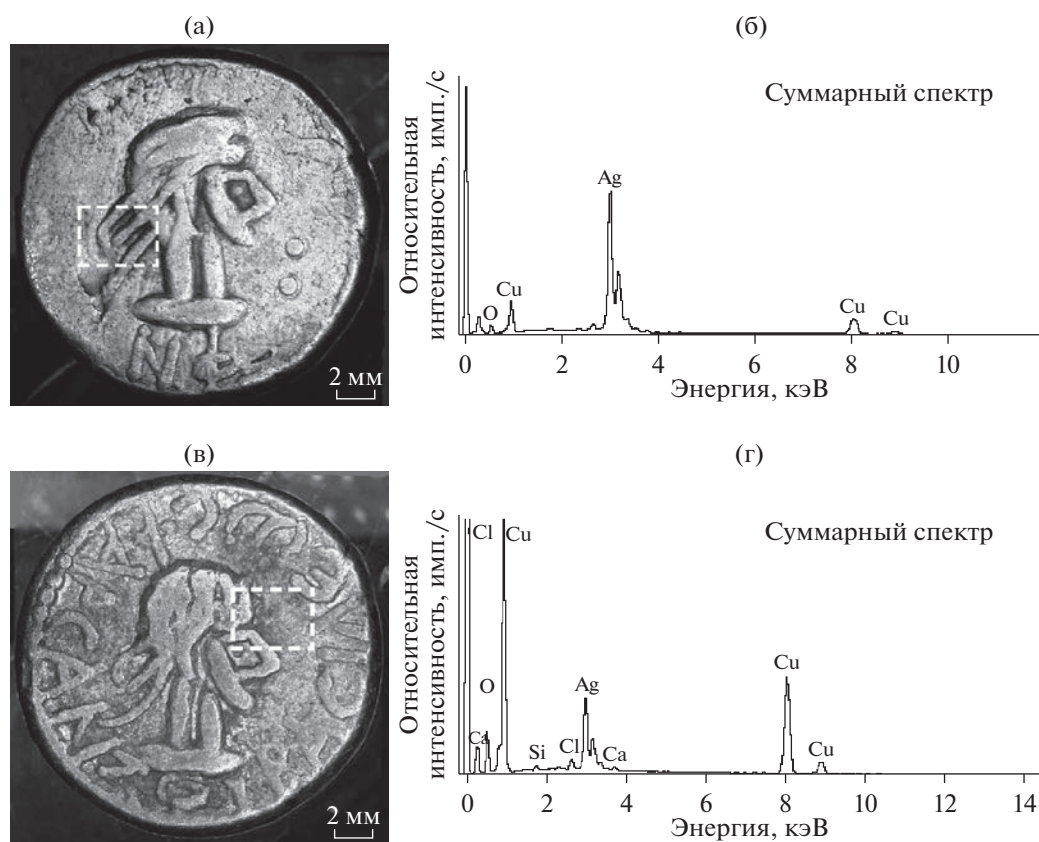


Рис. 1. Исследуемые участки поверхности статеров и их характеристические спектры: а, б – № 526 (Рескупорид V); в, г – № 2135 (Фарсанз).

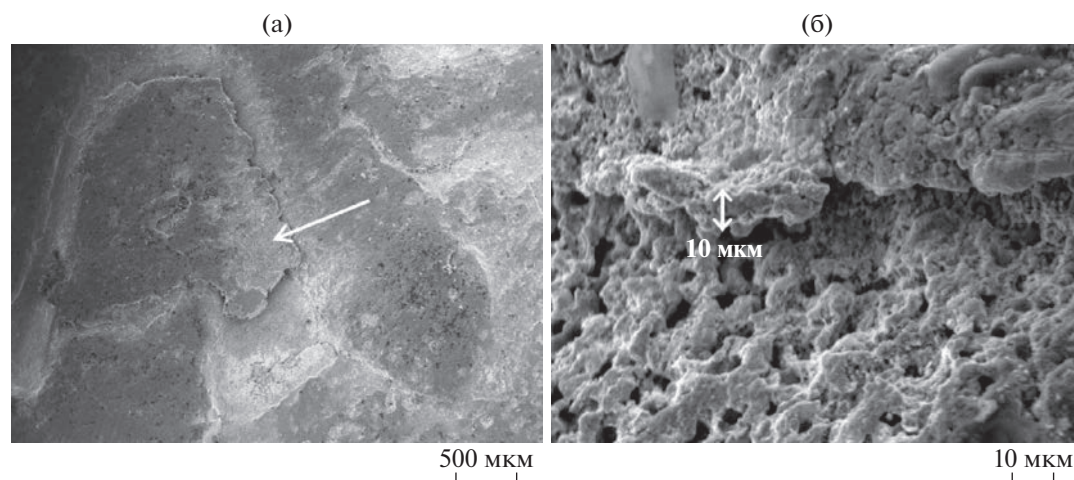


Рис. 2. Пример “чешуйки” покрытия на поверхности статера Фарсанза № 2136 (а) и демонстрация толщины “чешуйки” (б).

казал, что на поверхности монеты концентрируется слой серебра толщиной от 1.5 до 3 мкм. Но в участках высокого рельефа монеты толщина этого слоя увеличивается до 15–30 мкм (рис. 4а).

Результаты картирования свидетельствуют о концентрации в поверхностном слое монеты чистого серебра, под которым располагаются участки, содержащие только чистую медь (рис. 5а).

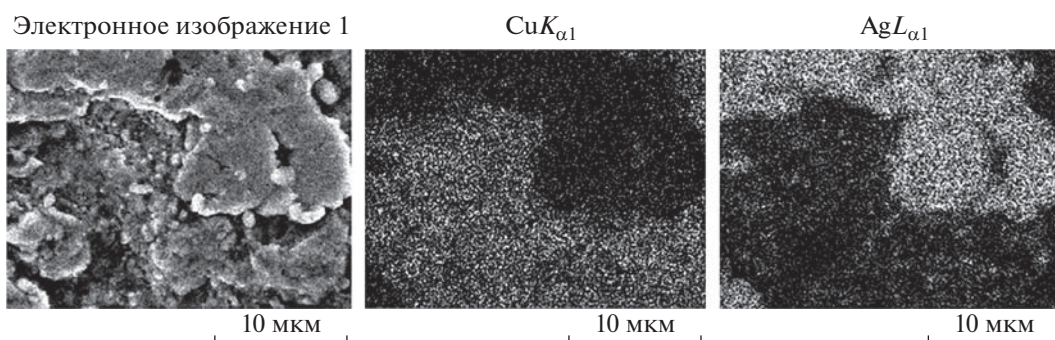


Рис. 3. Карта распределения меди и серебра по поверхности исследуемого участка статера Фарсанза № 2134 с “чешуйками”.

Детальный анализ микроструктуры поперечного шлифа также показал, что на поверхности монеты наблюдается плотный слой богатый серебром, а под ним находится достаточно рыхлый слой, обогащенный медью (рис. 4б). Полученные результаты безусловно объясняются особенностями технологии изготовления монетной заготовки, при которой серебром обогащалась поверхность кружка-бланка, а медь выводилась с его поверхности в результате процесса рафинирования. Фотографии микроструктуры поверхности (рис. 4б) хорошо согласуются с нашим экспериментальным исследованием процесса обогащения серебром поверхности заготовки из медно-серебряного сплава с низким содержанием серебра (около 14%) [8]. Подобная структура монетного сплава выявлена и при исследовании галло-римских статеров [9].

Результаты проведенных ранее аналогичных экспериментальных исследований римских монет с обогащенной серебром поверхностью, изготовленных из медно-серебряного сплава, позволяют считать, что технология их производства включала пять последовательных стадий: 1) от-

ливка заготовки из сплава Ag–Cu; 2) нагрев бланка на воздухе с образованием слоя оксидов меди; 3) кислотное травление заготовки для удаления оксидов меди и выявления серебряной фазы; 4) проковка заготовки для распространения серебряной фазы в боковом направлении; 5) чеканка на кружке [10, 11]. Другие исследования поверхности римских монет III в. н.э. (ED–XRF), подкрепленные экспериментально, привели к аналогичным выводам, что: 1) обедненное серебрение было обычной практикой в римском монетном деле и выполнялось сначала темперированием и окислением монетной заготовки (бланка), затем обработкой его органическими кислотами, такими как уксусная или винная кислота, с добавлением соли или без нее, перед нанесением удара; 2) толщина этого истощенного слоя, вероятно, находится в диапазоне от 20 до 30 мкм, который изнашивается при циркуляции монеты в среднем примерно за 50–80 лет [12]. При этом экспериментально было доказано, что ключевым технологическим приемом для плакировки античных монет и археологических артефактов (статуй и т.д.) выступало амальгамирование путем погружения монеты в расплавленный состав [13, 14].

Таблица 1. Результаты количественного ЕРМА поверхности статеров

№ монеты	Содержание элементов, %							
	Cu	Ag	O	Cl	Ca	Na	Mg	Прочие элементы
523	18.21	71.4	10.22	—	—	—	—	—
524	38.4	49.9	11.7	—	—	—	—	—
525	30.31	62.47	7.22	—	—	—	—	—
526	11.55	82.09	6.36	—	—	—	—	—
527	36.40	53.61	9.99	—	—	—	—	—
528	50.25	41.23	8.52	—	—	—	—	—
2133	54.96	22.91	4.63	0.93	2.15	13.93	—	0.49
2134	36.30	32.73	11.65	0.82	1.31	16.61	—	0.58
2135	65.14	22.62	9.11	0.87	1.05	—	0.21	1.00
2136	42.00	38.67	16.59	1.52	0.81	—	0.26	0.17
2137	54.11	30.00	5.19	1.10	—	8.12	—	1.48
2138	52.78	33.11	9.43	1.33	3.10	—	0.25	—

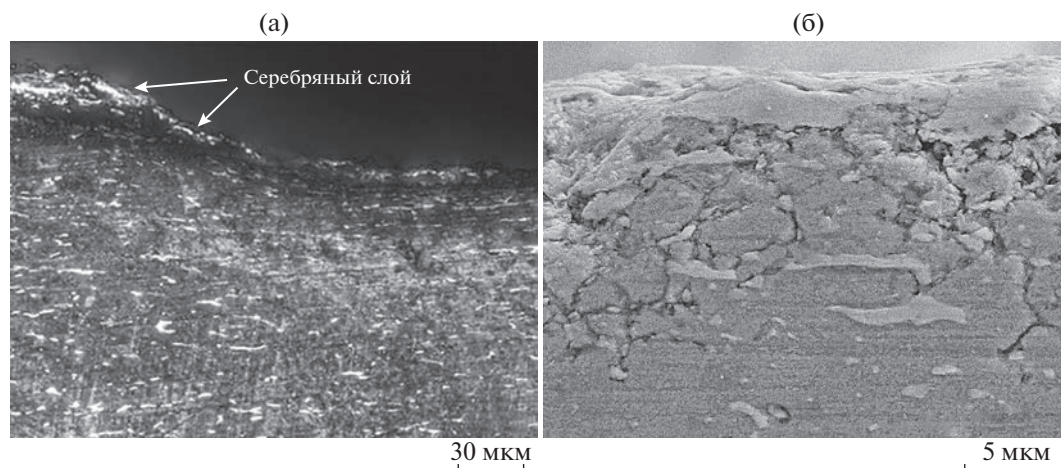


Рис. 4. Микроструктура поверхностных участков поперечного шлифа, изготовленного на гурте статера Рескупорида V № 524: а – световая микроскопия. Увеличение $\times 500$; б – электронная микроскопия. Увеличение $\times 5000$.

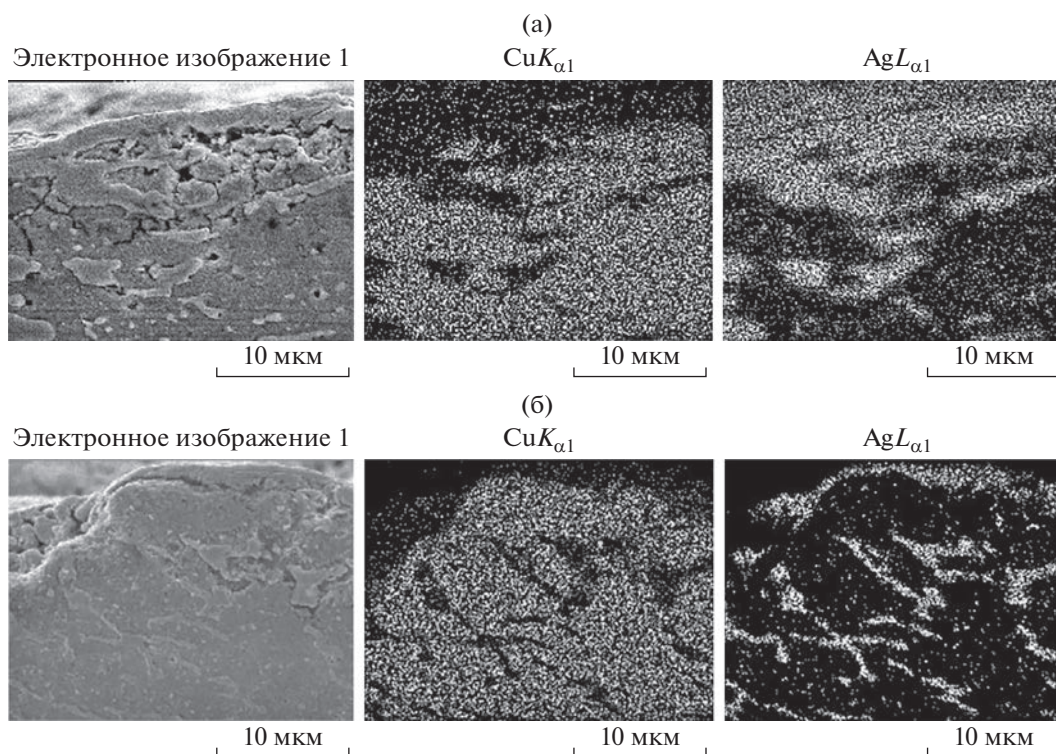


Рис. 5. Карты распределения меди и серебра в поверхностных участках поперечного сечения гуртов статеров Рескупорида V № 524 (а) и Фарсанза № 2136 (б).

Полученные данные позволяют говорить, что для обогащения серебром поверхности кружков-заготовок для статеров Рескупорида V и синхронных римских монет применялась одна и та же технология, описанная выше.

Микроанализ поперечного шлифа на гурте статера Фарсанза № 2136 выявил наличие на поверхности монеты серебряного покрытия толщи-

ной около 5–15 мкм (рис. 6). То же подтверждают и результаты картирования элементов (рис. 5б). Под серебряным слоем располагается достаточно плотная основа монетного сплава, которая в отличие от основы статера Рескупорида V содержит практически чистую медь (рис. 6).

Результаты ЕРМА, проведенного методом набора спектра по площади на участках в центре се-

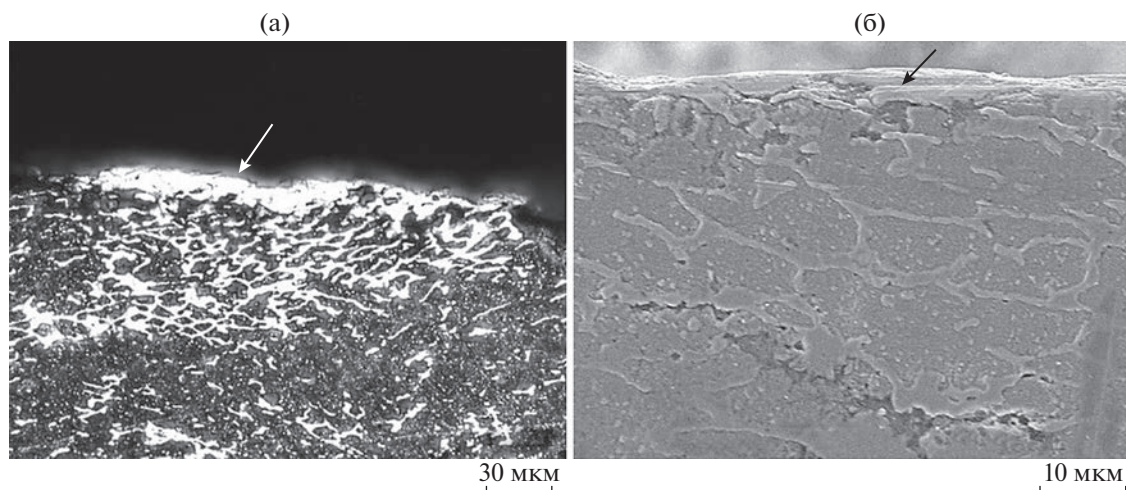


Рис. 6. М.Г. Микроструктура поверхностных участков поперечного шлифа на гурте статера Фарсанза № 2136.

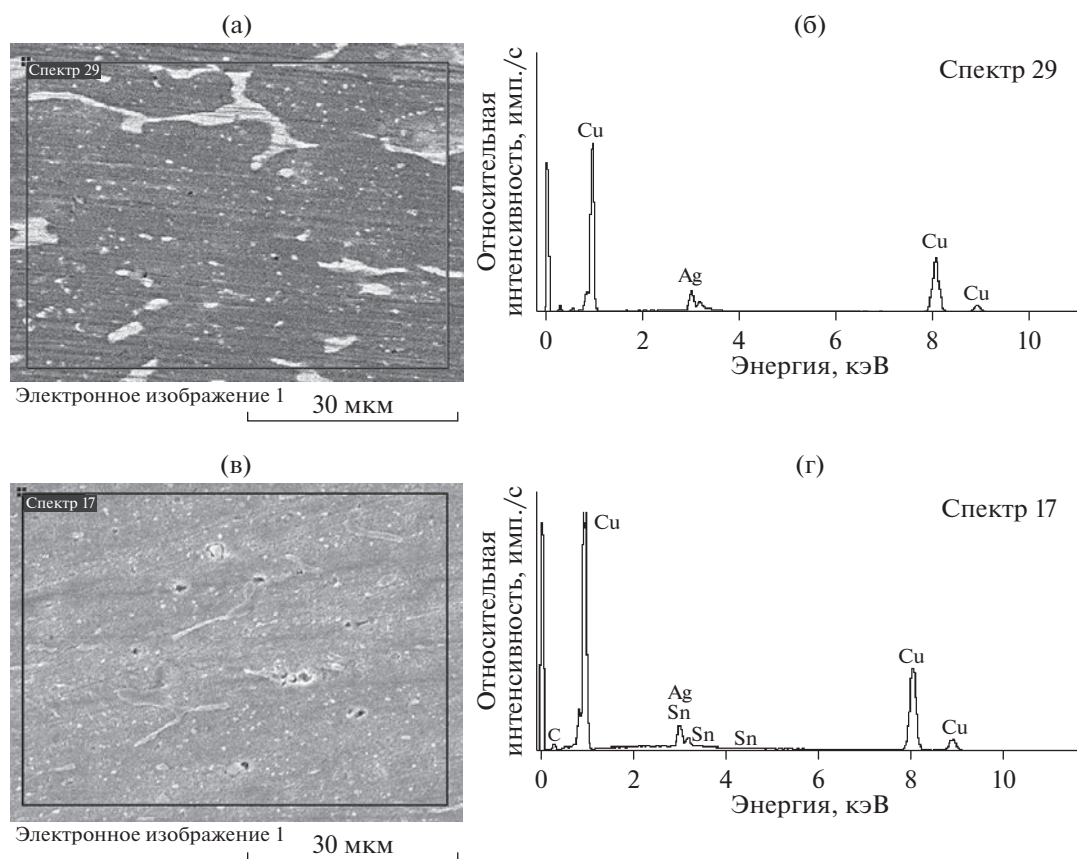


Рис. 7. Электронные изображения центральных участков поперечных шлифов на гуртах статеров и характеристические спектры с исследуемых участков: а, б – № 524 (Рескупорид V), в, г – № 2136 (Фарсанз).

чения статера Рескупорида V № 524 (рис. 7а), показывают, что он изготовлен из сплава Cu–Ag с содержанием 10–17% Ag. Статер Фарсанза № 2136 изготовлен из сплава Cu–Ag с содержанием до 10% Ag с добавлением олова (<1%) (рис. 7б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа полученных результатов металлографического и микрорентгеноспектрального исследований статеров можно сделать следующие выводы:

— для изготовления статов Рескупорида V 253/254 г. н.э. применялся медно-серебряный сплав, включающий до 17% Ag, а повышенное содержание драгоценного металла на поверхности монет достигалось описанным выше методом рафинирования заготовки-бланка до операции чеканки;

— для изготовления статов Фарсанза 253/254 г. н.э. использовался сплав меди с серебром и оловом, содержащий до 10% Ag и около 1% Sn. На поверхности монет выявлено серебряное покрытие толщиной до 10 мкм, которое было получено, по-видимому, методом нанесения из специальных паст;

— применение разных технологий серебрения статов Рескупорида V и Фарсанза, скорее всего, свидетельствует о чеканке их монет на разных монетных дворах или, по крайней мере, не одновременно, если речь идет об едином дворе. Следовательно, Рескупорид V и Фарсанз не являлись соправителями, и последний, очевидно, на непродолжительный срок (менее года) узурпировал власть на Боспоре в 253/254 г. н.э.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено при поддержке РНФ в рамках проекта № 22-28-00057.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анохин В.А. Античные монеты Северного Причерноморья. Каталог. Киев: Изд. дом Стилос, 2011. № 2059–2061, 2089.
2. Смекалова Т.Н., Абрамзон М.Г., Сапрыкина И.А., Антипенко А.В., Лобода А.Ю., Быковская Н.В., Гунчина О.В. // МАИЭТ. 2019. Вып. XXIV. С. 387.
3. Абрамзон М.Г., Ефимова Ю.Ю., Концева Н.В., Сапрыкина И.А., Смекалова Т.Н. Последнее серебро Боспора: мультианалитический подход к исследованию боспорской серебряной чеканки III в. н.э. Серия: Археометрия Причерноморья. Москва: Ин-т археологии РАН, 2021. Вып. 4. С. 44.
4. Kraft G., Flege S., Reiff F., Ortner H.M., Ensinger W. // Microchim Acta. 2006. № 155. P. 179.
5. Абрамзон М.Г., Гунчина О.Л. // ПИФК. 2016. № 4. С. 280.
6. Abramzon M.G., Baryshnikov M.P., Efimova Yu.Yu., Koptseva N.V., Saprykina I.A., Smekalova T.N. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 3. P. 529.
7. Webb P.H. The Roman Imperial Coinage. V. V. 1: Valerian to the Interregnum. London, 1972. P. 8.
8. Сапрыкина И.А., Пельгунова Л.А., Гунчина О.Л., Равич И.Г., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Назаров К.М., // Абрамзон М.Г., Кузнецов В.Д. Клад позднебоспорских статов из Фанагории (Фанагория. Т. 5). Москва: Ин-т археологии РАН, 2017. С. 489.
9. Deraisme A., Beck L., Pilon F., Barrandon J.-N. // Archaeometry. 2006. № 48.3. P. 474.
10. Cope L. // Methods of Chemical and Metallurgical Investigations of Ancient Coinage: A Symposium Held by the Royal Numismatic Society at Burlington House, London, on 9–11 December 1970, RNS Special Publication № 8 / Ed. Hall E.T., Metcalf D.M., Royal Numismatic Society, London: Google Scholar, 1972. P. 267.
11. Beck L., Bosonnet S., Révillion S., Eliot D., Pilon F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. № 226. P. 158.
12. Zwicky-Sobczyk C.N., Stern W.B. // Archaeometry. 1997. № 39.2. P. 404.
13. La Niece S. // The Antiquaries Journal. 1990. № 70.1. P. 102.
14. Vlachou C., McDonnell J.G., Janaway R.C. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. V. 712. P. 119.2.1.

Detection of Surface-Silvering and Near-Surface Silver Enrichment on AD 253/254 Bosphoran Staters by Electron Probe Micro-Analysis

M. G. Abramzon^{1, 2, *}, Yu. Yu. Efimova¹, N. V. Koptseva¹, D. A. Gorlenko¹, I. A. Saprykina², T. N. Smekalova³

¹Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, 455000 Russia

²Institute of Archaeology, Moscow, 117036 Russia

³Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky, Simferopol, Republic of Crimea, 295007 Russia

*e-mail: abramzon-m@mail.ru

The article deals with the results of the EPMA investigation of surface of two groups of AD 253/254 Bosphoran staters minted in the names of Rhescuporis V and Pharsanzes. It was found that a special silvering technique was used for each group. In the Phescuporis V's coin production, depletion-silvering was executed by first tempering and oxidizing the flan, then attacking it with organic acids before striking. No silver coating was revealed on his coins. Meanwhile Pharsanzes staters have a silver coating with a thickness of up to 10 μm. The elements chlorine, calcium, sodium and magnesium that were first revealed in the surface layer suggest the use of a special paste for silvering the coins of this king. Its components could be chlorides of silver, sodium, ammonium, mercury, potassium hydrogen tartrate and chalk as a thickener. Both techniques for silver surface enrichment of coins were common practice in the Roman coinage from the late third to beginning of the fourth century AD.

Keywords: natural science methods in archaeology, metallography, EPMA, coin alloy, surface-silvering of ancient coins, Bosphorus, staters.

УДК 539.231:539.25:621.315.5

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ Si/МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ZnO

© 2023 г. А. Р. Семенов^а, *, В. Г. Литвинов^а, Т. А. Холомина^а, **, А. В. Ермачихин^а, Н. Б. Рыбин^а

^аРязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, Рязань, 390005 Россия

*e-mail: sem-a-sem@mail.ru

**e-mail: marta.tap@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Представлены результаты экспериментального исследования морфологии поверхности пленок оксида цинка и электрических свойств структур на основе гетероперехода монокристаллический Si/микроркристаллический ZnO. Проведен анализ структуры пленок оксида цинка, выращенных в атмосферах аргона и кислорода, получено распределение по размеру выращенных на ее поверхности нановолокон. Проведено моделирование вольт-фарадных характеристик гетероструктур In/ZnO/*n*-Si/Al и Au/ZnO/*n*-Si/Al. На основе проведенных расчетов и сопоставления экспериментальной и модельной зависимостей были определены концентрация свободных носителей заряда в образце и положение уровня Ферми, выявлено наличие в системе фиксированного заряда, найдена плотность поверхностных состояний исходя из соотношения приложенного к системе напряжения и поверхностного потенциала на границе раздела слоев. Рассчитана величина встроенного поверхностного заряда. Исследована взаимосвязь материала верхних контактов с вольт-фарадными и вольт-амперными характеристиками системы. Рассчитано сопротивление сформированных пленок оксида цинка. Обсуждены преобладающие механизмы переноса заряда. Выявлена эмпирическая зависимость поверхностного потенциала кремния от приложенного к структуре напряжения. Проанализировано влияние технологических режимов получения пленок оксида цинка, полученных методом спрей-пиролиза, на строение поверхности, эффективную емкость структуры, плотность электронных состояний, процессы переноса носителей заряда в образцах под действием электрического поля.

Ключевые слова: морфология поверхности, растровая электронная микроскопия, ZnO, гетероструктура, механизмы переноса носителей заряда, вольтамперная характеристика, вольт-фарадная характеристика.

DOI: 10.31857/S1028096023100199, **EDN:** GFTPXE

ВВЕДЕНИЕ

Большое количество научных исследований, посвященных изучению свойств оксида цинка, проведено в последние годы [1–8]. Оксид цинка интересен как распространенный в природе прямозонный полупроводник, имеющий ширину запрещенной зоны 3.36 эВ. Нелегированное соединение обладает высоким коэффициентом пропускания в оптическом диапазоне, устойчивостью к воздействию ионизирующего излучения и электронным типом проводимости. Указанный материал является перспективным для производства светодиодов, лазерных и ультрафиолетовых диодов, а также прозрачных проводников в сол-

нечных элементах. Наличие высокой электронной подвижности, позволяет создавать на основе этого материала быстродействующие датчики ультрафиолетового излучения.

Целью настоящей работы является изучение морфологии и электрофизических свойств гетероструктур на основе монокристаллического кремния и микроркристаллического оксида цинка на примере тестовых образцов, выполненных при различных технологических условиях, для развития представлений об особенностях физических явлений в полупроводниковых гетероструктурах указанного типа.

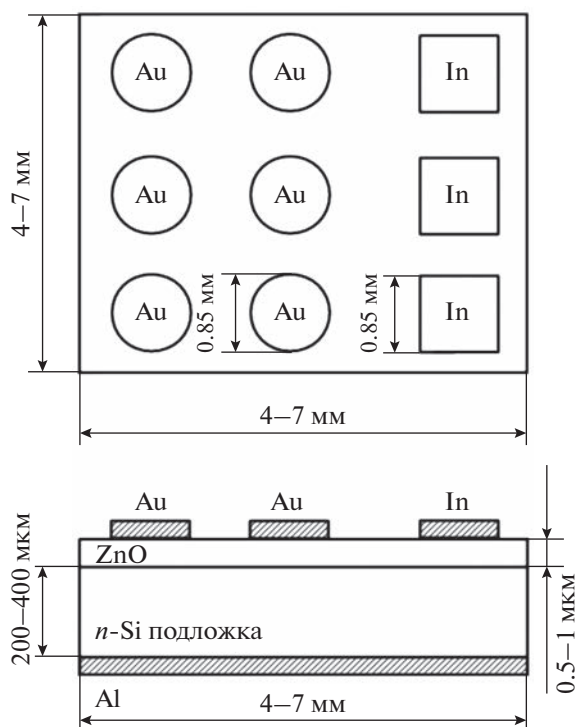


Рис. 1. Схематическое изображение структуры исследуемых образцов (в двух проекциях).

ОБРАЗЦЫ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ

В настоящей работе проведен анализ структуры образцов на основе оксида цинка: получены изображения поверхности и поперечного сечения методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследованные пленки оксида цинка синтезированы методом термодеструкции хелатных комплексов ацетилацетоната цинка $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ путем химического осаждения из газовой фазы на монокристаллическую кремниевую подложку без применения катализатора при давлении 102 Па в потоке кислорода в реакторе вертикального типа. Температура выращивания составила $\sim 300^\circ\text{C}$, толщина сформированной пленки 700 нм. Созда-

ние пленок оксида цинка осуществляли на кремниевых подложках (n -типа). Далее следовало нанесение на поверхность пленки контактов круглой формы диаметром 0,85 мм из Au и контактов квадратной формы со стороной 0,85 мм из In методом термического испарения в вакууме (рис. 1). Затем проводили отжиг в атмосфере аргона (партия 1) и кислорода (партии 2–4) при 600°C . На тыльной стороне подложки методом термического испарения алюминия в вакууме нанесены омические контакты. Толщина пленок контактов была в диапазоне 50–100 нм.

Структура и морфология исследуемых систем исследована с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV. Изучение морфологии образцов проводили в режиме вторичной электронной визуализации (SEI) с ускоряющим напряжением 30 кВ. Исследования электрофизических свойств гетероструктур проведены посредством измерения вольт-амперных (ВАХ) и высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВФХ) с помощью измерителя сопротивления, индуктивности и емкости Agilent E4980A со встроенным источником напряжения.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ С ПОМОЩЬЮ РЭМ

Структура пленок ZnO, полученных в результате осаждения из газовой фазы, представляла собой массив волокон с поперечным сечением гексагональной формы и диаметром от нескольких десятков до сотен нм. Размер волокон варьировался в зависимости от условий отжига.

В партии 1 наблюдали наиболее высокую плотность расположения выращиваемых волокон в агломерации (рис. 2а), в то время как в партиях 2–4 наблюдали больший размер волокон, которые формировались обособленно (рис. 2б).

Анализ полученных изображений выявил, что диаметр большинства кристаллов ZnO, отожженных в атмосфере кислорода, лежал в диапазоне 0,1–0,2 мкм. Диаметр большинства волокон на

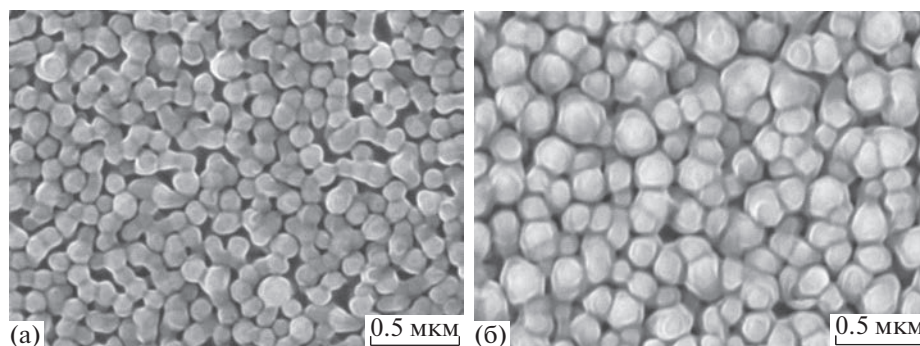


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности гетероструктур на основе ZnO при отжиге в атмосфере аргона (а) и кислорода (б).

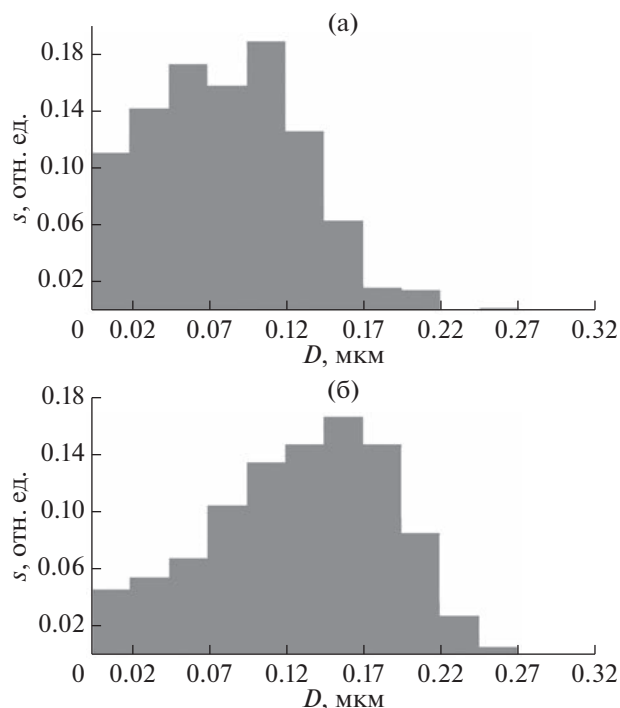


Рис. 3. Распределение микрокристаллов ZnO в зависимости от их диаметра при отжиге в атмосфере аргона (а) и кислорода (б).

пленке, отожженной в атмосфере Ar, был меньше, чем при использовании атмосферы кислорода и в основном не превышал 0.125 мкм. На рис. 3 приведено распределение s по размеру поперечного сечения (диаметру D) волокон ZnO, вычисленное на основе анализа РЭМ-изображений. Полученные результаты позволяют предположить, что пониженная концентрация кислорода в камере и использование среды инертного газа аргона привело к образованию более тонких волокон, срастающихся друг с другом в процессе отжига.

Применение различных типов газа при отжиге пленок, таким образом, влияет на площадь по-

верхности оксида цинка на границе раздела металлического контакта и ZnO при напылении и эффективную толщину пленки. Разница в площади поверхности полупроводниковой пленки приводит к изменению плотности поверхностных состояний в ZnO и соответствующему влиянию поверхностной проводимости на процессы переноса заряда в исследуемой системе.

Изображения поперечного скола образцов партий 1 и 2 представлены на рис. 4. Толщина пленок ZnO в зависимости от условий напыления варьировалась от 0.7 до 1.2 мкм. У всех исследованных образцов было отмечено наличие тонкого сплошного слоя оксида на границе со слоем кремния, составляющего в среднем несколько десятков нм, что подтверждается результатами анализа электрофизических измерений, представленными далее.

Обнаружена корреляция между размерами гранул и значениями плотности поверхностных состояний границы раздела ZnO/Si, что отмечено далее при анализе ВФХ исследуемых образцов. Поскольку условия выращивания и отжига полупроводниковых пленок влияют на структуру, размер гранул и электрические свойства систем Me/ZnO/Si, возможно целенаправленное управление электрофизическими параметрами создаваемых пленок.

Обработка РЭМ-изображений показала, что диаметры микрокристаллов пленок ZnO, отожженных в аргоне, меньше, чем при отжиге в кислороде (средние значения — 0.125 и 0.175 мкм соответственно).

ВОЛЬТ-ФАРАДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Расчет значений электрофизических параметров полупроводниковых гетероструктур и тонких пленок ZnO проведен в программе Mathcad в соответствии с аналитическими соотношениями и моделями, приведенными в [9–11].

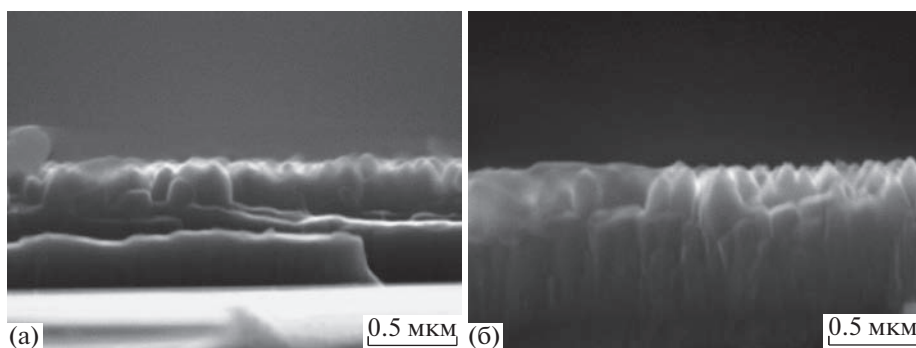


Рис. 4. РЭМ-изображение поперечного скола гетероструктур на основе ZnO при отжиге в атмосфере аргона (а) и кислорода (б).

По данным изготовителей образцов концентрация доноров N_d в высоколегированном кремнии n -типа составляла порядка 10^{18} см^{-3} . В проведенных нами расчетах оказалось, что все группы образцов имели электронную проводимость, поскольку уровень Ферми в ZnO оказался выше середины запрещенной зоны.

Выявлено, что экспериментальные ВФХ исследованных гетероструктур, как правило, аналогичны характеристикам МДП-систем. Некоторые особенности характеристик наблюдали в области обогащения границы раздела ZnO/ n -Si носителями заряда. Принимая во внимание полученные результаты, в настоящей работе к анализу характеристик гетероструктур с пленками ZnO применены теоретические модели системы металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-системы) в предположении, что высокоомные слои широкозонного оксида цинка выполняют функцию диэлектрика.

Моделирование и аппроксимация экспериментальных характеристик проведена на участках слабой инверсии, обеднения и аккумуляции, определяемых по соотношению величин поверхностного и объемного потенциалов, с помощью низкочастотных ВФХ идеальной МДП-системы. Полученные модельные функции представляли собой зависимости емкости структуры от поверхностного потенциала ψ_s или потенциала на обедненном слое полупроводниковой подложки [11].

При моделировании емкость гетероструктуры на основе оксида цинка была представлена, как последовательное соединение емкости диэлектрика и дифференциальной емкости полупроводника:

$$C_D(\psi_s) = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\sqrt{2} L_D} \frac{-1 + \exp(\beta \psi_s) - (p_0/n_0)(\exp(-\beta \psi_s) + 1)}{F(\psi_s)}, \quad (1)$$

$$C_{\text{Theory}}(\psi_s) = (1/C_{Ei} + 1/C_D(\psi_s))^{-1}, \quad (2)$$

где $C_D(\psi_s)$ – эффективная дифференциальная емкость обедненного слоя полупроводника; C_{Ei} – эффективная емкость диэлектрика; $C_{\text{Theory}}(\psi_s)$ – расчетная эффективная емкость структуры; ϵ_s – относительная диэлектрическая проницаемость кремния; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; L_D – дебаевская длина электронов; $\beta = q/kT$ – коэффициент, q – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана, T – температура; n_0 и p_0 – равновесные концентрации электронов и дырок соответственно. Функции $F(\psi_s)$ определена соотношением

$$F(\psi_s) = \sqrt{(-\exp(\beta \psi_s) + \beta \psi_s + 1) - \frac{n_0}{p_0}(\exp(-\beta \psi_s) + \beta \psi_s + 1)}. \quad (3)$$

При значении поверхностного потенциала $\psi_s = 0$, или в так называемом состоянии плоских энергетических зон, величина емкости образца определена как емкость, соответствующая значению поверхностного потенциала $\psi_s = 0$. В этом случае эффективная дифференциальная емкость может быть определена как

$$C_D(0) = \epsilon_s \epsilon_0 / L_D. \quad (4)$$

По сдвигу экспериментальной вольт-фарадной зависимости по оси напряжений определена величина фиксированного заряда на границе ZnO–Si при условии соответствия нулевому поверхностному потенциалу нулевого напряжения на образце в идеальной МДП-системе. Поверхностный заряд в общем случае является совокупностью ряда составляющих [11]: заряда носителей, захваченных ловушками на поверхности; расположенного вблизи границы раздела фиксированного заряда диэлектрика; заряда подвижных ионов.

В используемой нами модели фиксированный заряд окисла Q_f считаем преобладающим, поскольку остальными составляющими поверхностного заряда в первом приближении можно пренебречь. Заряд, захваченный поверхностными ловушками, считаем отсутствующим при $\psi_s = 0$.

Согласно [12] величина фиксированного поверхностного заряда в реальной МДП-системе равна

$$Q_f = C_{Ei}(\phi_{ms} - \Delta U_{FB}), \quad (5)$$

где ϕ_{ms} – разность работ выхода полупроводника и металла, ΔU_{FB} – напряжение, соответствующее сдвигу плоских зон. По данным [11] разность работ выхода кремния (материала подложки) и золота (материала контакта) составила 0.57 эВ для образца партии I [13]. Рассчитанная плотность поверхностного фиксированного заряда соответствовала $Q_f = -9.7 \times 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$. Для образцов из партии 2 разность работ выхода кремниевой подложки и золота составила 0.56 эВ, откуда было получено значение плотности поверхностного фиксированного заряда $Q_f = -1.81 \times 10^{-7} \text{ Кл/см}^2$.

Следующий этап анализа заключался в определении плотности поверхностных состояний на границе ZnO–Si. Расчет плотности поверхностных состояний проведен на основе представлений, описанных в [14], методом высокочастотных ВФХ. При расчете полагали, что изменение заряда на поверхности системы одинаково при малых изменениях напряжения на образце и поверхностного потенциала в состоянии плоских зон [11].

Значение производной поверхностного потенциала от напряжения $d\psi_s/dU$ определено как отношение производной полученной экспериментально емкости от напряжения на образце и про-

Таблица 1. Параметры исследованных гетероструктур

Параметры образцов	Партия образцов			
	1	2	3	4
Толщина d пленки ZnO, мкм	0.71	0.84	0.62	1.20
Сопrotивление образца R , МОм	0.97	0.40	1.43	1.19
Удельное сопротивление образца ρ , МОм · см	98.7	34.0	165.8	71.9
Концентрация свободных носителей заряда (электронов) в ZnO, $n_0 \times 10^8$, см ⁻³	3.16	9.18	1.88	4.34
Эффективная плотность состояний в зоне проводимости в кремнии, N_C , см ⁻³	3.5×10^{18}			
Положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости $W_f - W_c$, эВ	-0.60	-0.57	-0.61	-0.59
Работа выхода $\phi_{\text{Ф}}$, эВ	4.95	4.92	4.96	4.94

изводной расчетной емкости от поверхностного потенциала полупроводника.

Значение плотности поверхностных состояний D_{it} определено по соотношению [11]:

$$D_{it} = \frac{C_{Ei}}{q} \left(\left(\frac{d_s}{dU} \right)^{-1} - 1 \right) - \frac{C_D}{q}. \quad (6)$$

Для образцов из партии 2, например, при подключении контактов из Au на пленке оксида цинка и из алюминия на подложке величина $d\psi_s/dU$ в состоянии плоских зон составила 0.28. Производную $d\psi_s/dU$ считаем в первом приближении постоянной при всех значениях напряжения, таким образом в данном случае $\psi_s = 0.28U$.

По результатам исследования ВФХ образцов рассчитаны спектры плотности поверхностных состояний на границе раздела ZnO/*n*-Si, анализ которых показал, что при отжиге пленок оксида цинка в аргоне эффективная плотность состояний гетероструктур Au/ZnO/*n*-Si приблизительно на порядок больше, чем при отжиге в кислороде (3.5×10^{12} и 6.0×10^{11} эВ⁻¹ · см⁻² соответственно).

Анализ и обобщение экспериментальных результатов позволили получить параметры образцов, которые приведены в табл. 1. Полученные расчетные значения эффективной плотности поверхностных состояний находятся в диапазоне, характерном для границы раздела кремния с разными диэлектриками. Сравнимый порядок величин параметров диэлектрика и границы раздела гетероструктур для разных образцов согласуется с условиями изготовления. На рис. 5 приведены теоретическая и экспериментальная ВФХ одного из исследованных образцов.

Вычисление значения коэффициента корреляции Пирсона $k_p = 0.9959008$ [15] показало, что использование описанного выше метода дает при-

емлемое совпадение экспериментальной и теоретической ВФХ. Это подтверждает правомерность принятых допущений. Отметим, что для всех образцов модельные и экспериментальные характеристики в области обеднения практически совпадали для случаев подключения к выпрямляющим (Au) и невыпрямляющим (In) контактам.

На рис. 5 сопоставлены результаты измерений для различных контактов на каждом типе образцов. Некоторые различия в характеристиках могут быть связаны с рядом причин. В работе [16] выявлено наличие ловушек электронов с энергиями 0.2 и 0.3 эВ на границе раздела Au–ZnO, которые могут оказывать влияние на форму ВФХ. Существенным фактором, влияющим на особенность ВФХ гетероструктур, является возможная неоднородность толщины тонкой пленки ZnO. При осаждении металлических пленок для создания контактов возможна диффузия атомов металла из контактов в объем ZnO, что уменьшает эффективную толщину изолирующего слоя.

Поскольку каждая группа образцов, рассмотренная в экспериментах, создана на одинаковых кремниевых подложках, дифференциальная емкость для каждой группы должна быть одинаковой. Между тем, для образцов из партий 1 и 4 дифференциальные емкости в случае измерений на контактах In/ZnO/*n*-Si/Al и Au/ZnO/*n*-Si/Al отличаются. Указанное может быть связано с неоднородностью распределения дефектов и ловушек на границе ZnO/*n*-Si, увеличением эффективной площади верхнего контакта In/ZnO/*n*-Si/Al, а также растеканием заряда.

Разница между теоретически рассчитанным и экспериментальным значением удельной емкости исследованных образцов с контактами Au–ZnO, приведена на рис. 6.

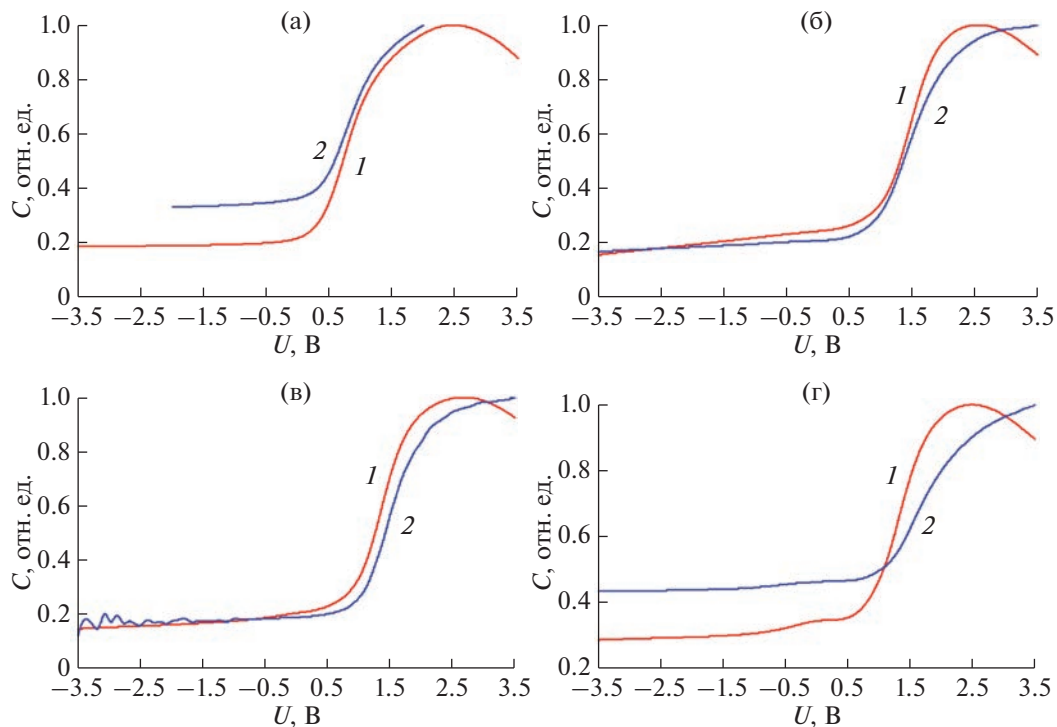


Рис. 5. Сравнение нормированных зависимостей эффективной емкости образцов партий 1–4 (а–г соответственно) от напряжения при подключении Au и In контактов.

С ростом положительного потенциала наблюдается заметное уменьшение емкости ZnO, возможно, связанное с активацией и движением подвижных ионов в пленке диэлектрика. Разница емкости у подключений In/ZnO/*n*-Si/Al и Au/ZnO/*n*-Si/Al в режиме аккумуляции, и вид ВФХ выпрямляющего контакта свидетельствовали о присутствии встроенного заряда, захваченного на энергетические состояния границы раздела Au–ZnO.

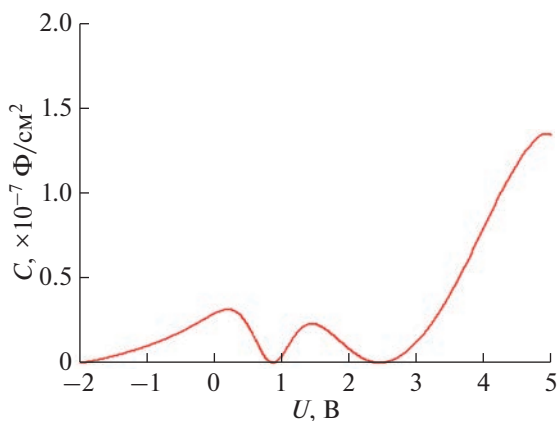


Рис. 6. Разность между теоретически рассчитанным и экспериментальным значением емкости образцов из партии 1 на выпрямляющих контактах при частоте 1000 Гц.

ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вольт-амперные характеристики контактов Au/ZnO имели характерный для диодных систем несимметричный вид. При приложении обратного напряжения смещения более 4.7 В для образцов из партии 1 был зафиксирован электрический пробой, в связи с чем ВАХ образцов из партий 1–4 в дальнейшем измеряли в диапазоне от –3.5 до 3.5 В.

Наиболее ярко выраженные выпрямляющие ВАХ с пороговым напряжением около 1.8 В характерны для образцов из партии 1. У образцов из партий 2 и 3 прямое пороговое напряжение составило около 2.1 В, а у образцов из партии 4 ВАХ в исследуемом диапазоне оказалась практически линейной.

ВАХ исследуемых гетероструктур, полученные на невыпрямляющих контактах из In имели линейный и симметричный при малых напряжениях (“омический”) характер. По линейной части ВАХ оценено удельное сопротивление слоя ZnO, которое оказалось более, чем $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для всех образцов, что подтвердило правомерность рассмотрения ZnO в качестве диэлектрика в МДП-системе [13]. Рассчитанные значения сопротивления тонких слоев ZnO, приблизительно равные 0.97; 0.40; 1.43; 1.19 МОм для партий 1–4, соответственно, позволили вычислить величины удельных сопротивлений (табл. 1).

Оказалось, что для обладающих меньшей толщиной образцов из партии 3 влияние атмосферы отжига оказалось более значительным [17]. Отжиг в среде кислорода привел к снижению сопротивления структуры и слабой нелинейности ВАХ. Вероятно, указанное явление обусловлено присутствием атомов водорода в междоузлиях кристаллической решетки пленок ZnO, играющих роль мелких доноров [12]. Отжиг образцов в атмосфере аргона (партия 1), как и следовало ожидать, практически не приводил к изменению содержания кислорода в ZnO.

Можно предположить, что при отжиге в среде кислорода происходит адсорбция атомов O₂ на поверхности пленки ZnO, “залечивание” кислородных дефектов – встраивание атомов кислорода в кристаллическую решетку ZnO – и связывание их с ионами цинка Zn⁺ [17]. Ионы цинка Zn⁺ могут находиться в междоузлиях либо в узлах кристаллической решетки, но не быть связанными с атомами кислорода. Сопротивление образца из партии 4 выше сопротивления образца из партии 1, что позволяет сделать вывод о влиянии отжига, проведенного во влажной кислородной среде, где в некотором количестве содержатся остаточные газы, атомы которых являются донорами и создают повышенную проводимость. Образец из партии 2 обладал наименьшим сопротивлением, что свидетельствует о большом влиянии на концентрацию носителей заряда адсорбированных на поверхности пленок ZnO примесных донорных атомов остаточных газов и водорода при отжиге.

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

На основе полученных экспериментальных характеристик и рассчитанных электрофизических параметров гетероструктур определены преобладающие механизмы переноса носителей заряда.

Установлено, что наиболее вероятными механизмами переноса носителей заряда в исследованных образцах являются токи, ограниченные пространственным зарядом, надбарьерная эмиссия (эффект Ричардсона–Шоттки) и объемный механизм, обусловленный эффектом Пула–Френкеля. Анализ экспериментальных результатов, выполненный на основе теоретических представлений, приведенных в [18, 19], показал преобладание механизма объемного переноса заряда в соответствии с эффектом Пула–Френкеля [20]. Этот механизм заключается в понижении кулоновского потенциального барьера для носителя при воздействии электрического поля. Указанный эффект действует не на границе, а в объеме вещества и является аналогичным эффекту Шоттки.

Потенциальная энергия электрона в поле кулоновского взаимодействия равна $-q^2/4\pi\epsilon_0\epsilon^*$, что в четыре раза превышает энергию, обусловленную силами изображения. Здесь ϵ^* – высокочастотная диэлектрическая постоянная, величина которой равно квадрату показателя преломления диэлектрика. Таким образом, в однородном электрическом поле понижение кулоновского барьера $\Delta\phi_{P-F}$ за счет эффекта Пула–Френкеля вдвое больше понижения, вызванного эффектом Шоттки на нейтральном барьере:

$$\Delta\phi_{P-F} = \left(\frac{q^3}{\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{0.5} E^{0.5} = \beta_{P-F} E^{0.5}, \quad (7)$$

где E – напряженность электрического поля. Размерность коэффициента $\beta_{P-F} = \text{Дж} \cdot \text{см}^{1/2}/\text{В}^{1/2}$.

Известно, что в присутствии однородного электрического поля ионизационный потенциал атомов твердого тела понижается на величину $\Delta\phi_{P-F}$. Зависимость проводимости σ от напряженности электрического поля E описывается соотношением:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(\frac{\beta_{P-F} E^{0.5}}{2kT} \right), \quad (8)$$

где $\sigma_0 = qN_C\mu \exp \left(\frac{-W_g}{2kT} \right)$ – проводимость в слабых полях, W_g – ширина запрещенной зоны, N_C – эффективная плотность состояний в зоне проводимости.

Внешнее электрическое поле посредством эффекта Пула–Френкеля увеличивает вероятность выброса электронов, захваченных на ловушки, содержащиеся в диэлектриках и имеющие барьер кулоновского типа. Плотность тока через диэлектрик при наличии в нем значительной концентрации мелких ловушек равна:

$$J = J_0 \exp \left(\frac{\beta_{P-F} E^{0.5}}{kT} \right), \quad (9)$$

где $J_0 = \sigma_0 E$.

Идентификация по ВАХ эффектов Ричардсона–Шоттки и Пула–Френкеля осуществляется путем расчета коэффициентов, характеризующих зависимость тока через систему от напряженности поля. Зависимость $\ln J - E^{1/2}/kT$ представляет собой прямую линию с наклоном β_S в случае наличия в образце эффекта Ричардсона–Шоттки и β_{P-F} – эффекта Пула–Френкеля. Известно, что величина углового коэффициента β_{P-F} в 2 раза превышает значение коэффициента β_S [11]. Преобладающий механизм переноса носителей заряда в исследуемых образцах определяли путем сравнения определенных экспериментально значе-

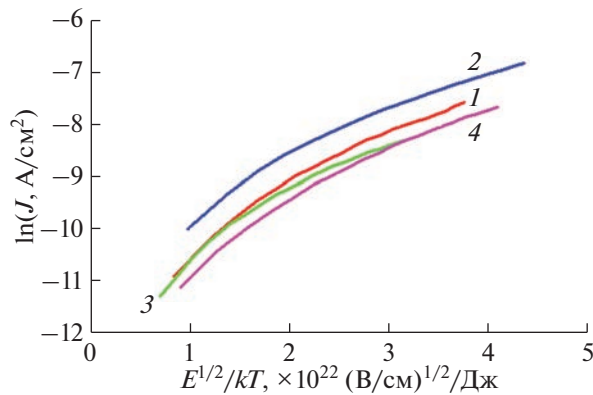


Рис. 7. Прямые ветви ВАХ образцов партий 1–4 в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$.

ний коэффициентов β_S и β_{P-F} с их теоретическими значениями.

На рис. 7 приведены прямые ветви ВАХ исследуемых образцов в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$. При построении обратных ВАХ использованы абсолютные величины токов и напряжений.

Отметим, что при построении в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$ на каждой ВАХ зависимости линейны для всех групп образцов при изменении напряжения от ~ 1 до 2 В. Теоретические значения угловых коэффициентов β_S и β_{P-F} для пленок ZnO составили 1.9×10^{-4} и 3.8×10^{-4} (см · В)^{1/2} соответственно. В табл. 2 приведены результаты рассчитанных по экспериментальным данным угловых коэффициентов прямых и обратных ветвей ВАХ, построенных в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$, и их сравнение с теоретическими значениями угловых коэффициентов β_S и β_{P-F} .

Анализ показал, что отношение рассчитанных по экспериментальным данным и теоретического

значений углового коэффициента для эффекта Пула–Френкеля близко к 1 как для прямой, так и обратной ветвей ВАХ в диапазоне напряжений от 1 до 2 В для всех групп образцов. Следовательно, объемный механизм переноса носителей заряда, обусловленный эффектом Пула–Френкеля, является преобладающим над эмиссией Шоттки. Можно предположить, что значительную роль в процессе переноса заряда в пленках ZnO играют донорные ловушечные уровни, о наличии которых свидетельствуют экспериментальные результаты.

Обнаружено, что образцы из партии 3, подвергавшиеся отжигу в среде кислорода, не содержащего примеси, обладали наиболее близким к 1 отношением угловых коэффициентов $\beta_{\text{Э}}/\beta_{P-F}$ ветвей экспериментальных ВАХ в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$. По-видимому, отжиг в чистой кислородной среде привел к уменьшению концентрации кислородных вакансий, образующих донорные глубокие уровни, поэтому для образцов из партии 3 эффект Пула–Френкеля проявился наиболее слабо среди всех групп образцов. Одновременно в экспериментальных исследованиях обнаружена меньшая плотность тока в образцах из партии 3 по сравнению с возможной теоретической.

Оказалось, что у образцов групп партий 1, 2 и 4 отношение $\beta_{\text{Э}}/\beta_S > 2$, то есть эффект Ричардсона–Шоттки для образцов этих групп проявлялся слабо. Для образцов из партии 3 отношение $\beta_{\text{Э}}/\beta_S$ оказалось наиболее близким к 1. Это означает, что перенос носителей заряда под действием электрического поля в образцах этой группы происходил под влиянием как эффекта Пула–Френкеля, так и эффекта Ричардсона–Шоттки.

Таблица 2. Результаты расчета угловых коэффициентов прямых ($\beta_{\text{пр}}$) и обратных ветвей ($\beta_{\text{об}}$) экспериментальных ВАХ в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$

Параметр ВАХ	Партия образцов			
	1	2	3	4
Экспериментальное значение углового коэффициента прямой ветви ВАХ $\beta_{\text{Эпр}} \times 10^4$, (см · В) ^{1/2}	4.11	4.13	3.45	5.19
Экспериментальное значение углового коэффициента обратной ветви ВАХ $\beta_{\text{Эоб}} \times 10^4$, (см · В) ^{1/2}	4.44	4.49	3.46	6.06
Отношение $\beta_{\text{Эпр}}/\beta_{P-F}$	1.09	1.09	0.91	1.37
Отношение $\beta_{\text{Эоб}}/\beta_{P-F}$	1.17	1.18	0.91	1.6
Отношение $\beta_{\text{Эпр}}/\beta_S$	2.17	2.18	1.82	2.74
Отношение $\beta_{\text{Эоб}}/\beta_S$	2.34	2.37	1.82	3.19

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование морфологии и электрофизических характеристик образцов на основе гетероперехода монокристаллический Si/микрокристаллический ZnO. Исследовано влияние технологии отжига тонких пленок ZnO и материала контактов на особенности структуры и характеристик образцов.

Обнаружено влияние газовой среды технологического отжига на морфологию пленок ZnO, выращенных методом спрей-пиролиза, и электрофизические свойства гетероструктур Au/ZnO/*n*-Si и In/ZnO/*n*-Si. Обработка РЭМ-изображений показала, что диаметры микрокристаллов пленок ZnO, отожженных в аргоне, меньше, чем при отжиге в кислороде (средние значения – 0.125 и 0.175 мкм соответственно). Установлено, что замена аргона кислородом приводит к увеличению (на 30%) размеров микрокристаллических волокон на поверхности ZnO, а также приблизительно на порядок (3.5×10^{12} и 6×10^{11} эВ⁻¹ · см⁻² соответственно) снижает эффективную плотность поверхностных состояний на границе ZnO/*n*-Si.

Показано, что экспериментальные ВФХ исследуемых объектов, как правило, аналогичны характеристикам МДП-систем, в связи с чем к анализу характеристик гетероструктур с пленками ZnO применены теоретические модели МДП-системы в предположении, что высокоомные слои широкозонного оксида цинка выполняют функцию диэлектрика. Правомерность такого подхода подтверждена исследованием ВАХ. Проанализированы возможные причины отклонения емкости гетероструктуры от теоретически рассчитанных значений в области обогащения.

С помощью моделирования и аппроксимации экспериментальных результатов получены значения эффективной плотности поверхностных состояний и величины встроенного поверхностного заряда в гетероструктурах Au/ZnO/*n*-Si и In/ZnO/*n*-Si, оценены значения концентрации свободных носителей заряда в кремниевой подложке.

По экспериментальным ВАХ гетероструктур сделан вывод о преобладании объемного механизма переноса заряда в образцах с выпрямляющими контактами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы приносят искреннюю благодарность Д.Г. Громову и С.П. Олейнику (НИУ МИЭТ) за предоставленные для исследования образцы. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSSN-2020-0003) с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользо-

вания Рязанского государственного радиотехнического университета им. В.Ф. Уткина (РГРТУ).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pintilie L., Pintilie I.* // Mater. Sci. Eng. B. 2001. V. 80. Iss. 1–3. P. 388.
[https://www.doi.org/10.1016/s0921-5107\(00\)00605-x](https://www.doi.org/10.1016/s0921-5107(00)00605-x)
2. *Kaidashev E.M., Loren M.Z., von Wenckstern H., Rahm A., Semmelhack H.-C., Han K.-H., Benndorf G., Bundesmann C., Hochmuth H., Grundmann M.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 82. Iss. 22. P. 3901.
<https://www.doi.org/10.1063/1.578694>
3. *Lashkova N.A., Maximov A.I., Ryabko A.A., Bobkov A.A., Moshnikov V.A., Terukov E.I.* // Semiconductors. 2016. V. 50. Iss. 9. P. 1254.
<https://www.doi.org/10.1134/S106378261609013X>
4. *Захвалинский В.С., Голев И.М., Борисенко Л.В., Прокопова Т.В., Хмара А.Н., Пилюк Е.А., Колесников Д.А.* // Известия РАН: Сер. физическая. 2016. Т. 80. № 9. С. 1218.
<https://www.doi.org/10.7868/S0367676516090556>
5. *Исмаилов Д.В.* Наноструктурированные слои и тонкие пленки на основе оксида цинка: Дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07. Томск: ТПУ, 2018. 158 с.
6. *Sekar N.K., Gumpu M.B., Ramachandra B.L., Nesakumar N., Sankar P., Babu K.J., Krishnan U.M., Rayappan J.B.B.* // J. Nanosci. Nanotech. 2018. V. 18. № 6. P. 4371.
<https://www.doi.org/10.1166/jnn.2018.15259>
7. *Davidova M., Laposa A., Smarhak J., Kromka A., Neykova N., Nahlik J., Kroutil J., Drahoukoupil J., Voves J.* // Beilstein J. Nanotech. 2018. V. 9. P. 22.
<https://www.doi.org/10.3762/bjnano.9.4>
8. *Catellani A., Calzolari A.* // Materials. 2017. V. 10. Iss. 4. P. 332.
<https://www.doi.org/10.3390/ma10040332>
9. *Орешкин П.Т.* Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.
10. *Muller R.S., Chan M., Kamins T.I.* Device electronics for integrated circuits, 3rd Ed. Wiley India Pvt. Limited, 2003. 560 p.
11. *Sze S.M.* Physics of Semiconductor Devices. N.Y.: Wiley-Interscience, 1981. 880 p.
12. *Ellmer K., Klein A., Rech B.* ZnO and its applications. // Transparent Conductive Zinc Oxide. V. 104. Springer Berlin, Heidelberg, 2008. 446 p.
<https://www.doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7>
13. *Литвинов В.Г., Семенов А.Р., Холомина Т.А., Ермачихин А.В., Рыбин Н.Б., Громов Д.Г.* // Вестник РГРТУ. 2018. Вып. 66-2. С. 9.
<https://www.doi.org/10.21667/1995-4565-2018-66-4-2-9-14>
14. *Semenov A.R., Litvinov V.G., Kholomina T.A., Ermachikhin A.V., Rybina N.V., Gromov D.G., Oleinik S.P.* // Investigating and modeling high frequency C–V characteristics of zinc oxide-based heterostructures. 7th Mediterranean Conference on Embedded Com-

- puting (MECO), Budva, Montenegro, 2018. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1109/MECO.2018.8405999>
15. Pearson K. // Proceedings of the Royal Society of London. 1895. V. 58. Iss. 347. P. 240.
<https://www.doi.org/10.1098/rspl.1895.0041>
 16. Pearton S., Norton D.P., Ip K., Heo Y.W., Steiner T. // Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. Iss. 3. P. 293.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.04.001>
 17. Gromov D.G., Koz'min A.M., Shulyat'ev A.S., Polomoshnov S., Bogolyubova D.N., Shamanaev S.V. // Semiconductors. 2013. V 47. № 13. P. 1687.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063782613130083>
 18. Майселл Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. Справочник. Т. 2 / Перевод с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. М.: Сов. радио, 1977. 768 с.
 19. Тутов Е.А., Тума Ф.А., Кукуев В.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 334.
 20. Семенов А.Р., Голованова М.В., Литвинов В.Г., Громов Д.Г., Олейник С.П., Холомина Т.А., Ермачихин А.В. // Вестник РГПУ. 2019. Вып. 70. С. 179.
<https://www.doi.org/10.21667/1995-4565-2019-70-179-189>

Investigation of Morphology and Electrical Properties of Structures Based on the Heterojunction Monocrystalline Si/Microcrystalline ZnO

A. R. Semenov¹, *, V. G. Litvinov¹, T. A. Kholomina¹, **, A. V. Ermachikhin¹, N. B. Rybin¹

¹Ryazan State Radio Engineering University named after V.F. Utkin, Ryazan, 390005 Russia

*e-mail: sem-a-sem@mail.ru

**e-mail: marta.tap@yandex.ru

The results of an experimental study of the surface morphology of zinc oxide films and the electrical properties of structures based on the monocrystalline Si/microcrystalline ZnO heterojunction are presented. The structure of zinc oxide films grown in an atmosphere of argon and oxygen is analyzed, and the size distribution of nanoscale fibers grown on its surface is obtained. The capacitance-voltage characteristics of the In/ZnO/*n*-Si/Al and Au/ZnO/*n*-Si/Al heterostructures have been simulated. Based on the calculations and comparison of experimental and model dependences, the concentration of free charge carriers in the sample and the position of the Fermi level were determined, the presence of a fixed charge in the structure was revealed, the density of surface states was found based on the ratio of the voltage applied to the structure and the surface potential at the interface of the materials of the layers of structures. The value of the built-in surface charge is calculated. The interrelation of the upper contact material with the volt-farad and volt-ampere characteristics of the structure is investigated. The resistance of the formed zinc oxide films is calculated. The prevailing charge transfer mechanisms are discussed. The influence of technological modes of obtaining zinc oxide films obtained by spray pyrolysis on the structure of the surface, the effective capacity of the structure, the density of electronic states, the processes of charge carrier transfer in samples under the action of an electric field is analyzed.

Keywords: surface morphology, scanning electron microscopy, ZnO, heterostructure, charge carrier transfer mechanisms, volt-ampere characteristic, capacitance-voltage characteristics.