

Номер 7

ISSN 1028-0960

Июль 2024



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 7, 2024

Температурная зависимость структурных параметров тонких пленок нанокompозита полистирол—фуллерен C_{60}/C_{70} по данным нейтронной рефлектометрии <i>Т. В. Тропин, М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов</i>	3
Синтез тонких пленок алюмомагниево-шпинели реакционным анодным испарением Al и Mg <i>Н. В. Гаврилов, Д. Р. Емлин, А. И. Медведев, П. А. Скорынина</i>	9
Нестационарная спектроскопия дефектов с глубокими уровнями в $p-i-n$ -гетероструктурах AlGaAsSb/GaAs <i>Ф. Ю. Солдатенков, М. М. Соболев, А. С. Власов, А. В. Рожков</i>	19
Количественный анализ дисперсионного взаимодействия жидкостей с поверхностью гамма-облученного ПТФЭ <i>А. Ю. Обвинцев, С. А. Серов, С. А. Хатинов, Н. В. Садовская</i>	28
Формирование тонких буферных слоев GaAs на поверхности кремния для светоизлучающих приборов <i>В. В. Лендяшова, И. В. Илькив, Б. Р. Бородин, Д. А. Кириленко, А. С. Драгунова, Т. М. Шугабаев, Г. Э. Цырлин</i>	39
Возможности применения шунгита как “контейнера” для углеродных наночастиц <i>В. Б. Пикулев, С. В. Логинова</i>	45
Баллистическая проводимость золотых нанотрубок <i>Е. Р. Созыкина, С. А. Созыкин, В. П. Бескачко</i>	51
Структура и термоэлектрические свойства β -FeSi ₂ , легированного кобальтом <i>Ф. Ю. Соломкин, Н. В. Шаренкова, Г. Н. Исаченко, А. Ю. Самунин, А. А. Шабалдин, И. А. Кулик, Н. А. Архарова, М. С. Лукасов</i>	58
Поляризация дифракционного излучения сгустка заряженных частиц на металлической сфере <i>В. В. Сыщенко, А. И. Тарновский</i>	63
Волнообразные периодические структуры на поверхности кремния, инициируемые облучением фокусированным ионным пучком галлия <i>В. И. Бачурин, М. А. Смирнова, К. Н. Лобзов, М. Е. Лебедев, Л. А. Мазалецкий, Д. Э. Пухов, А. Б. Чурилов</i>	69
Ионная имплантация: нанопористый германий <i>А. Л. Степанов, В. И. Нуждин, В. Ф. Валеев, А. М. Рогов, Д. А. Коновалов</i>	83
Влияние термодесорбции атмосферного оксида на распыление ионов и отрицательно заряженных кластеров монокристалла кремния ионами цезия <i>Б. Г. Атабаев, Р. Джаббарганов, А. С. Халматов, А. З. Рахматов, А. И. Камардин</i>	91
Коэффициенты отражения легких ионов от поверхности твердого тела <i>В. П. Афанасьев, Л. Г. Лобанова, В. И. Шульга</i>	97
Исследование эволюции структуры высокоэнтропийного сплава $Al_{20}Ni_{20}Co_{20}Fe_{20}Cr_{20}$ под действием высоких давления и температуры <i>С. Г. Меньшикова</i>	103
Стабильность магнитной подсистемы 2D-магнетиков в рамках метода гамильтониана заселенности орбиталей в кристалле <i>Л. И. Кузук, Д. К. Веретимус, П. В. Лега, А. Ю. Антоненкова, А. И. Карцев</i>	113

Contents

No. 7, 2024

Temperature Dependence of Structural Parameters of Thin Films of Polystyrene—Fullerene C ₆₀ /C ₇₀ Nanocomposite According to Neutron Reflectometry Data <i>T. V. Tropin, M. V. Avdeev, V. L. Aksenov</i>	3
Synthesis of Thin Films of Magnesium Aluminate Spinel by Al and Mg Anodic Evaporation <i>N. V. Gavrilov, D. R. Emlin, A. I. Medvedev, P. A. Skorynina</i>	9
Transient Spectroscopy of Defects with Deep Levels in AlGaAsSb/GaAs <i>p</i> — <i>i</i> — <i>n</i> -Heterostructures <i>F. Yu. Soldatenkov, M. M. Sobolev, A. S. Vlasov, A. V. Rozhkov</i>	19
Quantitative Analysis of the Dispersion Interaction of Liquids with the Surface of Gamma-Irradiated PTFE <i>A. Yu. Obvintsev, S. A. Serov, S. A. Khatipov, N. V. Sadovskaya</i>	28
Formation of Thin GaAs Buffer Layers on Silicon for Light-Emitting Devices <i>V. V. Lendyashova, I. V. Ilkiv, B. R. Borodin, D. A. Kirilenko, A. S. Dragunova, T.M. Shugabaev, G. E. Cirlin</i>	39
Possibilities of Using Shungite as a “Container” for Carbon Nanoparticles <i>V. B. Pikulev, S. V. Loginova</i>	45
Ballistic Conductivity of Gold Nanotubes <i>E. R. Sozykina, S. A. Sozykin, V. P. Beskachko</i>	51
Structure and Thermoelectric Properties of β -FeSi ₂ Doped with Cobalt <i>F. Yu. Solomkin, N. V. Sharenkova, G. N. Isachenko, A. Yu. Samunin, A. A. Shabaldin, I. A. Kulik, N. A. Arkharova, M. S. Lukasov</i>	58
Polarization of Diffraction Radiation of a Bunch of Charged Particles on a Metal Sphere <i>V. V. Syshchenko, A. I. Tarnovsky</i>	63
Wave-Like Periodic Structures on the Silicon Surface Initiated by Irradiation with a Focused Gallium Ion Beam <i>V. I. Bachurin, M. A. Smirnova, K. N. Lobzov, M. E. Lebedev, L. A. Mazaletsky, D. E. Pukhov, A. B. Churilov</i>	69
Ion Implantation: Nanoporous Germanium <i>A. L. Stepanov, V. I. Nuzhdin, V. F. Valeev, A. M. Rogov, D. A. Kononov</i>	83
The Effect of Atmospheric Oxide Thermodesorption on Negative-Ion Atomic and Cluster Sputtering of Silicon Single Crystal by Cesium Ions <i>B. G. Atabaev, R. Djabbaranov, A. S. Khalmatov, A. Z. Rakhmatov, A. I. Kamardin</i>	91
Coefficients of Light-Ion Reflection from a Solid Surface <i>V. P. Afanas'ev, L. G. Lobanova, V. I. Shulga</i>	97
Study of the Evolution of the Structure of a High-Entropy Al ₂₀ Ni ₂₀ Co ₂₀ Fe ₂₀ Cr ₂₀ Alloy under the Action of High Pressures and Temperatures <i>S. G. Menshikova</i>	103
Stability of the Magnetic Subsystem of 2D Magnets from the Method of the Crystal Orbital Hamilton Population <i>L. I. Kushchuk, D. K. Veretimus, P. V. Lega, A. Yu. Antonenkova, A. I. Kartsev</i>	113

УДК 53.08

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТА ПОЛИСТИРОЛ—ФУЛЛЕРЕН C_{60}/C_{70} ПО ДАННЫМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2024 г. Т. В. Тропин^а, М. В. Авдеев^{а, *}, В. Л. Аксенов^а

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

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

Поступила в редакцию 18.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г.

Методом нейтронной рефлектометрии зеркального отражения в диапазоне 15–150°C исследованы температурные зависимости структурных параметров тонких пленок нанокompозитов полистирол–фуллерен C_{60}/C_{70} с низким содержанием наночастиц в окрестности температуры стеклования полимерной матрицы. Полученные зависимости толщин пленок от температуры использованы для оценки температуры стеклования пленочных композитов. В случае пленок с фуллереном C_{60} зависимость имеет стандартный вид. Температура стеклования композитной пленки понижается в сравнении с известным значением для чистого объемного полимера. В случае пленок с фуллереном C_{70} при переходе к большим температурам наблюдается немонотонная зависимость толщины пленки, затрудняющая применение общего подхода.

Ключевые слова: тонкие пленки, нанокompозиты, стеклование полимеров, нейтронная рефлектометрия.

DOI: 10.31857/S1028096024070019, EDN: EVWZOK

ВВЕДЕНИЕ

Добавление нано- и микрочастиц к полимерам для получения композитных материалов — актуальное направление исследований, развиваемое уже несколько десятилетий. Значение имеет все большая доступность наночастиц калиброванных форм и размеров, таких как фуллерены, углеродные нанотрубки, графен, неорганические наночастицы, дендриметры, бионаночастицы, а также инструментов для изучения наноразмерных объектов, таких как электронные и атомно-силовые микроскопы. Наночастицы углерода, фуллерены и углеродные нанотрубки дают возможность сочетать уникальные свойства аллотропных форм углерода с функциональными полимерами [1, 2]. В результате появляются хорошие кандидаты для новых носителей данных, фотоэлектрических элементов и фотодиодов, оптических ограничивающих устройств [3]. Тонкие полимерные пленки также перспективны для приложений, например, в качестве диэлектрических покрытий и топлив-

ных элементов, сенсоров [4]. Отметим также, что преимуществом полимерных пленок является их малая проницаемость для газообразных веществ и водяных паров, причем газопроницаемость зависит от природы органической макромолекулы, наночастиц, микро- и мезоструктуры. Благодаря этим свойствам тонкие пленки полимеров и их нанокompозитов применяют в качестве защитных покрытий различных изделий, их можно рассматривать для использования в солнечных элементах нового поколения.

В этой связи важной проблемой является устойчивость композитных пленок. Для подавления или, по крайней мере, замедления процесса их деградации достаточно эффективно применяют различные наночастицы [2, 5–7]. Этот вопрос также связан с характером перехода жидкость–стекло тонких пленок полимерных нанокompозитов. Наночастицы по-разному влияют на данный переход, сдвигая температуру стеклования чистой полимерной пленки T_g . Отметим, что при тол-

щинах пленок менее 100 нм на T_g также влияет толщина пленки. Таким образом, при переходе к тонким композитным пленкам структурная организация наночастиц в них и влияние на нее температуры становится важным фактором для понимания свойств этих систем.

В настоящей работе исследованы тонкие композитные пленки полистирол–фуллерены C_{60}/C_{70} . В качестве метода исследований использована нейтронная рефлектометрия. В предыдущих работах выполнено предварительное моделирование экспериментальных данных нейтронной рефлектометрии для разных толщин пленок и разного содержания наночастиц [8]. Также в [9, 10] методом рентгеновской рефлектометрии и атомно-силовой микроскопии исследованы пленки полистирол–фуллерен C_{60} и полистирол–фуллерен C_{70} при комнатной температуре в стеклоподобном состоянии. Для фуллерена C_{60} обнаружен плотный слой наночастиц у поверхности кремниевой подложки (толщина ~ 1 нм), что согласуется с результатами других работ [7, 11]. Впервые для фуллерена C_{70} был обнаружен аналогичный эффект, а также показано, что толщина слоя больше, чем в случае более симметричной молекулы C_{60} [10]. Измеренные температурные зависимости позволяют дополнить полученные ранее результаты новой информацией о поведении тонких пленок в различных состояниях.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве матрицы для нанокомпозитов использовали атактический полистирол (BASF, Германия, $M_w = 270$ кг/моль, $M_n = 95$ кг/моль) и дейтерированный полистирол (Polymer Source Inc., Канада, $M_w = 110$ кг/моль, $M_n = 104$ кг/моль), в качестве нанонаполнителей — фуллерены C_{60} и C_{70} (“НеоТекПродакт”, Санкт-Петербург, чистота 99.5 и 99% соответственно). Полистирол и фуллерен предварительно по отдельности растворяли в толуоле (ОСЧ, “Химмед”, Россия) с помощью механического перемешивания в течение суток. Далее растворы смешивали в заданных пропорциях. Для получения пленок полимера без наночастиц также брали исходный раствор полистирола.

Пленки наносили на подложку с помощью спин-коатера (Osilla Ltd., Великобритания) при разных скоростях вращения подложки в диапазоне 1000–6000 об./мин. В качестве подложек использовали кремниевые диски диаметром 3 см и толщиной 0.5 мм (Crystal GmbH, Германия), шероховатость поверхности менее 1 нм. Подлож-

ки предварительно подвергали дополнительной очистке с помощью озонатора (UV Ozone Cleaner, Novascan, США) на протяжении 15 мин при комнатной температуре. В результате были получены однородные пленки полистирола и нанокомпозитов полистирол–фуллерен.

Всего из разных растворов на подложки были нанесены семь тонких пленок разной толщины с различным содержанием фуллеренов. Первые два образца не содержали наночастиц, дейтерированный полистирол наносили из раствора в толуоле. Следующие три образца содержали разное количество фуллерена C_{60} в матрице дейтерированного полистирола (дПС) и также были разной толщины. Наконец, два образца с фуллереном C_{70} были приготовлены с раствором протонированного полистирола (ПС), что обеспечивало значительный контраст между наночастицами и полимером, однако при этом сильно возрастал некогерентный фон рассеянных нейтронов.

Измерения методом нейтронной рефлектометрии зеркального отражения проводили на времяпролетном рефлектометре ГРЭИНС (горизонтальная плоскость образца) на импульсном реакторе ИБР-2 ОИЯИ (г. Дубна, Россия) [12]. Плоскоколлимированный нейтронный пучок направляли на границу раздела из воздуха. Диапазон длин волн нейтронов составлял $\lambda = 1\text{--}10$ Å (тепловой режим замедлителя, $T = 300$ К), угол скольжения пучка относительно границы раздела изменяли в диапазоне $\theta = 3\text{--}25$ мрад. Соответствующая перпендикулярная (относительно поверхности подложки) составляющая вектора рассеяния $q_z = 0.01\text{--}0.07$ Å⁻¹. Время измерения одной кривой (при одной температуре) составляло от 2 до 4 ч. Для измерений температурных зависимостей была сконструирована и изготовлена специальная ячейка, подключаемая к термостату Julabo F25-МА. Циркуляция теплопередающей жидкости по контуру ячейки обеспечивала нагрев подложки с пленкой, контроль температуры осуществляли с помощью термпары в отсеке образца. Температуру варьировали в диапазоне от 15 до 150°C. Моделирование и подгонку рефлектометрических кривых выполняли в программной оболочке IGOR Pro (www.wavemetrics.com) с помощью пакета Motofit [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера представлены экспериментальные кривые зеркального отражения $R(q_z)$ для пленки с ~ 0.3 мас. % фуллерена C_{60} в дПС, полученные при разных температурах. Плотности длин рассеяния нейтронов фуллеренов

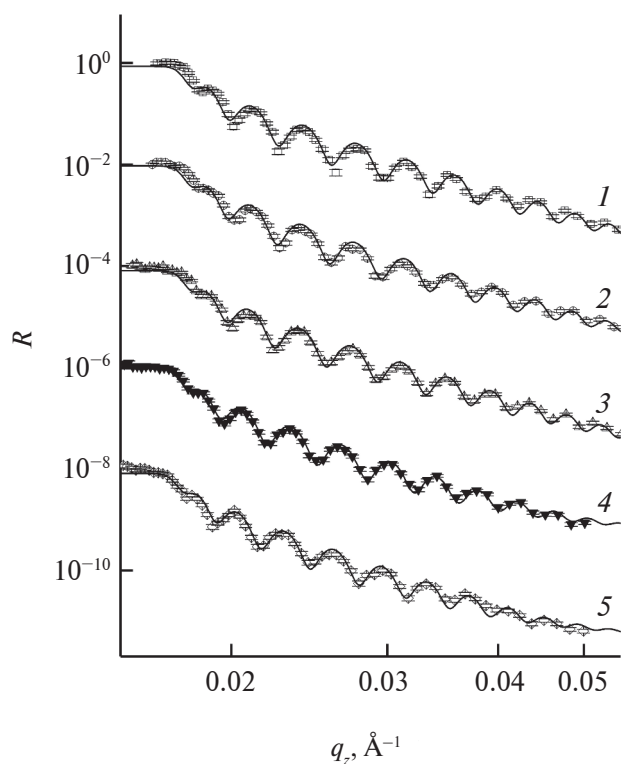
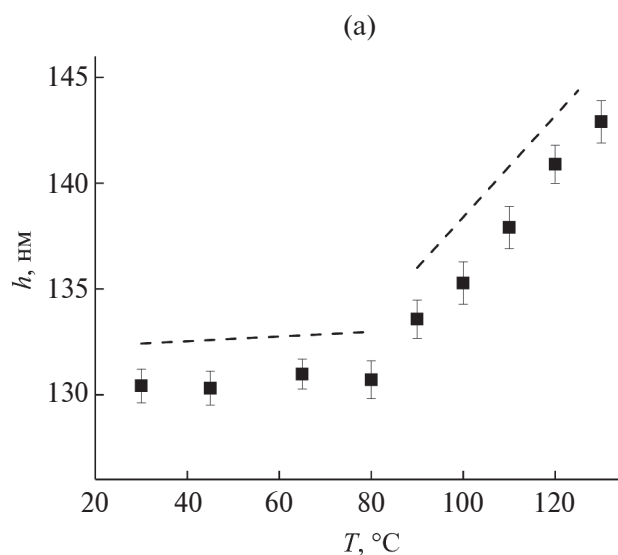


Рис. 1. Кривые зеркального отражения для тонкой пленки полимерного нанокompозита дПС/С₆₀ (содержание фуллерена 0.3 мас. %) при температурах: 1 – 30; 2 – 65; 3 – 90; 4 – 110; 5 – 130 °C. Символы — экспериментальные точки; сплошные линии — аппроксимация в рамках однослойной модели. Для удобства восприятия кривые разнесены по оси ординат.



и дПС близки, соответствующий контраст (разность плотностей) сравнительно мал ($\Delta\rho \sim 0.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$). Как следствие, экспериментальные зависимости $R(q_z)$ хорошо аппроксимируются кривыми в рамках модели однородной пленки на кремниевой подложке с учетом оксидного слоя (толщина менее 2 нм). На основе соответствующих подгонок построена зависимость толщины пленки $h(T)$, которая представлена на рис. 2а. Переход жидкость–стекло при температуре стеклования T_g сопровождается изменением коэффициента линейного расширения α_p , на зависимости $h(T)$ наблюдается излом. Соответствующие линейные приближения зависимости $h(T)$ дают для стеклоподобного состояния (слева от T_g) $\alpha_p = (3.0 \pm 0.7) \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ и жидкого состояния (справа от T_g) $\alpha_p = (2.5 \pm 0.4) \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Добавление фуллерена приводит к повышению коэффициента α_p в обоих состояниях. Согласно [14, 15] для чистого полимера $\alpha_p = (0.8\text{--}1.3) \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ (стекло), $\alpha_p = 1.8 \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ (жидкость). Аналогичная обработка данных рефлектометрии и соответствующих зависимостей $h(T)$ проведена для остальных двух пленок без наночастиц и двух пленок дПС/С₆₀ с содержанием фуллерена 0.1 и 0.15 мас. %.

Температуру стеклования оценивали по результатам измерений для трех пленок дПС/С₆₀ с помощью подхода, проиллюстрированного рис. 2б, в рамках которого построены зависимости приведенных толщин пленок $h(T)/h_0$, где h_0 — толщина пленок при 45 °C (вдали от перехода).

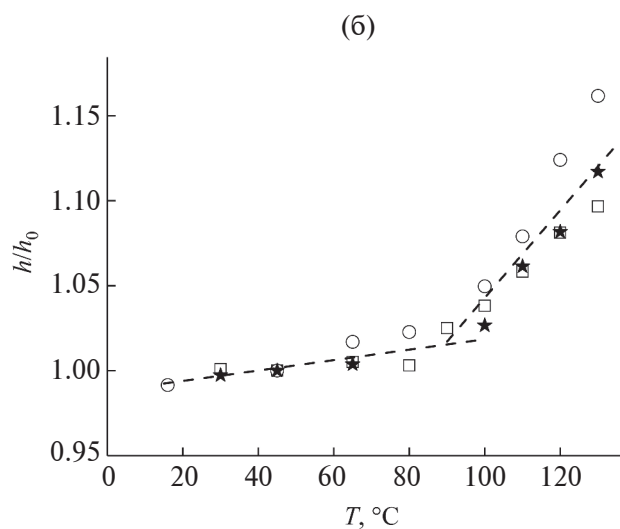


Рис. 2. Полученные на основе данных нейтронной рефлектометрии зеркального отражения температурные зависимости толщины (а) и приведенной толщины (б) пленки дПС/С₆₀ с содержанием фуллерена 0.3 мас. % (а) и разным содержанием фуллерена x при различной начальной толщине пленки h_0 ($T = 45^\circ\text{C}$): $x = 0.3\%$, $h_0 = 130 \text{ нм}$ (квадраты); $x = 0.1\%$, $h_0 = 54 \text{ нм}$ (кружки); $x = 0.15\%$, $h_0 = 114 \text{ нм}$ (звездочки). Штриховые линии — температурные зависимости, соответствующие коэффициентам объемного расширения α_p полистирола (а) и нанокompозитов (б) [14, 15].

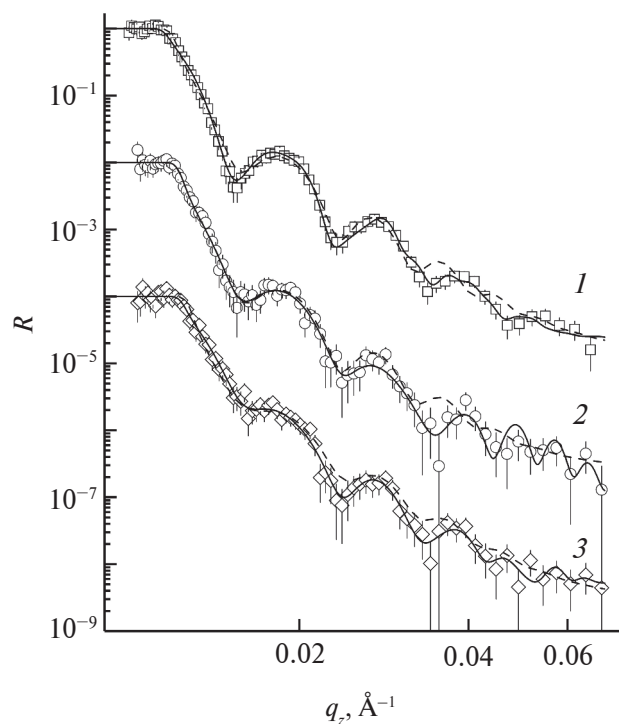


Рис. 3. Кривые зеркального отражения для тонкой пленки полимерного нанокompозита полистирол–фуллерен C_{70} (содержание фуллерена 1 мас. %) на кремниевой подложке при температурах: 1 – 40; 2 – 90; 3 – 150°C. Символы — экспериментальные точки, линии — аппроксимация в рамках однослойной (штриховая линия) и трехслойной (сплошная линия) моделей. Для удобства восприятия кривые разнесены по оси ординат.

Эти зависимости совместно аппроксимировали линейной функцией в интервалах $T < 100^\circ\text{C}$ и $T \geq 100^\circ\text{C}$. Расчет точки пересечения с учетом погрешности дает температуру стеклования $T_g = (89 \pm 7)^\circ\text{C}$, что на 10°C отличается от температуры стеклования полистирола ($T_g = 100^\circ\text{C}$). Такое различие не может быть объяснено эффектом толщины пленок. Согласно расчетам [15, 16] для тонких пленок толщиной ~ 50 нм ожидаемое снижение T_g составляет примерно 2°C . Следовательно, наблюдаемый эффект вызван спецификой взаимодействия полимерной матрицы и наночастиц в составе нанокompозита. Отметим, что в случае объемных образцов аналогичного нанокompозита полистирол–фуллерен при низком содержании наночастиц наблюдался рост температуры стеклования [17]. Это объясняется взаимодействием полимера с наночастицами, что приводит к замедлению динамики цепей и, соответственно, замедлению релаксации [18]. Этот эффект подавляется в случае полимеров с большой молекулярной массой [19]. Также он

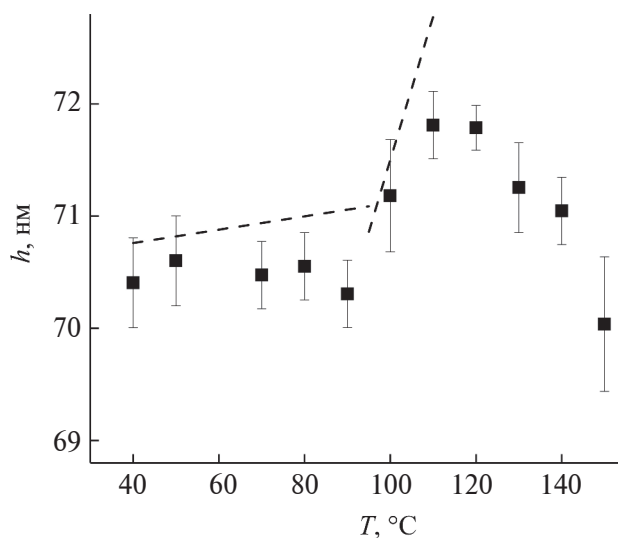


Рис. 4. Температурная зависимость толщины тонкой пленки нанокompозита ПС/ C_{70} (содержание фуллерена 1 мас. %), полученная на основе данных нейтронной рефлектометрии зеркального отражения. Штриховые линии — соответствующие температурные зависимости коэффициентов объемного расширения полистирола до и после перехода стеклования [14, 15].

сильно зависит от вида диспергирования наночастиц. Согласно приведенным результатам переход к нанослоям также является фактором, который понижает температуру стеклования нанокompозита.

Для новой системы с менее симметричным фуллереном C_{70} на первом этапе температурных исследований тонких пленок использовали протонированный полистирол (система ПС/ C_{70}). Это обеспечивает хороший контраст плотностей длин рассеяния между наночастицами и полимерной матрицей, однако значительно растет некогерентный фон. В случае этих систем аппроксимация кривых отражения (рис. 3) в рамках модели однородного слоя во всем интервале q_z не описывает экспериментальные данные — требуется последовательное увеличение числа слоев (до трех) в модели тонкой пленки, что улучшает качество подгонки. Это свидетельствует о неоднородном распределении фуллерена по глубине пленки. В целом получено, что плотность длины рассеяния верхней части пленки в среднем на ~ 20 – 30% выше, чем нижней. Отметим, что в предыдущих экспериментах по рентгеновской рефлектометрии плотный слой наночастиц рассматривали в рамках двухслойных моделей [9, 10] с учетом оксидного слоя. На рис. 4 представлена зависимость толщины пленки

от температуры, которая в отличие от пленок дПС/С₆₀ существенно отклоняется от линейной при $T > 120^{\circ}\text{C}$ (выше T_g на $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$). В частности, наблюдается уменьшение толщины пленки, что свидетельствует о ее частичной структурной деградации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из данных нейтронной рефлектометрии зеркального отражения от тонких композитных пленок полистирол–фуллерен при низком (до 1 мас. %) содержании фуллерена, вид фуллерена (С₆₀ или С₇₀) существенным образом влияет на температурную зависимость толщины пленки в окрестности температуры стеклования полимерной матрицы (100°C). В случае пленок с фуллереном С₆₀ зависимость имеет стандартный вид, что позволяет оценить температуру стеклования композита, которая понижается по сравнению с чистым полимером в объеме. В случае пленок с фуллереном С₇₀ отклонение от стандартного поведения при высоких температурах указывает на частичную деградацию пленки. Таким образом, симметрия взаимодействия нанопримесей в композите (этим принципиально различаются два вида фуллерена — С₆₀ или С₇₀) является существенным фактором, определяющим его температурную устойчивость.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anandhan S., Bandyopadhyay S. // *Nanocomposites Polymers with Analytical Methods* / Ed. Cuppoletti J. Rijeka: IntechOpen, 2011. P. 3. <https://doi.org/10.5772/17039>
2. Barnes K.A., Karim A., Douglas J.F., Nakatani A.I., Gruell H., Amis E.J. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 4177. <https://doi.org/10.1021/ma990614s>
3. Wang C., Guo Z.X., Fu S., Wu W., Zhu D. // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1079.
4. Russell T.P., Chai Y. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 4597. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.08.001>
5. Krishnan R.S., Mackay M.E., Duxbury P.M., Hawker C.J., Asokan S., Wong M.S., Goyette R., Thiyagarajan P. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2007. V. 19. P. 356003. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/35/356003>
6. Mackay M.E., Tuteja A., Duxbury P.M., Hawker C.J., Van Horn B., Guan Z., Chen G., Krishnan R.S. // *Science*. 2006. V. 311. P. 1740. <https://doi.org/10.1126/science.1122225>
7. Holmes M.A., Mackay M.E., Giunta R.K. // *J. Nanoparticle Res.* 2007. V. 9. P. 753. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9118-1>
8. Karpets M.L., Tropin T.V., Bulavin L.A., Schmelzer J.W.P. // *Nucl. Phys. At. En.* 2018. V. 19. P. 376.
9. Tropin T.V., Karpets M.L., Kosiachkin Y., Aksenov V.L. // *J. Surf. Invest.: X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* 2021. V. 15. P. 768. <https://doi.org/10.1134/S1027451021040224>
10. Tropin T.V., Karpets M.L., Kosiachkin Y. et al. // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*. 2021. V. 29. P. 819. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1901276>
11. Yaklin M.A., Duxbury P.M., Mackay M.E. // *Soft Matter*. 2008. V. 4. P. 2441. <https://doi.org/10.1039/B807565D>
12. Авдеев М.В., Боднарчук В.И., Петренко В.И., Гапон И.В., Томчук А.В., Нагорный А.В., Ульянов В.А., Булавин Л.А., Аксенов В.Л. // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. С. 1014. <https://doi.org/10.7868/S0023476117060029>
13. Nelson A. // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. P. 273. <https://doi.org/10.1107/S0021889806005073>
14. Kim J.H., Jang K.L., Ahn K., Yoon T., Lee T.-I., Kim T.-S. // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43592-x>
15. Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A. // *Europhys. Lett.* 1994. V. 27. P. 59. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/27/1/011>
16. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Stevens J.R., Dutcher J.R. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 2002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.2002>
17. Sanz A., Wong H.C., Nedoma J.A., Douglas J.F., Cabral J.T. // *Polymer*. 2015. V. 68. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.001>
18. Kropka J.M., Sakal V.G., Green P.F. // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 1061. <https://doi.org/10.1021/nl072980s>
19. Wong H.C., Cabral J.T. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010. V. 247. P. 12046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/247/1/012046>

Temperature Dependence of Structural Parameters of Thin Films of Polystyrene—Fullerene C₆₀/C₇₀ Nanocomposite According to Neutron Reflectometry Data

T. V. Tropin¹, M. V. Avdeev^{1, *}, V. L. Aksenov¹

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

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

The temperature dependences of the structural parameters of thin films of polystyrene—fullerene C₆₀/C₇₀ nanocomposites with a low content of nanoparticles in the vicinity of the glass transition temperature of the polymer matrix were studied by specular neutron reflectometry in the range 15–150°C. The obtained temperature dependences of film thickness were used to estimate the glass transition temperature of film composites. In the case of films with C₆₀ fullerene, the dependence had a standard form. The glass transition temperature of the composite film was found to decrease compared to the known value for the pure bulk polymer. In the case of films with C₇₀ fullerene, upon transition to high temperatures, a non-monotonic dependence of the film thickness was observed, which hindered the application of the general approach.

Keywords: thin films, nanocomposites, glass transition of polymers, neutron reflectometry.

УДК 621.793

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ РЕАКЦИОННЫМ АНОДНЫМ ИСПАРЕНИЕМ Al и Mg

© 2024 г. Н. В. Гаврилов^{a, b, *}, Д. Р. Емлин^{a, **},
А. И. Медведев^b, П. А. Скорынина^c

^aИнститут электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, 620016 Россия

^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

^cИнститут машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН, Екатеринбург, 620049 Россия

*e-mail: gavrilov@iep.uran.ru

**e-mail: erd@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 23.02.2024 г.

Принята к публикации 23.02.2024 г.

Исследованы структура и свойства пленок алюмомагниевого шпинели, полученных реактивным анодным испарением Al и Mg из отдельных тиглей в дуге низкого давления (Ar/O₂ смесь при 0.7–1.2 Па) и осаждением паров на подложку при 400–600°C. Ток разряда с полым самонакаливаемым катодом распределялся между анодом (10–30 А) и тиглями с Mg (0.8–1.6 А) и Al (4–16 А), что обеспечивало независимое изменение скорости осаждения пленок, плотности плазмы, парциальных давлений паров металлов и концентраций элементов в пленках. Снижение скорости окисления Mg и стабилизация процесса испарения достигнуты повышением плотности мощности электронного потока на поверхности Mg внутри тигля и переходом из режима сублимации в режим испарения из жидкого состояния путем уменьшения апертуры тигля из Mg. Высокая плотность потока паров Mg в малой апертуре препятствует поступлению кислорода внутрь тигля. Температура кристаллизации шпинели в условиях бомбардировки растущей пленки ионами с энергией 25–100 эВ при плотности тока 2 мА/см² составила ~400°C. Пленки охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и микротвердометрии. Пленки кубической шпинели имели сильную текстуру (100) и уровень искажений кристаллической решетки ~1%. Скорость осаждения пленок нестехиометрической шпинели с регулируемым в пределах 1.2–2.4 относительным содержанием атомов Al и Mg составляла 1–3 мкм/ч.

Ключевые слова: анодное испарение, ионная бомбардировка, ионное сопровождение, алюмомагниевого шпинель, самонакаливаемый катод, тонкие пленки.

DOI:10.31857/S1028096024070022, EDN: EVQHER

ВВЕДЕНИЕ

Метод получения оксидных пленок реакционным анодным испарением металлов в разряде с самонакаливаемым полым катодом и конденсацией паров в условиях интенсивного ионного сопровождения обеспечивает как более высокую скорость осаждения пленок по сравнению с широко распространенным методом магнетронного распыления, так и снижение температуры кристаллизации пленок [1]. Этим методом ранее были получены пленки α-оксида алюминия при температуре 550°C со скоростью до 3 мкм/ч [2].

Использование такого подхода для получения пленок алюмомагниевого шпинели MgAl₂O₄ (АМШ) представляет несомненный интерес, поскольку сочетание превосходных химических, термических, диэлектрических, механических и оптических свойств материала открывает перспективы широкого применения пленок АМШ в качестве защитных, термобарьерных и буферных слоев [3].

В настоящее время пленки АМШ получают преимущественно методами химического парового осаждения [4]. Осаждением металлор-

ганических соединений из газообразной фазы в плазме высокочастотного разряда были получены эпитаксиальные кристаллические пленки MgAl_2O_4 толщиной 3 мкм при 700°C [5]. Методом атомно-слоевого осаждения при температуре 100–400°C были получены аморфные пленки, отжиг которых при 800°C обеспечил их кристаллизацию [6]. В качестве примера применения метода физического осаждения можно отметить получение с высокой скоростью (2 нм/с) пленок АМШ вакуумным термическим испарением порошка MgAl_2O_4 [7]. Особенностью метода была кристаллизация пленок при температуре 300°C с формированием ромбической структуры.

Идея низкотемпературного синтеза пленок АМШ реакционным испарением Al и Mg привлекает кажущейся простотой технической реализации, однако работы с использованием такого подхода авторам неизвестны. Наиболее исследован механизм синтеза шпинели твердофазной реакцией оксидов алюминия и магния. Однако значительные различия в структуре оксидов и шпинели, а также необходимость разрыва имеющихся химических связей и создания новых связей обуславливают высокую (1100–1600°C) температуру кристаллизации шпинели [4]. Синтез порошка MgAl_2O_4 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием в качестве исходного материала неокисленных металлов в виде сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ исследован в [8]. Показано, что механизм синтеза MgAl_2O_4 путем окисления сплава Mg–Al также представляет собой реакцию между MgO и Al_2O_3 . На ранней стадии синтеза при температуре ~800°C на поверхности частиц сплава образуется слой, состоящий в основном из MgO и Al, который препятствует дальнейшему окислению сплава. С ростом температуры в объеме частиц сплав разлагается с образованием жидких Mg и Al. Повышение давления паров Mg приводит к разрыву оболочки и окислению металлов. Реакционный слой продолжает расти до тех пор, пока сплав Mg–Al не будет полностью преобразован в MgAl_2O_4 при температуре ~1100°C.

В экспериментах с реакционным распылением Al и Mg металлических мишеней в дуальном магнетроне пленки АМШ не были получены [9]. При распылении в среде Ar/O_2 чистого Mg формировались тонкие пленки MgO с кубической структурой, добавление Al приводило к изменению параметров решетки MgO, при соотношении $\text{Mg}:\text{Al} < 0.6$ с ростом содержания Al снижалась степень кристалличности пленки, а при $\text{Mg}:\text{Al} \sim 0.25$ происходил переход пленки в аморфное состояние. Вероятно, температура подложки была

недостаточна для преодоления активационного барьера реакции образования шпинели.

Метод реакционного анодного испарения [1] обеспечивает передачу дополнительной энергии атомам на поверхности покрытия посредством интенсивного ионного воздействия. Трудность применения этого метода для получения пленок АМШ испарением Al и Mg заключается в том, что, несмотря на близкие значения температуры плавления Al (660.4°C) и Mg (650°C), давление их насыщенных паров при одинаковых температурах различается на несколько порядков величины [10]. Поэтому, чтобы получить одинаковые значения парциального давления паров этих металлов ~10 Па, нужно нагреть Mg до температуры порядка 500°C, тогда как для Al требуется температура ~1350°C. Как следствие, для осаждения пленки АМШ с близким к стехиометрическому составу со скоростями 1–10 мкм/ч необходимо обеспечить стабильное испарение металлов, находящихся в различных фазовых состояниях: испарением из расплава алюминия и возгонкой магния.

Однако при испарении металлов в кислородсодержащей среде оксиды формируются не только на подложке, поверхность испаряемого материала также подвергается окислению, что снижает скорость испарения материала. Если при испарении Al из жидкой фазы влияние окисления не столь критично, что может быть обусловлено несплошностью окисной пленки на поверхности расплава, то при испарении Mg из твердого состояния возможно образование сплошной пленки оксида, скорость испарения которого значительно ниже скорости возгонки металла. Процессы окисления/распыления поверхности мишеней при реактивном магнетронном распылении металлов детально исследованы [11], однако применительно к реактивному испарению металлов из твердого состояния подобных исследований не проводили.

Целью настоящей работы являлось определение условий стабильного анодного испарения Al и Mg в кислородсодержащей среде и конденсации паров с интенсивным ионным сопровождением, при которых обеспечивается высокоскоростное осаждение пленок АМШ, а также изучение структуры и свойств пленок шпинели различного состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Устройство для нанесения пленок АМШ схематично показано на рис. 1. Ток разряда с самонакаливаемым катодом / замыкается на три электрода, имеющих анодный потенциал, которыми

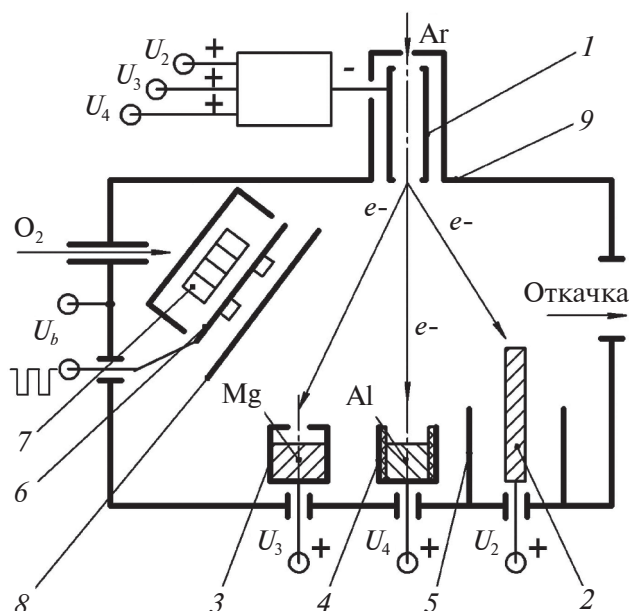


Рис. 1. Схема устройства для осаждения покрытий: 1 — самонакаливаемый катод из TiN; 2 — графитовый стержневой анод; 3, 4 — графитовые тигли с Mg и Al соответственно; 5 — экран; 6 — держатель образцов; 7 — нагреватель; 8 — заслонка; 9 — вакуумная камера.

являются графитовый стержневой анод 2, и два графитовых тигля 3 (Mg-тигель) и 4 (Al-тигель), в которые помещают навески из Mg и Al соответственно. Экран 5 препятствует образованию непроводящей пленки на поверхности анода.

Схема электрического питания обеспечивает раздельную регулировку тока в цепях анодных электродов, что позволяет управлять плотностью плазмы в разрядном промежутке и регулировать температуру тиглей и давление паров металлов. В процессе осаждения пленок разряд горит в парогазовой среде, состоящей из смеси паров металлов и газов (Ar , O_2), при давлении 0.7–1.2 Па. Аргон (0.1 л/мин) подавали через катодную полость, кислород (0.07 л/мин.) подавали в камеру. Такая схема газового питания обеспечивала стабильное горение разряда и приемлемый ресурс катода, изготовленного из TiN [12]. В тигли емкостью 1.2 см³ загружали гранулы Al и Mg. Пленки наносили на подложки из монокристаллического кремния, кварца, молибдена и нержавеющей стали, устанавливаемые на держателе 6, к которому прикладывали отрицательное напряжение смещения U_b (50 кГц, 10 мкс). С тыльной стороны держателя был установлен радиационный нагреватель 7. Расстояние между осями тиглей составляло 50 мм, подложка была установлена на расстоянии 120 мм от тиглей.

После установки подложек на держатель образцов камеру откачивали турбомолекулярным насосом до давления 10^{-3} Па. Затем подавали Ar, зажигали импульсный разряд (20 А, 12 мкс, 40 кГц) между катодом 1 и анодом 2, на держателе образцов подавали напряжение смещения U_b . По мере снижения частоты дугообразования U_b повышали от –50 до –400 В, затем в течение 10–15 мин проводили очистку подложек ионным распылением при плотности тока $j_b = 2\text{--}3$ мА/см²; температура подложек достигала $\sim 500^\circ\text{C}$. Затем задавали значения тока в цепях тиглей 3, 4, после нагрева которых до рабочих температур в камеру подавали кислород, открывали заслонку 6 и проводили нанесение пленок. В процессе осаждения пленок температуру держателя регулировали с помощью радиационного нагревателя 7.

Токи нагрева и, соответственно, рабочую температуру тиглей определяли в предварительных экспериментах по раздельному формированию оксидных пленок MgO и Al_2O_3 со скоростями, обеспечивающими синтез стехиометрической АМШ при совместном испарении. Для контроля скорости испарения металлов *in situ* измеряли интенсивности линий возбужденных атомов Al (394.4 нм [13]) и Mg (517.3 нм [14]) в спектре излучения плазмы спектрометром Ocean Optics HR2000. Вид спектра показан на рис. 2.

В предварительных экспериментах выявили особенности испарения Mg, характер которого зависел от вида засыпки и размера апертуры тигля. Испарение порошка магния (МГС-99) из открытого тигля диаметром 10 мм характеризовалось значительной нестабильностью. При использовании кубических гранул магния (МГ-90)

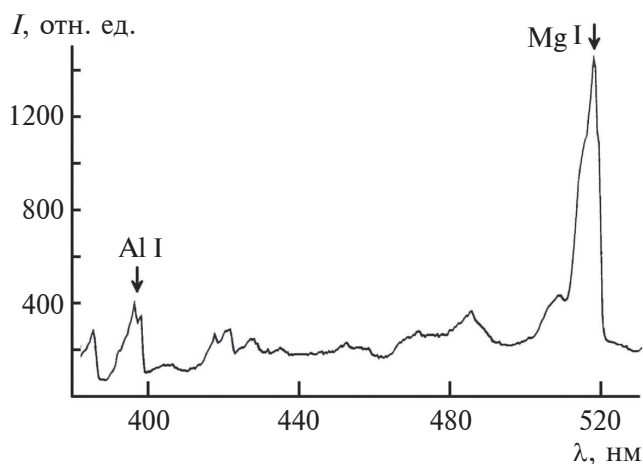


Рис. 2. Спектр оптического излучения плазмы разряда при токе на аноде 35 А, на тиглях Mg — 0.5 А и Al — 7 А; давлении газовой смеси $\text{Ar}:\text{O}_2 = 1.2$ Па и парциальном давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 0.4$ Па.

с размером 8–10 мм испарение Mg из открытого тигля было более стабильным, а после завершения цикла нанесения пленки в тигле сохранялись частично разрушенные тонкие стенки из оксида магния, сохранившие форму куба (рис. 3а). Видно, что разряд локализовался на отдельном участке поверхности гранулы, остальная поверхность окислялась. Однако при уменьшении тока в цепи тигля Mg для обеспечения требуемого соотношения плотностей потоков пара Al и Mg на поверхности подложек, нестабильность процесса испарения Mg возрастала. Согласование величин потоков паров Al и Mg и стабильное испарение Mg были получены в результате уменьшения диаметра выходной апертуры тигля Mg с 10 мм до 2–3 мм и повышения тока до значений, обеспечивающих требуемую величину парового потока Mg, испаряющегося с открытой поверхности Mg гранулы (рис. 3б).

Основной проблемой при испарении Al из графитового тигля является взаимодействие Al с C при температурах свыше 1200°C с образованием карбида алюминия [15], который, в отличие от графита, смачивается алюминием. Это приводит к выходу пленки жидкого Al на внешнюю поверхность тигля и изменению потока паров алюминия. Процесс испарения Al был стабилизирован установкой керамической трубки, закрывающей внутренние стенки тигля.

Фазовый состав полученных пленок исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 DISCOVER в медном излучении ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$, $\lambda = 0.1542$ нм) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработку выполняли с использованием программы TOPAS v.3 [16]. Для получения изображений поверхности и поперечного сечения пленок использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) EVO LS 10 Carl Zeiss NTS. Элементный состав пленок определяли с использованием растрового электронного микроскопа с вольфрамовым катодом Tescan VEGA II XMU и рентгеновского энергодисперсионного анализатора химических элементов INCA ENERGY 450. Толщину пленок оценивали по изменению массы образцов, более точные измерения проводили методом шарового истирания на приборе Calotest. Микротвердость образцов измеряли на динамическом микротвердометре Shimadzu DUN-211s в режиме циклической нагрузки-разгрузки 10–50 мН с использованием индентора Берковича. Средние значения микротвердости H_v определяли по результатам четырех измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки, осажденные при низких температурах (270°C), содержали одну кристаллическую фазу (MgO). Фаза АМШ формировалась при темпе-

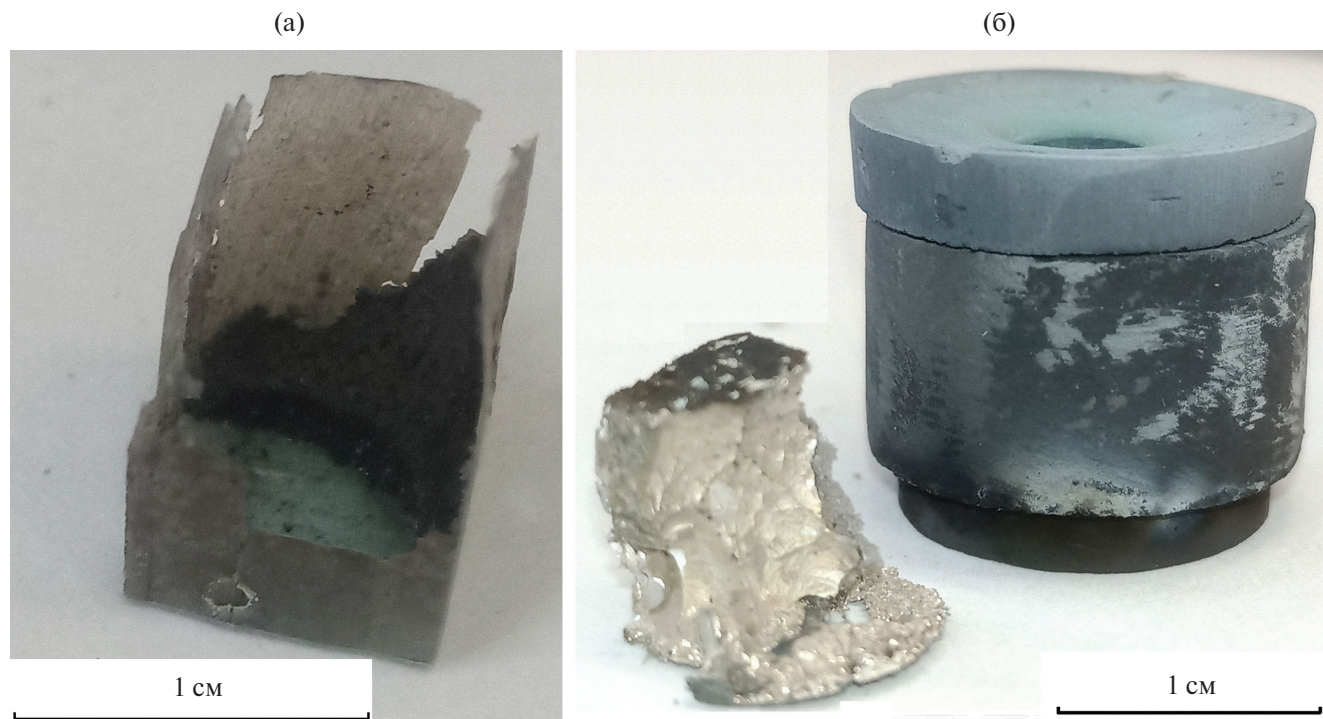


Рис. 3. Каркас из оксида магния, образующийся после испарения в открытом тигле в Ar/O_2 среде кубической гранулы Mg (а), и остаток гранулы Mg после испарения в закрытом тигле с апертурой диаметром 2.3–3.5 мм (б).

ратурах свыше 400°C только в условиях ионного сопровождения (1–2 мА/см², 25–100 эВ). При отключении разряда на анод и, как следствие, резком снижении плотности ионного тока даже при повышении температуры до 600°C формировались аморфные пленки.

РФА показал, что при значительном избытке Mg (соотношении Mg:Al ≥ 1) формируются двухфазные пленки, которые содержат, наряду с АМШ, кристаллическую фазу MgO (рис. 4). Фаза АМШ в пленке с составом Mg:Al:O = 33.7:16.7:49.6 (здесь и далее содержание указано в ат. %) имела кубическую структуру с постоянной кристаллической решетки $a = 8.13$ Å. Положения пиков АМШ на дифрактограмме смещены относительно табличных значений в направлении меньших углов отражения. Средний размер кристаллитов АМШ составлял 7 нм. Фаза MgO имела преимущественную ориентацию (200). Средний размер кристаллитов кубической фазы MgO составлял 13 нм, постоянная решетки $a = 4.229$ Å.

При избытке алюминия (Al:Mg = 2–5) формировались однофазные пленки со структурой кубической шпинели. Постоянная решетки пленки состава Mg:Al:O = 8.5:38.5:53.0, показанной на рис. 5, составляла $a = 8.125$ Å, средний размер кристаллитов 7 нм. Скорость осаждения пленки составляла 1.5–2 мкм/ч, толщина пленки — ~1.5 мкм.

Для пленок, полученных при больших значениях напряжения смещения (от –50 до –100 В), часто наблюдали отслоения от подложки, поэто-

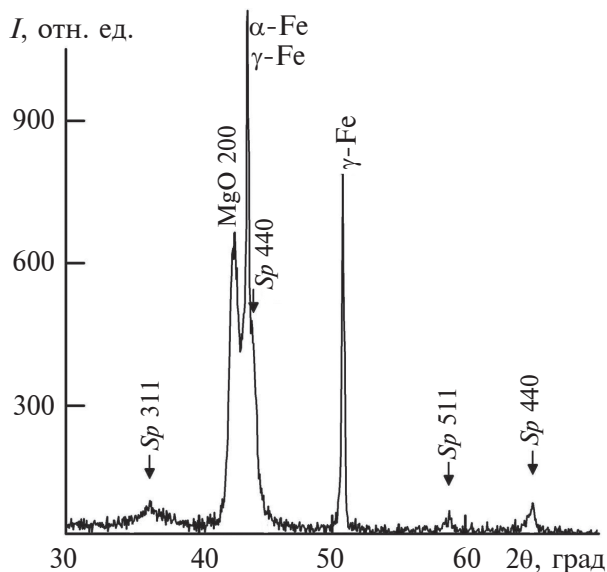


Рис. 4. Дифрактограмма пленки, содержащей АМШ (Sp) и оксид магния (MgO), на подложке из стали 12Х18Н10Т (α-Fe, γ-Fe). Параметры процесса осаждения: $j_b = 3$ мА/см², $eU_b = 100$ эВ, $T \sim 400^\circ\text{C}$. $P = 1.2$ Па, $P_{O_2} = 0.15$ Па.

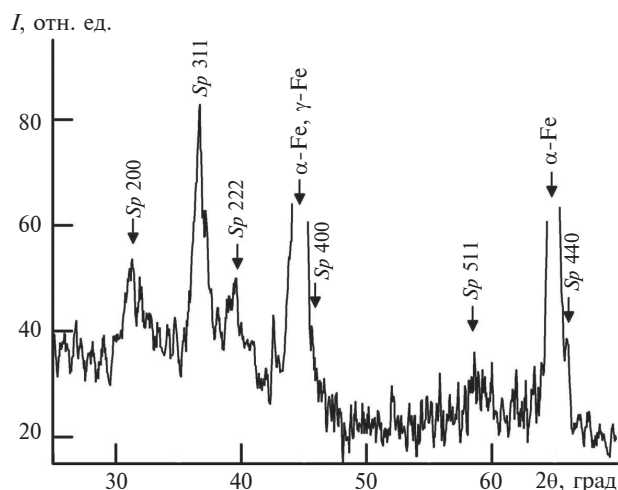


Рис. 5. Дифрактограмма пленки АМШ с избытком Al на подложке из стали 12Х18Н10Т. Параметры процесса осаждения: $j_b = 2.5$ мА/см², $eU_b = 100$ эВ, $T = 380^\circ\text{C}$. $P = 1.2$ Па, $P_{O_2} = 0.2$ Па.

му пленки однофазной АМШ, предназначенные для более детальных исследований, наносили при низком напряжении смещения (–25 В) и минимальной температуре 400°C на подложки из монокристаллического кремния Si(400). Все пленки АМШ, полученные в таком режиме в диапазоне изменения соотношения Al:Mg = 1.2–2.4, обладали выраженной текстурой. Дифрактограммы пленок содержат доминирующий пик кубической АМШ 400 и слабый рефлекс 800. По мере увеличения отношения Al:Mg пик 400 смещается в направлении больших углов отражения (рис. 6а). Относительное содержание Al и Mg в пленках, размер области когерентного рассеяния, уровень искажений кристаллической решетки $\Delta d/d$ и микротвердость пленок приведены в табл. 1. Полученные результаты свидетельствуют о формировании сильно текстурированных поликристаллических пленок АМШ с высокой степенью разориентации кристаллической решетки. Отметим, что возникновение сильной текстуры пленок в условиях низкотемпературной кристаллизации под действием низкоэнергетической ионной бомбардировки мы наблюдали ранее при синтезе пленок α-оксида алюминия [6].

Величина микротвердости пленок H_v возрастает по мере приближения отношения Al:Mg к стехиометрическому значению, затем H_v быстро убывает. Для пленок с повышенным содержанием алюминия Al:Mg = 3–5 величина H_v составляет ~9–10 ГПа.

Режимы осаждения пленок приведены в табл. 2. В режиме скользящего падения пучка,

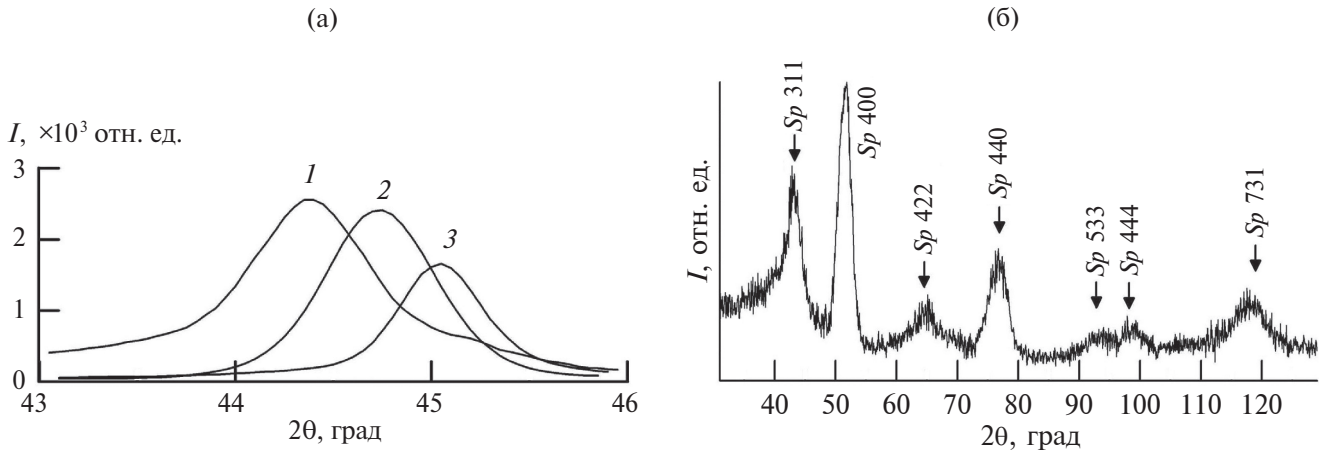


Рис. 6. Рентгеновские диффрактограммы пленок АМО на подложке из Si: а — полученные в режиме θ – 2θ сканирования с использованием излучения $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ ($\lambda = 0.1542$ нм) рефлексy 400 от образцов с различным элементарным составом Al:Mg = 1.2 (1), 1.8 (2), 2.4 (3); б — диффрактограмма образца 2, полученная в режиме скользящего падения пучка под углом 5° к поверхности с использованием излучения CoK_α ($\lambda = 0.179$ нм).

Таблица 1. Характеристики пленок АМО

№ образца	Al:Mg	Постоянная кристаллической решетки a , Å	Область когерентного рассеяния, нм	Величина искажений решетки $\Delta d/d$, %	Микротвердость H_v , ГПа
1	1.2	8.16	10.3	—	22.0
2	1.8	8.100	47.0	1.2	24.0
3	2.4	8.049	26.0	0.4	23.0

Таблица 2. Параметры режимов осаждения пленок АМО: температура образца T , напряжение смещения на держателе образцов U_b , плотность тока на образцах j_b , токи в цепи тиглей из Al и Mg (I_{Al} и I_{Mg} соответственно), ток на стержневом аноде $I_{\text{анод}}$, скорость осаждения q , полное P и парциальное давления кислорода P_{O_2}

№ образца	T , °C	U_b , В	j_b , мА/см ²	I_{Al} , А	I_{Mg} , А	$I_{\text{анод}}$, А	q , мкм/ч	P/P_{O_2} , Па
1	400	–25	1	4	0.5	41	2	1.6/0.3
2	400	–25	0.7	5	0.8	37	3	1.6/0.3
3	400	–25	0.7	7	0.5	37	3.3	1.6/0.3

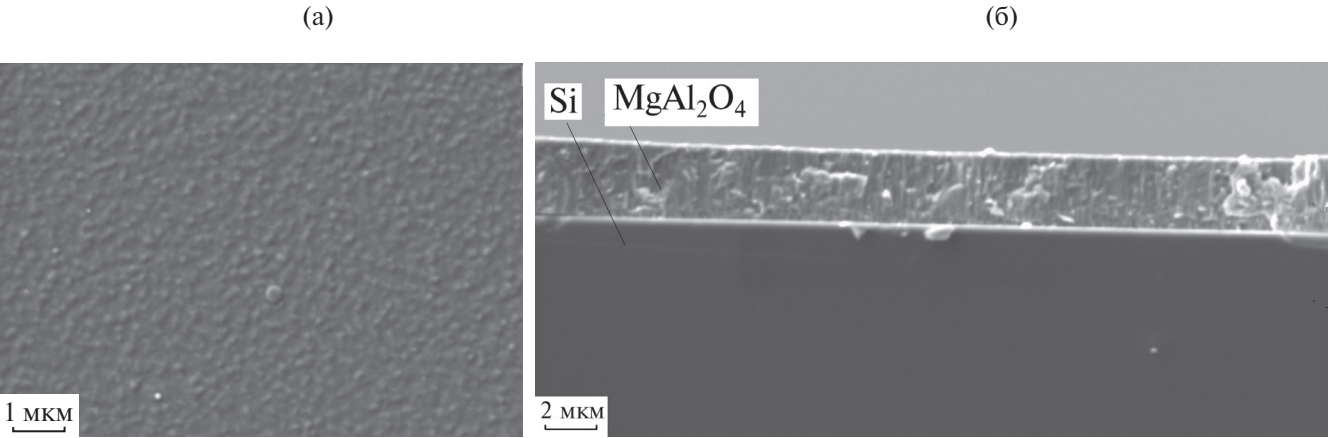


Рис. 7. Изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) тонкой пленки АМО. Параметры процесса осаждения: $T = 400^\circ\text{C}$, $eU = 25$ эВ, $j_b \sim 0.7$ мА/см², $P = 1.2$ Па, $P_{\text{O}_2} = 0.58$ Па. Элементарный состав O:Mg:Al = 51.2:18.9:30.25 (в ат. %).

под углом 5° к поверхности образца, на дифрактометре Pananalitical Empyrean с использованием излучения CoK_α ($\lambda = 0.179$ нм) в геометрии параллельного пучка для образца 2 (табл. 2) были обнаружены многочисленные сигналы от поликристаллической шпинели (рис. 6б).

На рис. 7 показаны изображения поверхности пленки АМШ (образец 2) и ее поперечного сечения, полученного методом скола. Пленка имеет плотную столбчатую структуру. Присутствия углерода в пленке не зафиксировано.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конфигурация остатка гранулы Mg в тигле после осаждения пленки (рис. 3а) позволяет заключить, что при реактивном анодном испарении Mg формируются отдельные зоны окисления и испарения металла. Поскольку окисление поверхности затрудняет протекание тока, разряд локализуется на ограниченном участке, обеспечивая рост удельной мощности нагрева и плотности потока паров. Плотный паровой поток затрудняет поступление частиц кислорода на этот участок поверхности металла, тогда как остальная поверхность магния подвергается окислению.

Для изучения характера горения разряда на тигель с малой апертурой был проведен эксперимент, в котором измеряли распределение токов в цепях тигля и электрически изолированной от него навески Mg, помещенной внутрь тигля. В процессе разогрева тигля в среде Ar от комнатной температуры до рабочей (500°C) ток разряда замыкался на внешнюю боковую поверхность тигля. После разогрева тигля и подачи в камеру O_2 разряд начинал переключаться в цепь навески и через 10–15 мин практически весь ток разряда замыкался через апертуру на навеску Mg. Причиной переключения тока является осаждение на внешнюю поверхность тигля непроводящей оксидной пленки. Устойчивое токопрохождение через малое отверстие обеспечено плотным встречным потоком паров металла, который также эффективно препятствует проникновению O_2 в полость тигля, давая стабильное испарение Mg. Сжатие разряда в отверстии и рост плотности мощности нагрева приводит к локальному расплавлению навески и обеспечивает стабильное испарение с поверхности расплава.

Температура кристаллизации АМШ зависит от метода получения. При синтезе АМШ реакцией в твердой фазе с использованием порошков MgO и Al_2O_3 эта температура составляет $1100\text{--}1600^\circ\text{C}$ в зависимости от исходных компонентов [4]. Снижение температуры кристаллизации АМШ

обеспечивает механохимический синтез, который представляет собой гетерогенную твердофазную реакцию, в которой измельчение и перемешивание компонентов, создание контактов между частицами, массоперенос в зонах контакта, а также формирование фазы продуктов осуществляются в процессе механической обработки смеси реагентов. Механохимический синтез MgAl_2O_4 из смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ в течение 160 ч привел к 99% трансформации смеси в АМШ при комнатной температуре [17]. Таким образом, в процессе механохимического синтеза твердофазная реакция активируется не тепловой, а механической энергией.

По аналогии с механоактивацией можно предположить, что при синтезе пленок АМШ реакционным термическим испарением Al и Mg уменьшение размера взаимодействующих частиц до атомарного и повышение интенсивности диффузионных процессов ионной бомбардировкой должны способствовать кристаллизации АМШ при низких температурах. При обсуждении результатов осаждения пленок Al–Mg–O методом магнетронного распыления Al и Mg [18], авторы отметили, что термическая диффузия не играет существенной роли в росте пленки, если температура подложки мала по сравнению с энергетическим барьером активации поверхностной диффузии. Так, энергетические барьеры для диффузии Mg и O на поверхности $\text{MgO}(100)$ по расчетам [19] составляют 0.33 эВ и 0.43 эВ соответственно, что существенно выше тепловой энергии 0.043 эВ, отвечающей температуре подложки (500 К) в эксперименте. Влияние распыленных частиц с энергией 1–10 эВ оказалось недостаточным для кристаллизации шпинели в экспериментах с магнетронным распылением мишеней из Mg и Al [20]. В настоящей работе кристаллизацию кубической АМШ наблюдали в режимах осаждения пленок с интенсивным ионным сопровождением (1 мА/см^2 , 25 эВ) при температурах 400°C . При повышении температуры до 600°C фаза АМШ в отсутствие ионного сопровождения процесса осаждения не возникала.

В объемных материалах кристаллическая структура АМШ сохраняется при изменении молярного соотношения $n\text{Al}_2\text{O}_3\text{:MgO}$ в пределах $n = 0.6\text{--}7.0$ [21]. Нестехиометричность шпинели может приводить к значительному изменению вида дифрактограмм. Эффект смещения линий в направлении больших углов отражения при увеличении содержания алюминия наблюдали на дифрактограммах порошков шпинели Mg–Al, полученной методом высокотемпературной твердофазной реакции с использованием в ка-

честве исходных реагентов $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [21]. Объяснение в работе [21] основано на том, что избыточные ионы Al замещают ионы Mg в тетраэдрических позициях, что вызывает уменьшение постоянной решетки а с ростом n вследствие меньшего диаметра Al^{3+} по сравнению с Mg^{2+} . В работе [22], посвященной синтезу шпинели в термической плазме с использованием смеси MgCO_3 и Al_2O_3 , наблюдали изменение формы пика 311 на дифрактограмме и ее смещение в направлении меньших углов отражения на 0.34° при увеличении содержания Al_2O_3 в исходной смеси. На дифрактограмме алюмомагнезиальной керамики MgAl_2O_4 , синтезированной расплавлением смеси MgCO_3 и $\text{AlO}(\text{OH})$ в среде термической плазмы, было обнаружено расщепление рефлекса 220 [23], которое авторы объяснили нестехиометричностью шпинели и нахождением части атомов в междоузлиях кристаллической решетки.

Основной особенностью дифрактограмм пленок в настоящей работе при изменении отношения Al:Mg в широком диапазоне значений ($\text{Al:Mg} = 1.2\text{--}2.4$), является сильная текстура пленок (400). Пленки имеют высокую степень разупорядоченности кристаллической решетки, их максимальная микротвердость значительно превышает значение для объемных образцов.

Как следует из [24], нестехиометрический состав шпинели приводит к возникновению кластеров, образованных дефектами взаимного замещения, которые обеспечивают аккомодацию нестехиометрического состава АМШ и точечных дефектов кристаллической решетки, которые сохраняют общую нейтральность заряда. Избыточное содержание Al характеризуется повышенной концентрацией катионно-вакансионных дефектов, а избыток Mg приводит к повышенной концентрации кластеров дефектов, включающих либо атом магния в междоузлии, либо вакансию в позиции кислорода. Таким образом, нестехиометрический состав шпинели обуславливает определенную степень дефектности кристаллической решетки и, соответственно, искажение дифрактограмм. Поскольку в исследованных нами пленках АМШ значительный уровень искажений решетки и повышенная микротвердость характерны для пленки с близким к стехиометрическому составом, можно заключить, что дефектность пленок обусловлена, главным образом, ионной бомбардировкой в процессе осаждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическим анодным испарением Al и Mg из отдельных тиглей в смеси Ar–O₂ при низком давлении

(~1 Па), при температурах 400–600°C в условиях интенсивного ионного сопровождения (25–100 эВ, 1–2 мА/см²) получены пленки алюмомагниевого шпинели с кубической структурой в диапазоне изменения отношения Al:Mg = 1–4. Скорость осаждения пленок составляла 1.5–3 мкм/ч.

Стабильное и равномерное анодное испарение магния в дуговом разряде достигается уменьшением выходной апертуры тигля из Mg. Контракция разряда приводит к возникновению зоны расплава на поверхности Mg и повышению плотности паров металла, что затрудняет доступ атомов кислорода к поверхности.

Пленки, полученные испарением Al и Mg при температуре 270°C, содержат кубическую фазу MgO и аморфный оксид алюминия. При температуре выше 400°C и избыточном содержании магния Al:Mg ~ 1 наблюдается возникновение двухфазных систем, которые содержат кубическую фазу MgO и кубическую АМШ. Пленки с избыточным содержанием Al ($\text{Al:Mg} \sim 2\text{--}4$), полученные при температуре свыше 400°C, имеют кубическую структуру шпинели.

Пленки АМШ состава Al:Mg ~ 1.2–2.4, полученные при температуре 400°C и энергии ионов 25 эВ, являются сильно текстурированными, с выраженной ориентацией кристаллитов параллельно (400), и имеют высокую степень дефектности кристаллической решетки.

Микротвердость пленок АМШ возрастает с увеличением отношения Al:Mg и достигает 24 ГПа при близком к стехиометрическому составу пленок. При больших значениях Al:Mg = 3–5 величина микротвердости не превышает 10 ГПа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Программа развития Уральского федерального университета “Приоритет-2030”, проект 4.38). Исследования элементного состава и электронная микроскопия пленок выполнены на оборудовании: ЦКП “Пластометрия” ИМАШ УрО РАН и УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Рентгеноструктурный анализ частично выполнен на оборудовании ЦКП “ГЕО-АНАЛИТИК” ИГГ УрО РАН».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Емлин Д.Р., Третников П.В., Чукин А.В. // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 6. С. 867.
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2019.06.47632.214-18>
2. Каменецких А.С., Гаврилов Н.В., Третников П.В., Чукин А.В., Меньшаков А.И., Чолах С.О. // Известия Вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 10. С. 144.
<https://www.doi.org/10.17223/00213411/63/10/144>
3. Ahmad S.M., Hussain T., Ahmad R., Siddiqui J., Ali D. // Mater. Res. Express. 2018. № 5. P. 016415.
<https://www.doi.org/10.1088/2053-1591/aaa828>
4. Ganesh I. // Int. Mater. Rev. 2013. V. 58. № 2. P. 63.
<https://www.doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>
5. Zhang J., Stauff G.T., Gardiner R., Buskirk P.V., Steinbeck J. // J. Mater. Res. 1994. V. 9. № 6. P. 1333.
<https://www.doi.org/10.1557/JMR.1994.1333>
6. Putkonen M., Nieminen M., Niinisto L. // Thin Solid Films. 2004. V. 466. P. 103.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.078>
7. Станчик А.В., Гременок В.Ф., Труханова Е.Л., Хорошко В.В., Сулейманов С.Х., Дыскин В.Г., Джанклич М.У., Кулагина Н.А., Амиров Ш.Е. // Computational Nanotechnology. 2022. V. 9. № 1. P. 125.
<https://www.doi.org/10.33693/2313-223X-2022-9-1-125-131>
8. Wang Y., Xie X., Zhu C. // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 12617.
<https://www.doi.org/10.1021/acsomega.1c06583>
9. Saraiva M., Georgieva V., Mahieu S., van Aeken K., Bogaerts A., Depla D. // J. Appl. Phys. 2010. № 7. P. 034902.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3284949>
10. Honig R.E. // RCA Rev. 1957. V. 18. P. 195.
11. Depla D., Mahieu S. Reactive sputter deposition. Springer Series in Materials Science. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 584 p.
<https://www.doi.org/10.1007/978-3-540-76664-3>
12. Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Паранин С.Н., Спириг А.В., Чукин А.В. // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 5. С. 136.
<https://www.doi.org/10.7868/S0032816217040152>
13. Eriksson K.B.S., Isberg H.B.S. // Ark. Fys. 1963. V. 23. Iss. 47. P. 527.
14. Meißner K.W. // Ann. Phys. 1938. V. 423. P. 505.
15. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. Москва: Химия, 1977. 352 с.
16. TOPAS V. 3.0 (2005) Bruker AXS GmbH, Karlsruhe. www.bruker-axs.de
17. Domanski D., Urretavizcaya G., Castro F.J., Gennari F.C. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 11. P. 2020.
<https://www.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06354.x>
18. Georgieva V., Saraiva M., Jehanathan N., Lebelev O.I., Depla D., Bogaerts A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 065107.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/42/6/065107>
19. Henkelman G., Uberuaga B.P., Harris D.J., Harding J.H., Allan N.L. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2005. V. 72. P. 115437.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115437>
20. Yusupov M., Saraiva M., Depla D., Bogaerts A. // New J. Phys. 2012. V. 14. P. 073043.
<https://www.doi.org/10.1088/1367-2630/14/7/073043>
21. Dash S., Sahoo R.K., Das A., Bajpai S., Debasish D., Saroj K.S. // J. Alloys Compd. 2017. V. 726. P. 1186.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.085>
22. Shou-Yong J., Li-Bin L., Ning-Kang H., Jin Z., Yong L. // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 225.
<https://www.doi.org/10.1023/A:1006710808718>
23. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б. // Вестник ТГАСУ. 2022. Т. 24. № 3. С. 138.
<https://www.doi.org/10.31675/1607-1859-2022-24-3-138-146>
24. Murphy S.T., Gilbert C.A., Smith R., Mitchell T.E., Grimes R.W. // Philosophical Magazine. 2010. V. 90. № 10. P. 1297.
<https://www.doi.org/10.1080/14786430903341402>

Synthesis of Thin Films of Magnesium Aluminate Spinel by Al and Mg Anodic Evaporation

N. V. Gavrilov^{1,2,*}, D. R. Emlin^{1,**}, A. I. Medvedev², P. A. Skorynina³

¹*Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia*

²*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002 Russia*

³*Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620049 Russia*

*e-mail: gavrilov@iep.uran.ru

**e-mail: erd@iep.uran.ru

The structure and properties of alumomagnesium spinel films synthesized by reactive anodic evaporation of Al and Mg from individual crucibles in a low-pressure arc (Ar/O₂ mixture at 0.7–1.2 Pa) and vapor condensation on a substrate at 400–600°C were investigated. The current of a discharge with a self-heated hollow cathode was distributed between the anode (10–30 A) and crucibles with Mg (0.8–1.6 A) and Al (4–16 A), which provided an independent change in the deposition rate of films, plasma density, partial pressures of metal vapors and concentrations of elements in the films. A decrease in the rate of Mg oxidation and stabilization of the evaporation process were achieved by increasing the power density of the electron flux on the Mg inside the crucible and transition from the evaporation by sublimation to the evaporation from the liquid state by reducing the aperture of the Mg crucible. The high density of Mg vapor flow in a small aperture prevents oxygen from entering the crucible. The crystallization temperature of spinel under conditions of bombardment of the growing film by ions with an energy of 25–100 eV at a current density of 2 mA/cm² was ~400°C. The films were characterized by scanning electron microscopy, X-ray phase analysis and microhardness measurements. Cubic spinel films had a strong texture (100) and a micro-distortion level of the crystal lattice of ~1%. The deposition rate of non-stoichiometric spinel films with a relative content of Al and Mg atoms adjustable within 1.2–2.4 was 1–3 μm/h.

Keywords: anodic evaporation, ion bombardment, ionic assistance, magnesium aluminate spinel, self-heated cathode, thin films.

УДК 621.382

НЕСТАЦИОНАРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТОВ С ГЛУБОКИМИ УРОВНЯМИ В $p-i-n$ -ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ $\text{AlGaAsSb}/\text{GaAs}$

© 2024 г. Ф. Ю. Солдатенков^{а, *}, М. М. Соболев^{а, **}, А. С. Власов^а, А. В. Рожков^а

^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 195427 Россия

*e-mail: f.soldatenkov@mail.ioffe.ru

**e-mail: m.sobolev@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г.

Исследованы высоковольтные плавные p^0-i-n^0 -переходы в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ с y до 15%, способных поглощать излучение с длиной волны 1064 нм, выращенные на подложках GaAs методом жидкофазной эпитаксии за счет автолегирования фоновыми примесями. Состав жидкой фазы и температурный интервал выращивания были выбраны такими, чтобы содержание соединений алюминия x по толщине эпитаксиального слоя монотонно уменьшалось от заданных значений около 34% до нескольких процентов у поверхности слоя, а содержание соединений сурьмы y увеличивалось. В этом случае ширина запрещенной зоны плавно уменьшалась от подложки к поверхности слаболегированного слоя и достигала искомого значения ~ 1.16 эВ. С помощью измерения вольт-фарадных характеристик и нестационарной спектроскопии глубоких уровней в них выявлены конфигурационно-бистабильные “DX-центры”, связанные с донорными примесями Si и Se/Te. В исследованных гетерофазных эпитаксиальных слоях обнаружено отсутствие глубоких энергетических уровней, связанных с дислокациями. С помощью метода обратного восстановления диода было определено эффективное время жизни неосновных носителей заряда в базовых слоях диода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaAs}$. Полагая, что время жизни неосновных носителей определяется, в основном, захватом дырок акцептороподобным глубоким уровнем DX^- Si в n^0 -слое материала, была проведена оценка величины сечения захвата дырок на уровень DX^- . Сечение захвата оказалось равным $6 \times 10^{-15} \text{ см}^2$.

Ключевые слова: гетероструктура, высоковольтный p^0-i-n^0 -переход, диод, нестационарная спектроскопия глубоких уровней, DX-центр, жидкофазная эпитаксия, обратное восстановление диодов, время жизни носителей заряда.

DOI: 10.31857/S1028096024070037, EDN: EVOCWU

ВВЕДЕНИЕ

Высоковольтные $p-i-n$ -гетеропереходы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaAs}$ с y до 15–20% могут представлять интерес при создании быстродействующих радиационно-стойких (сравнительно с Si) приборов, например, фототиристоров и фотоэлектрических преобразователей, работающих при обратном смещении, которые могут управляться/переключаться при засветке излучением с длиной волны более 1 мкм. Наиболее привлекательными из данных материалов являются твердые растворы прямозонных полупроводников, чувствительных к излучению с длиной волны 1064 нм, поскольку широко распространены измерительные

и управляющие системы, использующие мощные Nd:YAG лазеры с такой длиной волны [1]. Кроме этого, высоковольтные слаболегированные плавные p^0-i-n^0 -переходы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ перспективны для использования при изготовлении силовых импульсных диодов с повышенным быстродействием и повышенными рабочими частотами повторения импульсов [2–4], а также диодов-обострителей, работающих в режиме задержанного лавинного пробоя [5, 6], и дрейфовых диодов с резким восстановлением [2].

Для изготовления высоковольтных (способных блокировать напряжения в сотни вольт) $p-i-n$ -переходов на основе твердых растворов

GaAs в основном используют метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) с контролируемым распределением остаточных фоновых примесей и собственных дефектов с глубокими энергетическими уровнями [2–4, 7–10]. Наименьший уровень фоновых примесей в эпитаксиальных слоях (и, соответственно, способность блокировать ими большие напряжения) создают при использовании кварцевых кассет сливного типа, в которых эпитаксиальный рост проводят при принудительном охлаждении от заданной температуры до комнатной [2–4, 9, 10]. Использование кварцевой оснастки не дает возможности смены растворов-расплавов, что не позволяет остановить процесс эпитаксии при требуемой толщине выращенного слоя. Однако при выращивании ряда слоев, в частности, с большим содержанием Sb, появляется необходимость прерывать эпитаксиальный рост при заданной температуре путем механического удаления расплава с поверхности образца или замены предыдущего расплава следующим. Для этих целей удобно использовать кассеты, изготовленные из графита, который становится источником дополнительных примесей в ростовой системе. Поэтому при получении слаболегированных твердых растворов GaAs с плавными p^0-i-n^0 -переходами из жидкой фазы в графитовой оснастке для уменьшения уровня содержания фоновых донорных примесей в ростовой системе полезно использовать химические элементы, характеризующиеся высоким сродством к кислороду. Таким элементом является, например, алюминий, применение которого в работах [7, 8] позволило изготовить высоковольтные слаболегированные плавные p^0-i-n^0 -переходы $Al_xGa_{1-x}As$ в графитовых кассетах прокачного (поршневого) типа, в которых изменение состава жидкой фазы и, соответственно, состава кристаллизующихся слоев, осуществляют вытеснением одного расплава другим с помощью поршня без обнажения поверхности образца.

Введение Sb в GaAs или AlGaAs приводит к значительному увеличению параметра решетки твердых растворов на его основе и, соответственно, при определенных значениях рассогласования по параметру решетки слоя и подложки из GaAs, к образованию дополнительных собственных структурных дефектов. Это, в свою очередь, приводит к изменению природы и количества дефектов с глубокими энергетическими уровнями, определяющих время жизни неосновных носителей заряда в таких гетерофазных эпитаксиальных слоях и, соответственно, быстродействие приборов на их основе. Так, в слоях $GaAs_{1-y}Sb_y$ толщиной около 50 мкм и в диапазоне составов y от 1.5 до

3%, в которых обнаруживается регулярная сетка дислокаций несоответствия, время жизни неосновных носителей заряда (ННЗ) определяется глубокими энергетическими уровнями дырочной ловушки [11, 12], которая связана с дислокациями несоответствия. Появление в гетерофазных слоях GaAsSb/GaAs таких дефектов с глубокими энергетическими уровнями сопровождалось уменьшением времени жизни ННЗ до 100 раз по сравнению с образцами из GaAs [11–14]. Дефекты с глубокими энергетическими уровнями слаболегированных слоев твердых растворов $GaAs_{1-y}Sb_y$ и $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y$ с $y > 3\%$ ранее не исследовали емкостными методами.

В настоящей работе представлены результаты исследования вольт-фарадных ($C-I$) характеристик и спектров нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ, DLTS), которые позволили выявить эффективные рекомбинационные центры, определяющие время жизни неравновесных носителей заряда в высоковольтных плавных p^0-i-n^0 -гетеропереходах $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y/GaAs$, выращенных методом жидкофазной эпитаксии. Измерения вольт-фарадных характеристик использовали для определения профилей распределения эффективной концентрации носителей в зависимости от температуры образца и оптической подсветки. Метод НСГУ применяли для изучения и идентификации примесей и дефектов с глубокими энергетическими уровнями в слоях p^0-i-n^0 -переходов. Оценка времени жизни неосновных носителей в базовых слоях $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y/GaAs$ проводили с помощью метода обратного восстановления диодов.

ОБРАЗЦЫ

Изготовление $p^+-p^0-i-n^0-n^+$ -диодов на основе гетерофазных эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y/GaAs$ проводили с помощью модифицированного метода жидкофазной эпитаксии [2, 7–12] в графитовой кассете прокачного типа в атмосфере водорода в два этапа. Эпитаксиальное выращивание высоковольтных слаболегированных слоев p^0-i-n^0 -перехода твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y$ осуществляли на подложках $p^+-GaAs(100)$, легированных цинком до концентрации $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, из ограниченного раствора-расплава Al–Ga–As–Sb при понижении температуры от 850 до 700°C. Состав жидкой фазы для получения слоя твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y$ нужного состава определяли из расчетов в модели квазирегулярного приближения (необходимые для расчета параметры модели приведены в работе [15]). На втором этапе изготовления диодных слоев, после измерения

фотолюминесценции с поверхности образца, на слоях p^0-i-n^0 -перехода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ выращивали легированный теллуром до концентрации $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ эмиттерный слой n^+ -GaAs. Образцы диодов (чипы) имели форму меза-структур, которые получали путем химического травления активных слоев до подложки. На p^+ -GaAs подложку наносили многослойный контакт AgMn-Ni-Au , а на n^+ -GaAs — эмиттер AuGe-Ni-Au .

Методика изготовления плавных p^0-i-n^0 -переходов в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ из одного раствора-расплава за счет автолегирования фоновыми примесями принципиально не отличается от методики изготовления p^0-i-n^0 -переходов в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, изложенной ранее в [7, 8]. В этом способе имеется возможность изменять концентрацию свободных носителей заряда и тип проводимости эпитаксиального слоя без использования какого-либо непосредственного легирования, а только изменением условий технологического процесса, и получать слои с p - n переходом из одного раствора-расплава. В исследуемом образце i -область располагалась на расстоянии 17–18 мкм от подложки p^+ -GaAs. Положение i -области по толщине плавного p^0-i-n^0 -перехода было определено с помощью оптического микроскопа по сколу образца после электролитического анодирования.

На рис. 1 представлено изменение состава (x и y) по толщине изучаемого образца $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$. Состав по x (кривая 1) и y (кривая 2) рассчитаны в модели регулярного твердого раствора (численные значения параметров модели приведены в работе [15]). Кривая 3 показывает изменение ширины запрещенной зоны E_g по толщине слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ при рассчитанных значениях x и y .

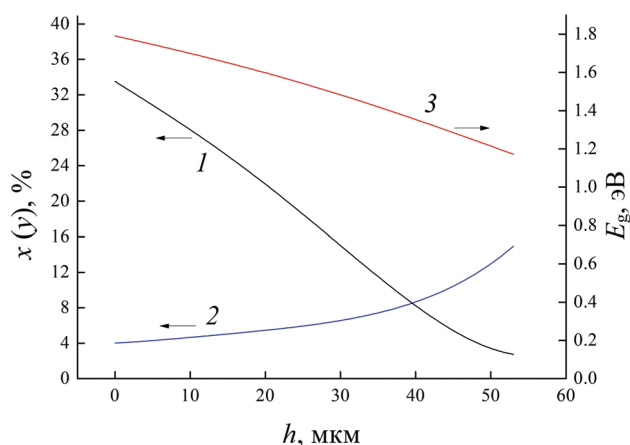


Рис. 1. Распределение молярных долей x (1) и y (2), и изменение ширины запрещенной зоны E_g (3) по толщине h эпитаксиального p^0-i-n^0 -перехода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$.

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции (ФЛ) с поверхности p^0-i-n^0 -перехода в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$. Фотолюминесценцию возбуждали лазером с длиной волны 532 нм и регистрировали с помощью одноканального детектора. Плотность мощности возбуждения не превышала 100 Вт/см^2 . В спектре излучения присутствует две полосы: полоса 1, с максимальной интенсивностью 1 при длине волны $\lambda = 970 \text{ нм}$, соответствующая межзонным переходам, и полоса 2 с максимумом интенсивности при $\lambda \sim 1030 \text{ нм}$, наиболее вероятно соответствующая донорно-акцепторным переходам. Согласно данным работы [16], ширину запрещенной зоны исследованного твердого раствора при комнатной температуре можно оценить, как $\sim 1.16 \text{ эВ}$ (1066 нм).

Итак, состав жидкой фазы и температурный интервал выращивания были выбраны такими, чтобы содержание соединений алюминия (x) по толщине эпитаксиального слоя монотонно уменьшалось от заданных значений x вблизи подложки (около 34%) до нескольких процентов у поверхности слоя, а содержание соединений сурьмы (y) увеличивалось. В этом случае ширина запрещенной зоны плавно уменьшалась (соответственно, параметр решетки слоя плавно увеличивался) от подложки к поверхности слаболегированного слоя и достигала искомых значений $\sim 1.16 \text{ эВ}$. Условия технологического процесса и концентрация алюминия в жидкой фазе подбирали такими, чтобы слаболегированная компенсированная i -область образовалась приблизительно в середине эпитаксиального слоя по толщине.

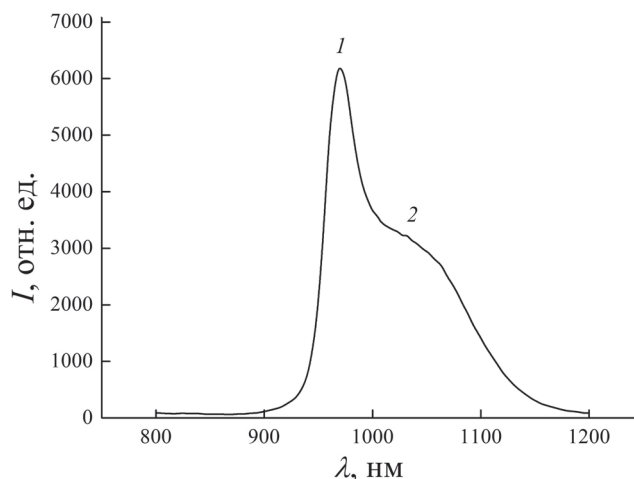


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции с поверхности p^0-i-n^0 -перехода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ при температуре 77 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Вольт-фарадные характеристики
 p^0-i-n^0 -перехода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$*

Из рис. 1 следует, что область пространственного заряда (ОПЗ) обратно-смещенного p^0-i-n^0 -перехода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ расположена в слоях с таким составом x (около 23%), при котором в спектрах НСГУ могут проявиться глубокие уровни конфигурационно-бистабильного DX -центра [7], модель которого впервые предложили авторы работы [17]. Они предположили, что DX -центр имеет два типа состояний атомов донорной примеси. Одно делокализованное состояние D^0 эффективной массы DX -центра, связанное с Γ - и X -минимумами зоны проводимости. Второе является состоянием, возникающим при искажении решетки материала, самый низкий уровень энергии в котором — глубокий энергетический уровень DX -центра. В работах [18, 19] было показано, что этот дефект в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ имеет отрицательную эффективную корреляционную энергию U . Заселенность уровня DX^- , находящегося в тепловом равновесии с состояниями зоны проводимости, хорошо согласуется с кинетикой теплового захвата и эмиссии, если предположить, что глубокое состояние DX^- является двухэлектронным. Захват электрона из зоны проводимости на уровень DX должен происходить через одноэлектронное нейтрально заряженное состояние DX^0 , которое является метастабильным [18, 19]. Состояние DX^0 не является возбужденным, оно лежит выше отрицательно заряженного состояния DX^- и имеет небольшой барьер для релаксации в конфигурацию замещения. Состояние DX^- является состоянием, при котором искажена решетка материала. В слое твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с $x > 0.22$ локализованное состояние атомов донорной примеси становится более глубоким, чем состояние эффективной массы DX -центра, формируется глубокий DX -уровень донорного атома (Si, Se или Te), со смещением этого атома в междоузельное положение, при котором связи с соседними разрываются.

Проведенные в работе [7] исследования p^0-i-n^0 -переходов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, изготовленных методом жидкофазной эпитаксии, позволили выявить в них DX -центры с отрицательной корреляционной энергией U [18, 19], связанные с примесью Te и/или Se. Следует предположить, что изучаемые в настоящей работе эпитаксиальные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ в области $p-n$ перехода также могут содержать DX -центры. Для выявления DX -центров в p^0-i-n^0 -гетеропереходах были проведены исследования вольт-фарадных характеристик при 300 и 87 К при различных условиях измерения (рис. 3).

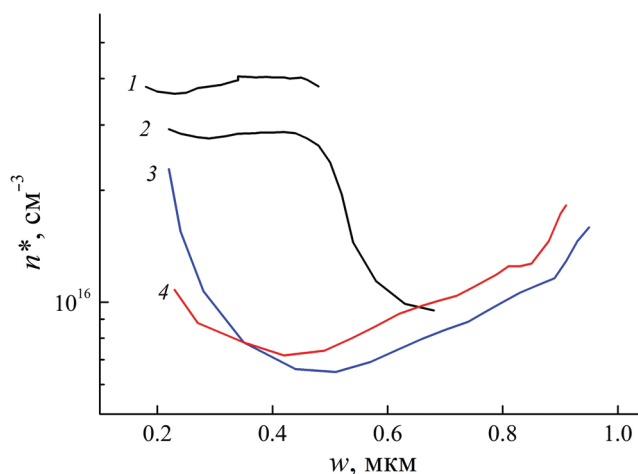


Рис. 3. Профили распределения эффективной концентрации свободных носителей заряда n^* по толщине области пространственного заряда w в p^0-i-n^0 -переходе твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaAs}$, полученные при температурах $T=300$ (1), 87 К (2, 3, 4); в темноте (1, 2, 3) и при оптической подсветке (4); после предварительного охлаждения образца при условии $V_b < 0$ (2), $V_b = 0$ (3, 4).

В случае измерения при 87 К образец охлаждали либо при включенном напряжении обратного смещения $V_b < 0$, либо при $V_b = 0$ (рис. 3). Методика таких измерений для выявления бистабильных дефектов ранее уже была применена в работе [7].

Для эпитаксиальных p^0 - и n^0 -слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ из вольт-фарадных характеристик были рассчитаны профили распределения эффективной концентрации свободных носителей заряда n^* по толщине области пространственного заряда w (рис. 3). Было выявлено, что при понижении температуры образца от 300 до 87 К происходит рост толщины области пространственного заряда (w) от 0.47 до 0.85 мкм (рис. 3). При изменении температуры от 300 до 150 К и при ($V_b < 0$, либо $V_b = 0$) величина приращения толщины области пространственного заряда связана с температурным ходом изменения диффузионного потенциала. После предварительного охлаждения образца при включенном либо выключенном напряжении обратного смещения ($V_b < 0$, либо $V_b = 0$) наблюдали значительную разницу в вольт-фарадных характеристиках. При $V_b < 0$ вольт-фарадная характеристика определялась изменением диффузионного потенциала, при $V_b = 0$ (рис. 3, кривая 3) происходило значительное увеличение толщины области пространственного заряда и уменьшение величины n^* почти на порядок — от $\approx 2.8 \times 10^{16}$ до $6.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, вольт-фарадная характеристика оставалась неизменной в течение длительного времени при низкой температуре по-

сле выключения освещения, что объяснялось так называемым эффектом остаточной фотопроводимости (рис. 3, кривая 4). Все эти изменения вольт-фарадных характеристик p^0-i-n^0 -гетеропереходов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaAs}$ (рис. 3) связаны с наличием в них конфигурационно-бистабильных донорных примесей (Si, Se, Te), имеющих два типа состояний: делокализованного и глубокого (локализованного) DX -уровня. Однако при охлаждении образца до 87 К с $V_b < 0$, при последующем измерении вольт-фарадной характеристики по достижении обратного смещения $V_r \approx -4.0$ В, эффективная концентрация n^* довольно быстро падает (рис. 3, кривая 2). В то же время для эффективной концентрации n^* , определенной из вольт-фарадной характеристики, и измеренной при охлаждении образца до 87 К с $V_b = 0$, начиная со значения $V_r \approx -1.0$ В, наблюдается рост n^* (рис. 3, кривая 3). Объяснение этого эффекта будет дано в следующем разделе.

Спектры глубоких уровней p^0-i-n^0 -перехода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$

Для диодной структуры $p^+-p^0-i-n^0-n^+$ на основе слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaAs}$ были получены спектры НСГУ при различных значениях импульсов заполнения $V_f = -0.01$, -4.50 и $+0.50$ В, при напряжениях смещения $V_r = -2.10$ и -6.0 В (рис. 4). Эти спектры продемонстрировали наличие четырех максимумов разной величины.

Положительный знак сигнала $E1$ (рис. 4) не является типичным для спектра НСГУ, измеренного при заполняющем импульсе с $V_f = -0.01$ В. Для

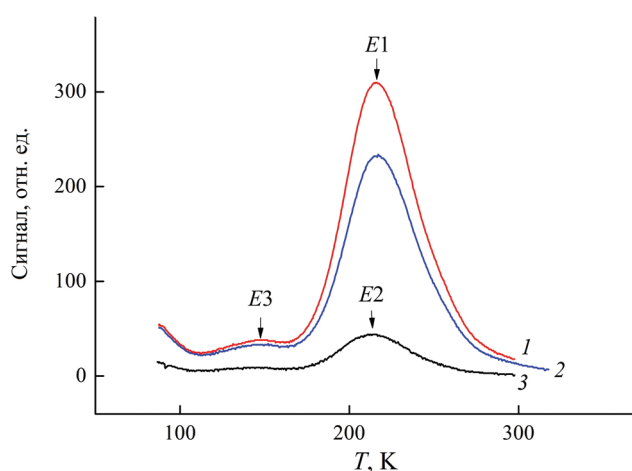


Рис. 4. НСГУ-спектры $p^+-p^0-i-n^0-n^+$ -диода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaAs}$, полученные при темпе окон 200 с^{-1} , напряжении смещения $V_r = -2.1$ В и напряжении импульса заполнения $V_f = +0.50$ В (1); $V_r = -2.1$ В и $V_f = -0.01$ В (2); $V_r = -6.00$ В и $V_f = -4.5$ В (3).

ловушек основных носителей сигнал НСГУ при таком значении V_f должен иметь отрицательный знак. Для обычных донорных дефектов с глубокими энергетическими уровнями при измерении НСГУ-спектров в $p-n$ -переходах с приложенным обратным напряжением смещения, электроны, эмитирующие с глубоких энергетических уровней в области пространственного заряда, уносит сильное электрическое поле этой области. Донорный атом в этом случае заряжается положительно, емкость $p-n$ -перехода увеличивается. При подаче импульса заполнения с $V_f < 0$ донорные атомы, находящиеся в области пространственного заряда n^0 -слоя, заполняются электронами, являющимися основными носителями, и становятся нейтрально заряженными. Этот процесс сопровождается уменьшением емкости $p-n$ -перехода. Весь процесс приводит к появлению сигнала с отрицательным знаком в спектрах НСГУ.

В слоях $p-n$ -перехода, содержащих DX -центры с отрицательной корреляционной энергией U , обладающих тремя зарядовыми состояниями: делокализованным DX^+ уровнем донора, уровнями в нейтральном (DX^0) и отрицательно заряженном (DX^-) состояниях (акцептороподобный уровень) [7, 18, 19] — все происходит иначе. При измерении НСГУ спектров для таких дефектов при $V_r = -2.1$ В в n^0 -слое образуется область пространственного заряда, в которой электроны, эмитирующие с уровней DX^- , выносятся электрическим полем области пространственного заряда. Уровень донора D^+ в этом случае становится положительно заряженным с большим сечением захвата электрона. В то же время глубокий DX^0 уровень оказывается нейтральным и с меньшим сечением захвата, чем у донорного уровня D^+ . Емкость $p-n$ перехода уменьшается. После подачи импульса заполнения с $V_f = -0.01$ В и длительностью, достаточной для захвата двух электронов на уровни D^+ и DX^0 , первый электрон захватывается на донорный уровень D^+ , и дефект переходит в состояние DX^0 в соответствии с реакцией $D^+ + e^- \rightarrow DX^0$.

После этого DX -центр почти сразу захватывает второй электрон, и становится DX^- (по реакции $DX^0 + e^- \rightarrow DX^-$). Емкость $p-n$ -перехода увеличивается. Далее, после включения заполняющего импульса и обратного смещения с $V_r = -2.1$ В, два электрона, следующие друг за другом, эмитируют. Так как испускание первого электрона занимает значительно больше времени, чем эмиссия второго электрона, наблюдаемая скорость эмиссии фактически будет такой же, как и у первого электрона [7].

Это означает, во-первых, что глубокие состояния DX^- , являющиеся ловушками для основных носителей, дают положительный сигнал НСГУ, во-вторых, сигнатура уровня $E1$, определенная из зависимости Аррениуса, может принадлежать DX^- -состоянию. Для уровня $E1$ в слое $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ энергия термической активации E_t , сечение захвата σ_n и концентрация N_d были соответственно $E_t = 414$ мэВ, $\sigma_n = 1.04 \times 10^{-14}$ см², $N_d = 2.4 \times 10^{15}$ см⁻³. Параметры E_t и σ_n были близки для НСГУ-пиков спектров 1 и 2 (рис. 4), и были близки по параметрам с DX^- -центром донорной примеси Si. Для спектра 3 амплитуда НСГУ-пиков уменьшилась приблизительно в семь раз, параметры уровня $E2$ также изменились: $E_t = 345$ мэВ, $\sigma_n = 2.43 \times 10^{-15}$ см². Как было показано выше (рис. 3, кривая 2), при охлаждении образца до 87 К с $V_b < 0$, и последующем измерении вольт-фарадной характеристики при увеличении толщины w до ~ 0.45 мкм (то есть при достижении $V_r \approx -4.0$ В), эффективная концентрация n^* довольно быстро падает. Эти превращения могут быть обусловлены градиентным изменением состава твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ по толщине n^0 -слоя (рис. 1), при котором глубокий DX^- -уровень оказывается выше или в резонансе с Γ -минимумом зоны проводимости. Следует отметить, что глубокое DX^- состояние оказывается метастабильным, а DX^+ состояние эффективной массы DX^- -центра, связанное с Γ -долиной — стабильным. В этом случае, принимая во внимание, что в эпитаксиальных слоях содержатся дислокации, из-за наличия механического давления на решетку возникает способность DX^- -центра захватывать электроны, когда его уровень находится выше “дна” зоны проводимости. В этом случае в спектрах НСГУ может проявляться пик, связанный с DX^- -центром, но с существенно меньшей амплитудой [18, 19].

Кроме уровней глубокого состояния DX^- , в НСГУ-спектрах присутствует пик $E3$, которому соответствуют параметры: $E_t = 220$ мэВ, $\sigma_n = 1.61 \times 10^{-16}$ см², $N_d = 2.4 \times 10^{14}$ см⁻³. Появление примесей Se и Te (а также Si) в исследуемых слоях Al–Ga–As–Sb может быть обусловлено тем, что при выращивании базовых слоев диода в качестве растворителя использован Ga, в котором содержатся элементы, способные внедриться в растущие эпитаксиальные слои из расплава и существенным образом повлиять на примесный фон этих слоев. В их число входят такие примеси, как Se, Te и Si. В [8] приведены расчетные значения предельных концентраций данных химических элементов, встраивающихся в слои из раствора Ga (чистотой 99.9999%), а также их возможное

распределение по толщине эпитаксиальных слоев при используемом в настоящей работе способе изготовления.

Следует отметить, что в исследованных системах было выявлено отсутствие глубоких энергетических уровней, связанных с дислокациями, тогда как в НСГУ-спектрах слоев $GaAs_ySb_{1-y}$ с y до 3% и, по всей видимости, с меньшей плотностью дислокаций, они присутствовали [11]. Это может быть обусловлено изменением дислокационной структуры гетерофазных эпитаксиальных слоев при увеличении рассогласования по параметру решетки слоя и подложки (то есть, при увеличении содержания Sb в слоях). Так, в работе [20] с помощью методов рентгеновской топографии была выявлена постепенная перестройка формы отдельных ячеек сетки дислокаций несоответствия при увеличении рассогласования в подобных гетероструктурах — форма ячеек с четкими прямыми границами изменялась до округлой, с последующей перестройкой структуры в ячеистую дислокационную с плотными границами ячеек и с характерными фигурами роста, объединяющими, как правило, сразу несколько дислокационных ячеек.

Определение эффективного времени жизни неосновных носителей заряда τ_{eff} методом обратного восстановления p^0-t-n^0 диода $Al_xGa_{1-x}As_ySb_y$

Оценку значений эффективного времени жизни неосновных носителей заряда τ_{eff} в образцах проводили по осциллограммам переключения диодов из проводящего состояния в блокирующее (методом обратного восстановления диода) [21–23]. Выключение диода в используемой для измерений схеме происходило при подаче обратного напряжения $U_R = 30$ В на включенный диод, через который протекал прямой ток $I_F = 1$ А. Скорость спада тока в диоде $dI/dt = 100$ А/мкс задавали временем нарастания обратного напряжения на нагрузке $R_{load} = 0.5$ Ом, включенной последовательно с диодом.

Длительность процесса обратного восстановления зависит от суммарного избыточного заряда, накопленного в базе диода при прямом смещении. Конкретная форма зависимостей тока и напряжения от времени определяется распределением избыточных носителей в диоде и параметрами электрической цепи. Процесс обратного восстановления можно разделить на два этапа. На первом этапе (t_1) напряжение на диоде остается положительным, в то время как ток в цепи меняет свое направление. Этап t_1 определяется как интервал времени между моментом,

когда ток проходит через нулевое значение, изменяя направление от прямого на обратное, и моментом, когда обратный ток достигает своего максимального значения I_R . На этом этапе концентрация избыточных носителей уменьшается в $p-n$ -переходе, достигая нулевого значения в его конце. На втором этапе (t_2) напряжение меняется на отрицательное, на $p-n$ -переходе образуется область пространственного заряда, а остальная часть избыточного заряда удаляется из базовых областей диода.

Для оценки значений времени жизни неосновных носителей заряда τ_{eff} в базовых слоях диодов использовали соотношение (1) между t_1 и τ_{eff} предложенное в работах [21, 22]:

$$t_1 = \tau_{\text{eff}} \ln(1 + I_F / I_R). \quad (1)$$

Длительность этапа t_1 при выключении p^0-i-n^0 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ диода в описанной выше измерительной схеме составило около 4 нс при максимальной амплитуде обратного тока $I_R \approx 0.55$ А. При таком соотношении I_F / I_R получаем значение $\tau_{\text{eff}} \approx t_1 \approx 4$ нс.

Оценка сечения захвата дырки на глубокий уровень DX^-

Оценка сечений захвата электронов и дырок необходима для понимания их роли в процессе рекомбинации и для оценки времени жизни неосновных носителей заряда в эпитаксиальных слоях. Однако сечение захвата неосновных носителей заряда не может быть легко получено непосредственно из измерений с использованием метода НСГУ. Для достижения этих целей удобно дополнительно использовать метод обратного восстановления диодов, который считается прямым способом определения времени жизни неосновных носителей в базовых слоях диода.

Перед проведением оценки сечения захвата неосновных носителей заряда в исследуемых слоях необходимо дать пояснения и сделать ряд допущений. Из измерений $C-V$ характеристик и НСГУ-спектров диодов, проведенных в настоящей работе, следует, что область пространственного заряда обратно-смещенного $p-n$ -перехода расширяется преимущественно в сторону n^0 -слоя при увеличении обратного смещения. Это дает основание полагать τ_{eff} эффективным временем жизни дырок (τ_h) в n^0 -слое.

Известно, что уровни DX -центра способны захватывать помимо электронов также и дырки. Это обнаружили, например, авторы работы [24], изучая безызлучательную рекомбинацию на глубокий энергетический уровень в эпитаксиальных

слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с $x = 0.30$ с помощью метода НСГУ. При рассмотрении многозарядных дефектов (таких как DX -центр или дефект типа EL2 [25]) с несколькими энергетическими уровнями следует учитывать то, что формулы, позволяющие определить результирующий темп рекомбинации, состоят из суммы темпов рекомбинации для каждого из этих уровней, и требуют знания всех характеристик процесса рекомбинации [26]. В ряде случаев для определения времени жизни электронов и дырок пользуются предельными асимптотиками, которые сильно упрощают подобную задачу. Как следует из проведенных нами исследований, DX^- центр примеси Si в основном определяет процессы захвата и эмиссии носителей заряда в базовых слоях диода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaAs}$, поэтому логично предположить, что именно акцептороподобный DX^- глубокий уровень примеси Si определяет темп захвата (и, соответственно, время жизни) дырок в n^0 -слое.

С учетом вышеизложенного появляется возможность произвести оценку сечения захвата дырки на глубокий уровень DX^- в n^0 -слое $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$, используя соотношение (2):

$$\tau_h \approx 1 / \sigma_h v_h N_{DX}^-, \quad (2)$$

где N_{DX}^- — концентрация заполненных электронами DX^- уровней и v_h — средняя тепловая скорость дырок [17]. Соотношение (2) справедливо, если полагать DX^- уровень единственной примесью/дефектом с глубоким энергетическим уровнем, для низкого уровня инжекции и высокой концентрации ловушек.

Используя указанное выше значение концентрации DX -центра Si в исследуемом слое, и полагая $\tau_h \approx \tau_{\text{eff}}$, можно оценить сечение захвата дырки на DX^- уровень — $\sigma_h \approx 6 \times 10^{-15}$ см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены $p-i-n$ -диоды на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaAs}$ высоковольтных p^0-i-n^0 -гетеропереходов, способных поглощать излучение с длиной волны 1064 нм, выращенных с помощью модифицированного метода жидкофазной эпитаксии с контролируемым распределением остаточных примесей и собственных дефектов с глубокими уровнями.

Одним из результатов исследования вольт-фарадных характеристик и спектров НСГУ рассмотренных образцов стало обнаружение в них глубоких уровней DX -центра, которые могут определять время жизни неосновных но-

сителей в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{AsSb}_{1-y}$ базовых слоях, — DX центр донорной примеси Si с энергией термической активации $E_t = 414$ мэВ, сечением захвата $\sigma_n = 1.04 \times 10^{-14}$ см² и концентрацией $N_d = 2.4 \times 10^{15}$ см⁻³. Кроме данного дефекта, в исследованных структурах также обнаружены DX центры донорных примесей Se/Te.

В исследованных гетерофазных эпитаксиальных слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaAs}$ с рассогласованием по параметру решетки, достаточным для образования дислокаций несоответствия, не было выявлено глубоких уровней, связанных с дислокациями. Это может быть связано с исчезновением в слое сетки прямолинейных дислокаций несоответствия и перестройкой ячеек сетки с прямыми границами в ячеистую дислокационную структуру с плотными границами.

С помощью метода обратного восстановления диода было найдено эффективное время жизни неосновных носителей заряда τ_{eff} в базовых слоях диода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y/\text{GaAs}$, его значение составило ~ 4 нс. Полагая, что τ_{eff} определяется, в основном, захватом дырок на акцептороподобный глубокий DX^- уровень Si, была проведена оценка величины сечения захвата дырок на DX^- уровень. Сечение захвата оказалось равным $\approx 6 \times 10^{-15}$ см².

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-29-00245.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akiyama Y., Takada H., Yuasa H., Nishida N. Efficient 10 kW diode-pumped Nd: YAG rod laser, in Advanced Solid-State Lasers. / Ed. Fermann M., Marshall L.: Optica Publishing Group, 2002. Paper WE4. <https://www.doi.org/10.1364/ASSL.2002.WE4>
2. Kozlov V.A., Soldatenkov F. Yu., Danilchenko V.G., Korolkov V.I., Shulpina I.L. Defect engineering for carrier lifetime control in high voltage GaAs power diodes. // Proc. of 25th Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, N.Y., USA. 2014. P. 139. <https://www.doi.org/10.1109/ASMC.2014.6847011>
3. Bhojani R., Kowalsky J., Simon T., Lutz J. // IET Power Electron. 2016. V. 9. № 4. P. 689. <https://www.doi.org/10.1049/iet-pel.2015.0019>
4. Scharf P., Velarde Gonzalez F.A., Lange A., Urban T., Dudek V. // Romanian Journal of Information Science and Technology. 2022. V. 25. № 2. P. 224. <https://www.romjist.ro/full-texts/paper718.pdf>
5. Рожков А.В., Иванов М.С., Родин П.Б. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 16. С. 25. <https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2022.16.53203.19271>
6. Иванов М.С., Рожков А.В., Родин П.Б. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 20. С. 31. <https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2022.20.53693.19326>
7. Sobolev M.M., Soldatenkov F.Y., Danil'chenko V.G. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 9. P. 095705. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0018317>
8. Соболев М.М., Солдатенков Ф.Ю. // ФТП. 2020. Т. 54. № 10. С. 1072. <http://dx.doi.org/10.21883/FTP.2020.10.49945.9419>
9. Lebedeva N.M., Soldatenkov F.Y., Sobolev M.M., Usikova A.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2022. V. 2227. P. 012019. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/2227/1/012019>
10. Соболев М.М., Солдатенков Ф.Ю. // ФТП. 2022. Т. 56. № 1. С. 53. <https://www.doi.org/10.21883/FTP.2022.01.51812.9729>
11. Sobolev M.M., Soldatenkov F. Yu., Shul'pina I.L. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. № 16. P. 161588. <https://www.doi.org/10.1063/1.5011297>
12. Соболев М.М., Солдатенков Ф.Ю. // ФТП. 2018. Т. 52. № 2. С. 177. <http://dx.doi.org/10.21883/FTP.2018.02.45440.8680>
13. Солдатенков Ф.Ю., Данильченко В.Г., Корольков В.И. // ФТП. 2007. Т. 41. № 2. С. 217. <https://journals.ioffe.ru/articles/6255>
14. Данильченко В.Г., Корольков В.И., Солдатенков Ф.Ю. // ФТП. 2009. Т. 43. № 8. С. 1093. <https://journals.ioffe.ru/articles/6927>
15. Panish M.B., Ilegems M. Phase equilibria in ternary III–V systems. // Progress in Solid State Chemistry, vol. 7. / Ed. Reiss H., McCaldin J.O. N.Y.: Pergamon, 1972. P. 39.
16. Vurgaftman I., Meyer J.R., Ram-Mohan L.R. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 11. P. 5815. <https://www.doi.org/10.1063/1.1368156>
17. Lang D.V., Logan R.A., Jaros M. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 1. P. 1015. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.1015>
18. Mooney P.M. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. № 3. P. R1. <https://doi.org/10.1063/1.345628>
19. Theis T.N., Mooney P.M., Parker B.D. // J. Electron. Mater. 1991. V. 20. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1007/BF02651963>
20. Soldatenkov F. Yu., Kozlov V.A., Shulpina I.L., Ivanovskiy V.I. // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 661. P. 012066. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/661/1/012066>

21. Kuno H.J. // IEEE Trans. Electron. Devices. 1964. V. 11. № 1. P. 8.
<https://www.doi.org/10.1109/T-ED.1964.15272>
22. Fink H.J. // Solid-State Electron. 1964. V. 7. № 11. P. 823.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0038110164901340>
23. Jung Y., Vacic A., Perea D.E., Picraux S.T., Reed M.A. // Nanowires Adv. Mater. 2011. V. 23, № 10. P. 4306.
<https://www.doi.org/10.1002/adma.201101429>
24. Watanabe M.O., Ahizawa Y., Sugiyama N., Nakanisi T. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1987. V. 83. P. 105.
25. Martin G.M., Mitonneau A., Mircea A. // Electron. Lett. 1977. V. 13. № 7. P. 191.
<https://www.doi.org/10.1049/el:19770140>
26. Milnes A.G. Deep Impurities in Semiconductors. N.Y., London, Sydney, Toronto: Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons Inc., 1973.

Transient Spectroscopy of Defects with Deep Levels in AlGaAsSb/GaAs $p-i-n$ -Heterostructures

F. Yu. Soldatenkov^{1, *}, M. M. Sobolev^{1, **}, A. S. Vlasov¹, A. V. Rozhkov¹

¹Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: f.soldatenkov@mail.ioffe.ru

**e-mail: m.sobolev@mail.ioffe.ru

High-voltage gradual p^0-i-n^0 junctions of AlGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y with y up to 15%, capable of absorbing radiation with a wavelength of 1064 nm, grown on GaAs substrates by liquid-phase epitaxy due to autodoping with background impurities, have been studied. The composition of the liquid phase and the growth temperature interval were chosen such that the content of aluminum compounds x along the thickness of the epitaxial layer monotonically decreased from the set values of about 34% to units of percent at the surface of the layer, and the content of antimony compounds y increased, while the width of the band gap gradually decreased from the substrate to the surface of the lightly doped layer and reached the desired values ~ 1.16 eV. Using the methods of capacitance-voltage characteristics and deep level transient spectroscopy, the configuration-bistable DX centers of Si and Se/Te donor impurities were identified in them. The absence of deep levels associated with dislocations was found in the studied heterostructures. The effective lifetime of minority carriers in the base layers of the AlGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y/GaAs diode was determined using the method of reverse recovery of diodes. Assuming that the lifetime of minority carriers is determined mainly by the capture of holes at the acceptor-like deep DX -level of Si, the value of the capture cross section of holes at the DX -level was estimated. The capture cross section turned out to be equal to $6 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$.

Keywords: heterostructure, high-voltage p^0-i-n^0 junction, diode, deep level transient spectroscopy, DX center, liquid-phase epitaxy, lattice mismatch, reverse recovery of diodes, carrier's lifetime.

УДК 539.612:666.293.38

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОСТЕЙ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПТФЭ

© 2024 г. А. Ю. Обвинцев^{а, *}, С. А. Серов^а, С. А. Хатинов^а, Н. В. Садовская^{а, б}

^аООО “НПП “Арфлон”, Москва, 109456 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 119333 Россия

*e-mail: obvsun@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 22.02.2024 г.

Рассчитаны константы Гамакера для систем ПТФЭ/ПТФЭ, ПТФЭ/тетрадекан и ПТФЭ/вода (ПТФЭ — политетрафторэтилен) при использовании различных диэлектрических моделей. Показано, что выбор диэлектрической модели существенно влияет на абсолютные значения констант Гамакера и практически не влияет на их относительные изменения в зависимости от плотности и диэлектрического инкремента ПТФЭ. Суммарные расчетные изменения работы адгезии вследствие ван-дер-ваальсовых взаимодействий с учетом изменений плотности и диэлектрического инкремента в гамма-облученном ПТФЭ не превышают 11% для всех использованных диэлектрических моделей. Сделан вывод о том, что изменения поверхностной энергии при облучении ПТФЭ нельзя объяснить увеличением вклада ван-дер-ваальсового взаимодействия за счет полярных продуктов радиолиза, а необходимо учитывать электростатическое взаимодействие стабилизированных зарядов с диполями полярной жидкости.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, гамма-облучение, константы Гамакера, теория Лифшица, взаимодействия Ван-дер-Ваальса, диэлектрические модели, диэлектрическая проницаемость, диэлектрический инкремент, мацубаровские частоты, поверхностная энергия, плотность.

DOI: 10.31857/S1028096024070044, EDN: EVMDDY

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие ионизирующего излучения вызывает существенные изменения характеристик политетрафторэтилена (ПТФЭ) (поверхностной энергии, диэлектрической проницаемости, поляризуемости) [1–7]. В [6] было показано, что при поглощенной дозе 500 кГр в гамма-облученном ПТФЭ значительно увеличиваются: работа адгезии полярной жидкости — в 1.5 раза, полярная компонента поверхностной энергии — в 20 раз и инкремент диэлектрической проницаемости — более чем на четыре порядка.

Количественная оценка дисперсионных взаимодействий на основе теории Лифшица для гамма-облученного ПТФЭ показала [7], что

наблюдаемые изменения поверхностной энергии и работы адгезии существенно превышают ожидаемые за счет усиления ван-дер-ваальсовых взаимодействий с участием полярных продуктов радиолиза. Рассчитанные в [7] относительные изменения поверхностной энергии и работы адгезии оказались значительно ниже экспериментально наблюдаемых для полярной жидкости. Поэтому было сделано предположение о вкладе в поверхностную энергию и работу адгезии полярной жидкости электростатических взаимодействий долгоживущих носителей заряда (электронов и дырок), стабилизированных в объеме облученного ПТФЭ [6, 7]. Существование долгоживущих разнородно заряженных микрообластей, способных к поляризации во внешнем электрическом поле

и значительно увеличивающих инкремент диэлектрической проницаемости в гамма-облученном ПТФЭ, было установлено ранее [4, 5, 8].

Количественной характеристикой энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий в теории Лифшица является константа Гамакера, которая определяется диэлектрическими свойствами взаимодействующих материалов. Для ее расчета необходимо знать диэлектрическую проницаемость вещества ϵ на мнимых мацубаровских частотах $i\xi_n$. На практике для определения функции диэлектрической проницаемости $\epsilon(i\xi)$ на мнимых частотах применяют различные диэлектрические модели материалов [9] и на их основе создают базы данных [9–11]. Диэлектрические модели периодически обновляются с выходом новых спектральных данных или создаются под определенные задачи. В современных работах подробные уточненные диэлектрические модели разрабатывают для воспроизведения взаимодействий двух веществ, разделенных прослойкой третьего вещества [12, 13]. В этом случае рассчитанные взаимодействия чрезвычайно чувствительны к деталям диэлектрической модели. В [7] были использованы диэлектрические модели из [9, 12, 14, 15]. Для того чтобы исключить возможность недооценки вклада дисперсионных взаимодействий в изменение поверхностной энергии и работы адгезии, представляло интерес сделать количественную оценку констант Гамакера с использованием других диэлектрических моделей.

В настоящей работе проведен количественный анализ дисперсионного взаимодействия поверхности гамма-облученного ПТФЭ с полярной и неполярной жидкостями (тетрадеканом и водой) в зависимости от выбранных диэлектрических моделей.

ТЕОРИЯ

Удельная энергия $G_{AmB}(H)$ ван-дер-ваальсова взаимодействия двух полупространств из материалов A и B , разделенных тонким зазором из материала m толщиной H , определяется выражением:

$$G_{AmB}(H) = -\frac{A_{AmB}}{12\pi H^2}, \quad (1)$$

где A_{AmB} — константа Гамакера [9, 16, 17]. Если в качестве обоих материалов A и B взять один и тот же материал A , а в качестве материала зазора выбрать вакуум, то $G_{AmA}(H)$ следует отождествлять с удельной работой когезии (W_c) между двумя материалами A , равной удвоенной удельной поверхностной энергии (γ) материала A . Если

же материал B взять отличным от материала A , то $G_{AmB}(H)$ следует отождествлять с удельной работой адгезии (W_a) материала B к материалу A . При сопоставлении экспериментальных значений поверхностной энергии и работы адгезии с рассчитанными константами Гамакера толщина зазора H выступает в качестве подгоночного параметра, и она обычно порядка $2 \text{ \AA}$, что соответствует величинам ван-дер-ваальсовых межатомных расстояний. В связи с этим стандартным приемом является расчет отношений констант Гамакера для разных материалов, которые при постоянстве толщины зазора H можно непосредственно приравнять к отношению величин работы адгезии или работы когезии [15, 18, 19].

Ранее [7] был изложен расчет константы Гамакера G_{AmB} для систем ПТФЭ/вода и ПТФЭ/тетрадекан в зависимости от поглощенной дозы гамма-облучения ПТФЭ. Основное внимание было уделено расчету относительных изменений константы Гамакера $\Delta A/A$, поскольку они не зависят от выбранной величины зазора и равны относительным изменениям работы адгезии или работы когезии. Это позволило оценить вклад дисперсионных взаимодействий в поверхностную энергию и работу адгезии для облученного ПТФЭ.

При воспроизведении адгезии, когда зазор между взаимодействующими полупространствами чрезвычайно мал (порядка 0.2 нм), константу Гамакера A обычно рассчитывают по упрощенной теории Лифшица без учета запаздывания [9, 15]:

$$A_{AmB} = \frac{3kT}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{[\Delta A_m(i\xi_n) \Delta B_m(i\xi_n)]^s}{s^3}. \quad (2)$$

В этом выражении

$$\Delta A_m(i\xi_n) = \frac{\epsilon_A(i\xi_n) - \epsilon_m(i\xi_n)}{\epsilon_A(i\xi_n) + \epsilon_m(i\xi_n)},$$

$$\Delta B_m(i\xi_n) = \frac{\epsilon_B(i\xi_n) - \epsilon_m(i\xi_n)}{\epsilon_B(i\xi_n) + \epsilon_m(i\xi_n)},$$

где s — индекс суммирования (целые числа от единицы до бесконечности), $\epsilon(i\xi_n)$ — диэлектрическая проницаемость вещества на мнимых мацубаровских частотах $i\xi_n$, n — целые числа от нуля до бесконечности — номер мацубаровской частоты, ϵ_A , ϵ_m , ϵ_B — диэлектрические проницаемости материалов A , m и B соответственно. В расчетах энергии когезии и адгезии обычно принимают, что материал зазора m представляет собой вакуум. Его диэлектрическая проницаемость ϵ_m на всех

частотах равна единице. Штрих в сумме в уравнении (2) означает, что член на нулевой частоте ($n = 0$) берут с половинным весом. Суммирование в выражении (2) ведется по мацубаровским частотам, которые определяются соотношением:

$$\xi_n = n \frac{2\pi k T}{\hbar},$$

где k — константа Больцмана, $\hbar$ — постоянная Планка. При комнатной температуре мацубаровские частоты ξ_n изменяются с шагом 2.44×10^{14} рад/с. Для вычисления суммы (2) необходимо знание $\epsilon(i\xi_n)$ для материалов A и B во всем диапазоне частот, и ее вычисление является первым этапом расчета констант Гамакера.

Определение диэлектрической проницаемости на мнимых частотах

Диэлектрическую проницаемость $\epsilon(i\xi)$ на мнимых частотах $i\xi$ определяют из функции диэлектрических потерь материала $\epsilon''(\omega)$ на действительных частотах ω с помощью интегрального преобразования типа Крамерса—Кронига [20]:

$$\epsilon(i\xi) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \epsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2} d\omega. \quad (3)$$

Для расчета функции $\epsilon(i\xi)$ требуется знание полного диэлектрического спектра поглощения материала $\epsilon''(\omega)$ во всем диапазоне действительных частот $0 \leq \omega < \infty$. На практике обычно спектр поглощения $\epsilon''(\omega)$ представляют в виде суммы элементарных полос поглощения, где каждая полоса описывается неким осциллятором или релаксатором [9, 15]. Тогда в силу линейности интегрального преобразования (3) его можно записать как сумму интегральных преобразований элементарных полос поглощения:

$$\epsilon(i\xi) - 1 = \sum_j \frac{C_j}{1 + \left(\frac{\xi}{\omega_j}\right)^{1-\alpha_j}} + \sum_i \frac{C_i}{1 + \frac{g_i \xi}{\omega_i^2} + \frac{\xi^2}{\omega_i^2}}, \quad (4)$$

где ω_i , C_i и g_i — круговая частота, сила осциллятора и ширина полосы (параметр затухания) для i -й лоренцевской полосы поглощения; ω_j , C_j и α_j — частота, сила и коул-коуловский показатель степени для j -й коул-коуловской полосы поглощения соответственно. Первая и вторая суммы уравнения (4) — это интегральное преобразование (3) для наборов, соответственно, релаксаторов Коул—Коула и осцилляторов Лоренца. На практике для функции $\epsilon(i\xi)$ применяют

различные наборы осцилляторов и релаксаторов [9, 12, 13, 14, 21, 22]. Используют лоренцевские осцилляторы как с нулевым затуханием ($g_i = 0$, дельта-функция) [14, 15], так и с конечной шириной полосы поглощения (осциллятор с конечным затуханием, $g_i > 0$) [9, 12, 13]. Для учета увеличения поляризуемости материала на низких частотах к основным лоренцевским осцилляторам добавляют релаксатор Коул—Коула. На практике обычно используют коул-коуловские релаксаторы с равным нулю параметром α_j в уравнении (4) (релаксаторы Дебая) [9, 13].

МЕТОД РАСЧЕТА

Для проведения расчетов был написан специальный модуль на языке программирования Python. Он позволяет рассчитать абсолютные значения констант Гамакера, а также выводить результаты промежуточных расчетов.

Расчет диэлектрических проницаемостей материалов на мнимых частотах проводили на основе выбранных диэлектрических моделей по уравнению (4) с использованием наборов спектральных данных, приведенных в табл. 1–3.

Константы Гамакера рассчитывали по уравнению (2). Последовательно вычисляли сначала внутреннюю сумму, затем внешнюю. По результатам работы программа выдает значения констант Гамакера с заданными параметрами. Внутренняя сумма по s в уравнении (2) плохо сходится при больших значениях диэлектрической проницаемости (значениях Δ , близких к единице). Между тем значения статической диэлектрической проницаемости воды и облученного ПТФЭ на нулевой мацубаровской частоте большие. Для повышения точности вычисления внутренней суммы по s был использован следующий прием. Члены суммируемого ряда накапливали в список, а затем элементы списка суммировали при помощи функции `math.fsum()` Python, предотвращая потерю точности при суммировании. При остановке накопления членов суммы на уровне последнего члена 10^{-18} получали точность вычисления суммы по s на уровне 10^{-11} даже в предельном случае, когда оба параметра Δ в уравнении (2) были равны единице.

Суммирование по мацубаровским частотам (внешняя сумма в (2)) прекращалось, когда отношение последующего члена к вычисленной сумме становилось меньше 10^{-10} . По оценкам это приводило к вычислению константы Гамакера с точностью лучше 10^{-7} . Такой точности обычно достигали при количестве мацубаровских частот более 10^5 .

Таблица 1. Спектральные параметры лоренцевских осцилляторов в уравнении (4) для двухосцилляторной [14] и восьмиосцилляторной [12] диэлектрических моделей ПТФЭ

Модель	Частота осциллятора ω_r , 10^{14} рад/с	Сила осциллятора C_i	Диапазон
ПТФЭ1	265.4	0.792	УФ
	2.356	0.210	ИК
ПТФЭ2	0.1413	0.0003	ИК
	0.2780	0.0076	
	0.8460	0.1390	
	1.914	0.1120	
	101.9	0.1950	УФ
	282.5	0.4380	
	639.5	0.1060	
	1178	0.0386	

Таблица 2. Спектральные параметры лоренцевских осцилляторов (уравнение (4)) для двухосцилляторной [15] и десятиосцилляторной [9] диэлектрических моделей тетрадекана

Модель	Частота осциллятора ω_r , 10^{16} рад/с	Сила осциллятора C_i	Диапазон	Ширина полосы g_r , 10^{15} рад/с
Тетрадекан1	1.85	1.011	УФ	—
	0.0554	0.025	ИК	—
Тетрадекан2	1.282	0.093	УФ	0.5468
	1.362	0.123		0.8354
	1.473	0.146		1.124
	1.601	0.148		1.382
	1.759	0.130		2.126
	1.962	0.111		2.187
	2.214	0.099		2.688
	2.515	0.081		3.205
	2.881	0.061		3.797
	3.346	0.039	ВУФ	4.07

Таблица 3. Спектральные параметры лоренцевских осцилляторов и дебаевских релаксаторов (уравнение (4)) для 12-осцилляторной [9] и 21-осцилляторной [13] диэлектрических моделей воды

Вода 1	Лоренцевские осцилляторы			
	Частота осциллятора ω_i , 10^{14} рад/с	Сила осциллятора C_i	Диапазон	Ширина полосы g_i , 10^{14} рад/с
	0.3144	1.458	ИК	0.2278
	1.048	0.753		0.5772
	1.397	0.151		0.4253
	3.038	0.013		0.3797
	6.379	0.076		0.8506
	125.3	0.039	УФ	7.746
	151.9	0.056		13.36
	173.2	0.092		23.39
	197.5	0.155		31.13
	226.3	0.152		44.96
	281.0	0.271		95.08
	Дебаевский релаксатор			
Частота релаксатора ω_j , 10^{11} рад/с	Сила релаксатора C_j			
1.05	74.8	СВЧ	—	
Вода 2	Лоренцевские осцилляторы			
	Частота осциллятора ω_i , 10^{13} рад/с	Сила осциллятора C_i	Диапазон	Ширина полосы g_i , 10^{13} рад/с
	0.1285	0.259	ИК	0.05954
	0.6364	1.04		1.128
	3.220	1.62		3.949
	9.493	0.555		6.045
	12.89	0.238		4.541
	30.99	0.0134		1.280
	63.49	0.0717		5.179
	1267	0.0447		113.9
	1443	0.0327	УФ	170.1
	1581	0.0466		191.3
	1772	0.0667		240.0
	1967	0.0742		250.6
	2146	0.093		282.5
	2354	0.0779		337.2
	2608	0.079		410.1
	2869	0.0418		428.3
	3258	0.107		1043
	4566	0.133		2777
	7511	0.0566		5511
	Дебаевские релаксаторы			
	Частота релаксатора ω_j , 10^{10} рад/с	Сила релаксатора C_j		
	1.04	0.47	СВЧ	
	12.1	72.62		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет диэлектрической проницаемости на мнимых частотах

В табл. 1 приведены спектральные параметры для двухосцилляторной [14] и восьмиосцилляторной [12] диэлектрических моделей ПТФЭ, использованных в настоящей работе для расчета констант Гамакера. Будем использовать обозначения ПТФЭ1 и ПТФЭ2 указанных моделей. Для тетрадекана использовали двухосцилляторную [15] (тетрадекан1) и десятиосцилляторную [9] (тетрадекан2) диэлектрические модели. Соответствующие спектральные параметры приведены в табл. 2. Для воды использовали две диэлектрические модели: с 11 лоренцевскими осцилляторами и одним дебаевским релаксатором [9] (вода1) и с 19 лоренцевскими осцилляторами и двумя дебаевскими релаксаторами [13] (вода2) (табл. 3).

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(i\xi)$ на мнимой оси, рассчитанные по указанным моделям для ПТФЭ, тетрадекана и воды, представлены на рис. 1. Различие значений $\epsilon(i\xi)$ для диэлектрических моделей ПТФЭ составляет 1.7% при $\xi = 0$ и достигает максимума 4% при $\xi = 1.2 \times 10^{14}$ рад/с (рис. 1а). На высоких частотах кривая $\epsilon(i\xi)$ для ПТФЭ2 спадает более плавно, чем для ПТФЭ1, по-видимому, за счет учета большего количества осцилляторов. Максимальная разница в значениях $\epsilon(i\xi)$ для диэлектрических моделей тетрадекана составляет около 2% при $\xi = 1.34 \times 10^{16}$ рад/с (рис. 1б). Различие значений $\epsilon(i\xi)$ для двух моделей воды достигает 16% при 1×10^{12} рад/с в ИК-диапазоне и около 7% при 2.6×10^{16} рад/с в УФ-диапазоне (рис. 1в). Рассмотрим влияние выбора функции $\epsilon(i\xi)$ на значения констант Гамакера.

Расчет констант Гамакера

Во всех расчетах констант Гамакера в качестве прослойки между двумя полупространствами брали вакуум ($\epsilon_m(i\xi) \equiv 1$). Полученные константы Гамакера для всех рассматриваемых систем приведены в табл. 4. Для систем ПТФЭ1/ПТФЭ1 и ПТФЭ2/ПТФЭ2 абсолютные значения констант Гамакера мало различаются между собой — на 2%.

В случае систем ПТФЭ с тетрадеканом наблюдается небольшая разница между константами Гамакера для каждого типа ПТФЭ и обеих моделей тетрадекана: для ПТФЭ1 — 2.4% и ПТФЭ2 — 2.2%. Полученный результат указывает на то, что увеличение числа осцилляторов и учет затухания в модели тетрадекан2 заметно не влияют на величину константы Гамакера, так же как это не влияет на $\epsilon(i\xi)$ тетрадекана2.

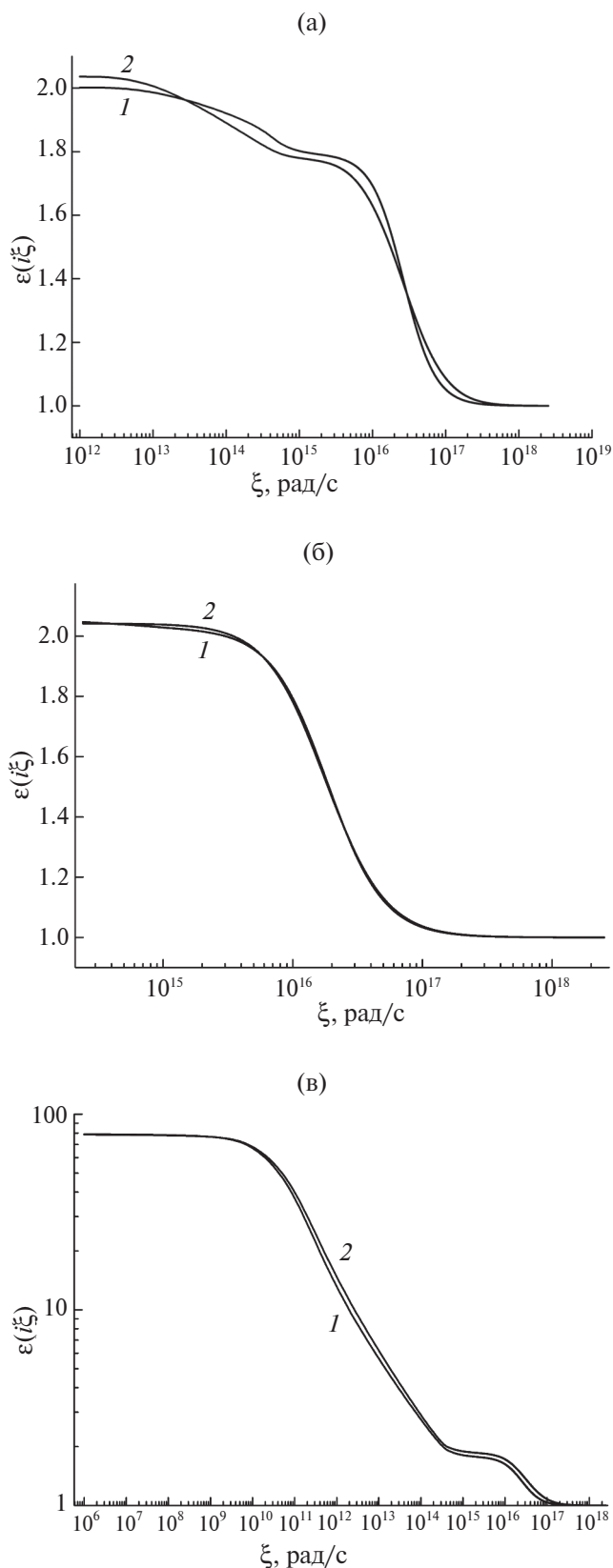


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от мнимой частоты: а — ПТФЭ1 (1), ПТФЭ2 (2); б — тетрадекан1 (1), тетрадекана2 (2); в — воды1 (1), воды2 (2).

Таблица 4. Константы Гамакера для систем ПТФЭ/ПТФЭ, ПТФЭ/тетрадекан и ПТФЭ/вода

Система	$A, 10^{-20}$ Дж
ПТФЭ1/ПТФЭ1	5.0506
ПТФЭ2/ПТФЭ2	5.1561
ПТФЭ1/тетрадекан1	5.0744
ПТФЭ2/тетрадекан1	4.9999
ПТФЭ1/тетрадекан2	4.9551
ПТФЭ2/тетрадекан2	4.8939
ПТФЭ1/вода1	4.2903
ПТФЭ2/вода1	4.2605
ПТФЭ1/вода2	5.1182
ПТФЭ2/вода2	5.1606

В случае систем ПТФЭ с водой разница между константами Гамакера составляет 19.3% в системе с ПТФЭ1 и 21.1% с ПТФЭ2. Столь большие различия между значениями констант Гамакера связаны с большими отличиями функций $\epsilon(i\xi)$ в рассматриваемых диэлектрических моделях воды.

Варьирование моделей ПТФЭ при одинаковой тестовой жидкости не приводит к большим отличиям в рассчитанных константах Гамакера (1.5% в системах с тетрадеканом и около 1% в системах с водой). Это указывает на то, что, так же как в случае с тетрадеканом, увеличение числа осцилляторов существенно не влияет на диэлектрическую проницаемость $\epsilon(i\xi)$ ПТФЭ.

Гамма-облучение ПТФЭ ведет к увеличению плотности и статической диэлектрической проницаемости [6]. Рассмотрим влияние гамма-облучения на относительные изменения константы Гамакера в зависимости от выбора диэлектрической модели.

Учет увеличения плотности ПТФЭ

Влияние плотности ПТФЭ на константы Гамакера при его взаимодействии с водой, тетрадеканом и самим собой учитывали при помощи масштабирования диэлектрической проницаемости ПТФЭ на всех мнимых частотах по уравнению Клаузиуса–Моссотти [7]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \text{const.} \quad (5)$$

Относительное изменение константы Гамакера вычисляли как $\Delta A/A$, где A — исходная константа Гамакера, а ΔA — ее изменение за счет изменения плотности [7].

Результаты расчетов относительных изменений констант Гамакера $\Delta A/A$ в зависимости от относительных изменений плотности $\Delta\rho/\rho$ для рассмотренных выше диэлектрических моделей и систем приведены на рис. 2. Между указанными величинами во всех случаях в использованном диапазоне плотности имеют место линейные зависимости. В случае системы ПТФЭ/ПТФЭ (прямые 1, 2) относительные изменения константы Гамакера $\Delta A/A$ приблизительно равны удвоенному относительному изменению плотности $\Delta\rho/\rho$. В случае систем ПТФЭ/тетрадекан (прямые 3, 4) и ПТФЭ/вода (прямые 5, 6) относительные изменения константы Гамакера $\Delta A/A$ совпадают друг с другом и с хорошей точностью равны относительному изменению плотности $\Delta\rho/\rho$, особенно при малых изменениях плотности ПТФЭ. Отметим, что максимальные изменения плотности ПТФЭ при облучении (около 10%) были взяты из эксперимента [1, 23].

Полученные результаты (рис. 2) согласуются с правилом Бергло (используемом, в частности, в методе Оуэнса–Вендта [24]). Рассчитанные от-

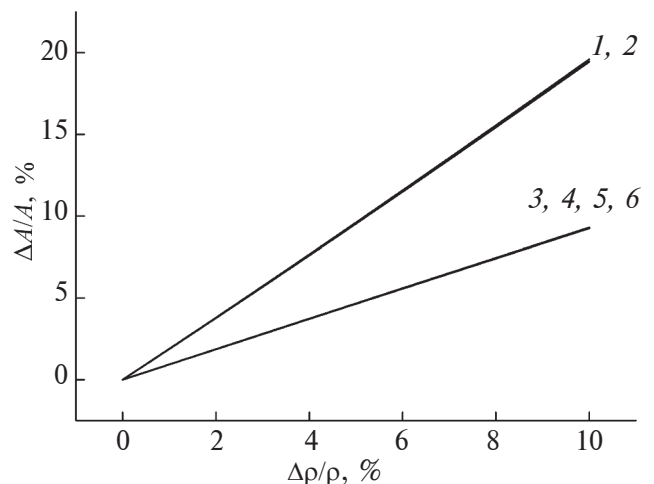


Рис. 2. Зависимость относительных изменений константы Гамакера $\Delta A/A$ от относительных изменений плотности $\Delta\rho/\rho$ для систем: ПТФЭ1/ПТФЭ1 (1); ПТФЭ2/ПТФЭ2 (2); ПТФЭ1/тетрадекан1 (3); ПТФЭ2/тетрадекан1 (4); ПТФЭ1/вода1 (5); ПТФЭ2/вода1 (6). $\Delta A/A = (A_{AmB}^p - A_{AmB}^{p_{ref}}) / A_{AmB}^{p_{ref}}$, A_{AmB}^p — константа Гамакера для новой плотности, $A_{AmB}^{p_{ref}}$ — константа Гамакера для исходной плотности.

носительные изменения константы Гамакера $\Delta A/A$ должны быть равны относительно изменению дисперсионных составляющих работы когезии ПТФЭ $\Delta W_c/W_c$ в случае системы ПТФЭ/ПТФЭ и работы адгезии $\Delta W_a/W_a$ в случае системы ПТФЭ/тестовая жидкость (уравнение (1)). По правилу Бергло дисперсионную составляющую работы адгезии W_a вычисляют как среднее геометрическое дисперсионных составляющих работы когезии твердого тела W_{cs} и работы когезии жидкости W_{cl} :

$$W_a = \sqrt{W_{cs} W_{cl}}.$$

Если работа когезии твердого тела W_{cs} изменилась на величину ΔW_{cs} , то изменение работы адгезии равно:

$$\Delta W_a = W_a \sqrt{1 + \frac{\Delta W_{cs}}{W_{cs}}} - W_a,$$

а относительное изменение работы адгезии:

$$\frac{\Delta W_a}{W_a} = \sqrt{1 + \frac{\Delta W_{cs}}{W_{cs}}} - 1 \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta W_{cs}}{W_{cs}}.$$

Таким образом, в рамках правила Бергло относительное изменение дисперсионной работы адгезии $\Delta W_a/W_a$ при изменении только дисперсионной работы когезии твердого тела W_{cs} не зависит от того, какая тестовая жидкость использована, и в случае малых изменений дисперсионной части работы когезии ΔW_{cs} примерно в два раза меньше относительного изменения работы когезии $\Delta W_{cs}/W_{cs}$. Именно это видно на рис. 2. Относительные изменения константы Гамакера $\Delta A/A$ (или дисперсионной работы адгезии $\Delta W_a/W_a$) от плотности для ПТФЭ с водой и тетрадеканом одинаковы и в два раза меньше, чем $\Delta A/A$ для самого ПТФЭ.

Таким образом, на примере систем ПТФЭ/ПТФЭ, ПТФЭ/тетрадекан и ПТФЭ/вода показано, что варьирование плотности приводит к относительным изменениям констант Гамакера, практически не зависящим от выбора диэлектрических моделей. В каждой из систем ПТФЭ/вода и ПТФЭ/тетрадекан выполняется соотношение $\Delta A/A \approx \Delta \rho/\rho$, а в системе ПТФЭ/ПТФЭ — соотношение $\Delta A/A \approx 2\Delta \rho/\rho$.

Учет радиационно-диэлектрического эффекта

В [8] было показано, что под действием радиационного облучения в диэлектрическом спектре ПТФЭ при комнатной температуре в области инфранизких частот появляется дополнительный пик диэлектрических потерь, который описыва-

ется коул-коуловским релаксатором со следующими параметрами: $\omega_j = 0.126$ рад/с (2×10^{-2} Гц), $\alpha_j = 0.35$. Сила осциллятора C_j растет с дозой облучения и достигает величин несколько десятков.

В расчетах этот радиационно-диэлектрический эффект учитывали, вводя в диэлектрическую модель ПТФЭ добавки в виде коул-коуловского релаксатора с приведенными выше значениями параметров ω_j и α_j :

$$\Delta \epsilon(i\xi) = \frac{C_j}{1 + \left(\frac{\xi}{0.126}\right)^{1-0.35}}. \quad (6)$$

Сила коул-коуловского релаксатора C_j варьировалась от нуля до 100. При расчете константы Гамакера роль релаксатора сводится только к тому, что он добавляет свою безразмерную силу к статической диэлектрической проницаемости ПТФЭ на нулевой мацубаровской частоте (при $\xi = 0$). Это иллюстрирует табл. 5, где показан вклад добавки (6) в полную величину функции $\epsilon(i\xi_n)$ на различных мацубаровских частотах и при различных значениях силы осциллятора C_j . Видно, что коул-коуловский релаксатор вносит существенные изменения в $\epsilon(i\xi_n)$ гамма-облученного ПТФЭ только на нулевой мацубаровской частоте. Уже на первой мацубаровской частоте относительные изменения в $\epsilon(i\xi_n)$, например для $\Delta \epsilon = 10$, составляют $7.00 \times 10^{-8}\%$. Таким образом, изменением диэлектрической проницаемости ПТФЭ на других мацубаровских частотах при $n \geq 1$ можно пренебречь. Поэтому изменение константы Гамакера A при облучении определяется изменением только первого члена в ряду (2), остальные члены ряда (2) остаются без изменений. Тогда для изменения константы Гамакера ΔA_{AmB} за счет радиационно-диэлектрического эффекта можно записать [7]:

$$\Delta A_{AmB} = A_{AmB}^{\text{обл}} - A_{AmB}^{\text{необл}} = \frac{3kT}{4} (I_{AmB}^{\text{обл}} - I_{AmB}^{\text{необл}}),$$

$$I_{AmB}^{\text{обл}} = \frac{\epsilon(0)^{\text{обл}} - 1}{\epsilon(0)^{\text{обл}} + 1} \cdot \frac{\epsilon(0)^B - 1}{\epsilon(0)^B + 1},$$

$$I_{AmB}^{\text{необл}} = \frac{\epsilon(0)^{\text{необл}} - 1}{\epsilon(0)^{\text{необл}} + 1} \cdot \frac{\epsilon(0)^B - 1}{\epsilon(0)^B + 1},$$

где $\epsilon(0)^{\text{необл}}$, $\epsilon(0)^{\text{обл}}$, $\epsilon(0)^B$ — статические диэлектрические проницаемости ПТФЭ до и после облучения и тестовой жидкости B соответственно.

Таблица 5. Вклад коул-коуловского релаксатора $\Delta\epsilon(i\xi_n)$ (6) в величину $\epsilon(i\xi)$ облученного ПТФЭ на различных мацубаровских частотах, вычисленный как $100\% \Delta\epsilon(i\xi_n)/\epsilon(i\xi_n)$ при различных C_j и $\Delta\epsilon$

$\Delta\epsilon$	C_j	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 10$
5	3	150	2.62×10^{-8}	1.74×10^{-8}	6.40×10^{-9}
10	8	400	7.00×10^{-8}	4.64×10^{-8}	1.69×10^{-8}
60	58	2900	5.07×10^{-7}	3.36×10^{-7}	1.23×10^{-7}

В относительных единицах изменение константы Гамакера примет вид:

$$\Delta A_{AmB}/A_{AmB}^{необл} = (A_{AmB}^{obl} - A_{AmB}^{необл})/A_{AmB}^{необл}.$$

На рис. 3 представлены рассчитанные относительные изменения констант Гамакера в зависимости от диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon(0)$ (равного силе осциллятора C_j в уравнении (6)). Видно, что во всех исследованных системах относительные изменения константы Гамакера быстро возрастают при малых $\Delta\epsilon(0)$, после чего выходят на плато. В отличие от вышеописанных данных об изменении плотности (рис. 2) относительные изменения константы Гамакера в зависимости от диэлектрического инкремента не согласуются с правилом Бергло. В случае систем ПТФЭ/вода и ПТФЭ/тетрадекан значения $\Delta A/A$ разные и не совпадают с половиной значения $\Delta A/A$ в случае системы ПТФЭ/ПТФЭ. Наибольшие изменения

$\Delta A/A$ наблюдаются для систем: ПТФЭ2/ПТФЭ2 (кривая 5) — около 6%, ПТФЭ2/вода1 и ПТФЭ2/вода2 (кривые 3, 4) — 5.7 и 4.5% соответственно; ПТФЭ2/тетрадекан1 и ПТФЭ2/тетрадекан2 (кривые 1, 2) — 1.6 и 0.8% соответственно.

Во всех расчетах суммарное изменение плотности и статической диэлектрической проницаемости гамма-облученного ПТФЭ вызывает изменение константы Гамакера не более 6% в системах с тетрадеканом и не более 11% в системах с водой (рис. 2, 3). Этого недостаточно, чтобы объяснить значительные изменения полярной компоненты поверхностной энергии гамма-облученного ПТФЭ около 50%, экспериментально установленные в [6]. Ранее в [6, 7] была показана корреляция между поверхностной энергией и объемными диэлектрическими свойствами ПТФЭ, прямая корреляция между этими свойствами и химическим составом поверхности отсутствовала.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что увеличение полярной компоненты поверхностной энергии в облученном ПТФЭ не может быть объяснено существованием на его поверхности каких-либо полярных групп, как это было предложено в [25, 26], а необходимо учитывать вклад электростатического взаимодействия стабилизированных зарядов с диполями полярной жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Абсолютные значения констант Гамакера в системах ПТФЭ/ПТФЭ и ПТФЭ/тетрадекан изменяются в зависимости от выбора диэлектрической модели не более чем на 2.4%. В случае систем ПТФЭ/вода эти отличия составляют 21%. Относительные изменения констант Гамакера при относительных изменениях плотности ПТФЭ (вплоть до 10%) не зависят от выбора диэлектрической модели. Относительные изменения констант Гамакера в зависимости от диэлектрического

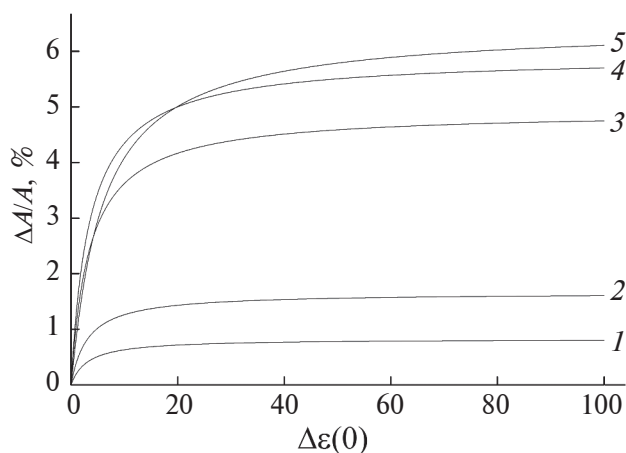


Рис. 3. Относительные изменения констант Гамакера в зависимости от диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon(0)$ (6) после облучения для систем: ПТФЭ2/тетрадекан1 (1); ПТФЭ2/тетрадекан2 (2); ПТФЭ2/вода1 (3); 3 ПТФЭ2/вода1 (4); ПТФЭ2/ПТФЭ2 (5).

$$\Delta A/A = (A_{AmB}^{obl} - A_{AmB}^{необл})/A_{AmB}^{необл}.$$

инкремента ПТФЭ слабо зависят (в пределах 2%) от выбора диэлектрической модели. Суммарное увеличение работы адгезии за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий с учетом изменений как плотности, так и статической диэлектрической проницаемости после гамма-облучения ПТФЭ не превышает 11% для всех диэлектрических моделей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фторполимеры / Ред. Уолл Л. М.: Мир, 1975. 448 с.
2. Хатинов С.А., Жутаева Ю.Р., Сичкар В.П. // Высокмолекулярные соединения. В. 1998. Т. 40. № 12. С. 2068.
3. Матвеев В.К., Сурнин В.А., Вайсберг С.Э. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 1. С. 40.
4. Khatipov S.A., Zhutayeva Yu.R., Smirnova N.A., Sichkar V.P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 151. P. 324.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00139-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00139-1)
5. Хатинов С.А. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 5. С. 323.
<https://doi.org/10.1023/a:1011914004155>
6. Обвинцев А.Ю., Садовская Н.В., Хатинов С.А., Бузник В.М. // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 52.
<https://doi.org/10.7868/S0207352817090086>
7. Обвинцев А.Ю., Серов С.А., Садовская Н.В., Хатинов С.А., Бузник В.М. // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2018. № 10. С. 52.
<https://doi.org/10.1134/S0207352818100141>
8. Хатинов С.А., Жутаева Ю.Р. Радиационно-индуцированная электропроводность и поляризация полимерных диэлектриков. М.: Техсервис, 2011. 140 с.
9. Parsegian V.A. Van der Waals Forces // Cambridge University Press, 2006. P. 396.
10. Gudarzi M.M., Aboutalebi S.H. // Sci. Adv. 2021. V. 7. № 22. P. eabg2272.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abg2272>
11. Hopkins J.C. Morphological and Material Effects in Van Der Waals Interactions. Doctoral Dissertations. University of Massachusetts Amherst. 2016. 110 p.
<https://doi.org/doi.org/10.7275/8442755.0>
12. Van Zwol P.J., Palasantzas G. // Phys. Rev. 2010. V. 81. № 6. P. 062502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.81.062502>
13. Fiedler J., Bostrom M., Persson C. et al. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 15. P. 3103.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00410>
14. Drummond C.J., Georgaklis G., Chan D.Y.C. // Langmuir. 1996. V. 12. № 11. P. 2617.
<https://doi.org/10.1021/la951020v>
15. Hough D.B., White L.R. // J. Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 14. № 1. P. 3.
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(80\)80006-6](https://doi.org/10.1016/0001-8686(80)80006-6)
16. Израелашвили Дж.Н. Межмолекулярные и поверхностные силы / Ред. Яминский И.В. М.: Научный Мир, 2011. 456 с.
17. Hamaker H.C. // Physica. 1937. V. 4. № 10. P. 1058.
[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7)
18. Israelachvili J.N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1973. V. 69. P. 1729.
<https://doi.org/10.1039/F29736901729>
19. Shen Q. // J. Mater. Res. Bull. 2021. V. 133. P. 111082.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111082>
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 656 с.
21. Ninham B.W., Parsegian V.A. // J. Biophys. 1970. V. 10. P. 646.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(70\)86326-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(70)86326-3)
22. Ninham B.W., Parsegian V.A. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4578.
<https://doi.org/10.1063/1.1673689>
23. Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 228 с.
24. Owens D.K., Wendt R.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 8. P. 1741.
<https://doi.org/10.1002/APP.1969.070130815>
25. Khan M.S., Lehmann D., Heinrich G. // J. Express Polymer Lett. V. 2. № 4. 2008. P. 284.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.34>
26. Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Аллаяров С.Р., Демидов С.В. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 380.
<https://doi.org/10.31857/S0023119321050090>

Quantitative Analysis of the Dispersion Interaction of Liquids with the Surface of Gamma-Irradiated PTFE

A. Yu. Obvintsev^{1, *}, S. A. Serov¹, S. A. Khatipov¹, N. V. Sadovskaya^{1, 2}

¹ООО “NPP “Arflon”, Moscow, 109456 Russia

²Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, 119333 Russia

*e-mail: obvsun@mail.ru

Hamaker constants were calculated for the PTFE/PTFE, PTFE/tetradecane and PTFE/water systems (PTFE — polytetrafluoroethylene) using various dielectric models. It is shown that the choice of dielectric model significantly affects the absolute values of the Hamaker constants and has virtually no effect on their relative changes depending on the density and dielectric increment of PTFE. The total calculated changes in the adhesion work due to van der Waals interactions, taking into account changes in density and dielectric increment in gamma-irradiated PTFE, do not exceed 11% for all dielectric models used. It is concluded that changes in surface energy upon PTFE irradiation cannot be explained by an increase in the contribution of the van der Waals interaction due to polar radiolysis products. It is necessary to take into account the electrostatic interaction of stabilized charges with dipoles of the polar liquid.

Keywords: polytetrafluoroethylene, gamma irradiation, Hamaker constants, Lifshitz theory, van der Waals interactions, dielectric models, permittivity, dielectric increment, Matsubara frequencies, surface energy, density.

УДК 621.315.592

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ GaAs НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ДЛЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ПРИБОРОВ

© 2024 г. В. В. Лендяшова^{a, b, *}, И. В. Илькив^{a, b, **}, Б. Р. Бородин^c, Д. А. Кириленко^c,
А. С. Драгунова^{d, b}, Т.М. Шугабаев^{a, b}, Г. Э. Цырлин^{a, b, e}

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

^bСанкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет
им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия

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

^dМеждународная лаборатория квантовой оптоэлектроники, Национальный исследовательский университет
“Высшая школа экономики”, Санкт-Петербург, 190008 Россия

^eУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия

*e-mail: erilerican@gmail.com

**e-mail: fiskerr@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.12.2023 г.

После доработки 25.02.2024 г.

Принята к публикации 25.02.2024 г.

В работе представлены экспериментальные результаты по исследованию процессов роста GaAs слоев на подложках кремния методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Установлено, что формирование буферного Si слоя в едином ростовом процессе позволяет существенно повысить кристаллическое качество формируемых на его поверхности GaAs слоев, а также предотвратить формирование антифазных доменов как на разориентированных в направлении [110], так и на сингулярных на Si(100) подложках. Продемонстрировано, что применение циклического термического отжига при температурах 350–660°C в потоке атомов мышьяка позволяет снизить количество прорастающих дислокаций и повысить гладкость поверхности в GaAs слоев. Рассмотрены возможные механизмы, приводящие к улучшению качества приповерхностных слоев GaAs. Показано, что полученные таким образом слои GaAs субмикронной толщины на сингулярных подложках Si(100) обладают среднеквадратичным значением шероховатости поверхности 1.9 нм. Представлена принципиальная возможность использования тонких слоев GaAs на кремнии в качестве шаблонов для формирования на их основе светоизлучающих полупроводниковых гетероструктур с активной областью на основе самоорганизующихся квантовых точек InAs и квантовой ямы InGaAs. Показано, что полученные материалы демонстрируют фотолюминесценцию в области длины волны излучения 1.2 мкм при комнатной температуре.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая эпитаксия, полупроводники, кремний, арсенид галлия, арсенид индия, арсенид индия галлия, субмикронные слои, квантовые точки, полупроводниковые гетероструктуры, телекоммуникации.

DOI: 10.31857/S1028096024070052, EDN: EVLBUX

ВВЕДЕНИЕ

Интеграция полупроводниковых приборов на основе материалов типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и кремния до сих пор представляет значительный интерес. Это открывает широкие возможности для создания активных приборов фотоники, таких как лазеры, светодиоды, фотодетекторы в области длин волн второго и третьего телекоммуникационных окон,

объединенных напрямую с пассивными элементами — волноводами, фильтрами, разветвителями и сумматорами на базе кремниевой платформы [1–3]. Тем не менее, такая интеграция до сих пор остается достаточно сложной научной задачей. Один из перспективных подходов к ее решению основан на прямом синтезе материалов типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ на поверхности кремниевых подложек. Несмотря

на то, что к настоящему времени были достигнуты определенные успехи в области получения планарных гетероструктур типа $A^{III}B^V$ на кремнии, а также создании на их основе инжекционных лазеров с непрерывным режимом работы при комнатной температуре [4], синтез буферных слоев с высоким кристаллическим качеством до сих пор представляет большую сложность. Это связано с тем, что наличие полярных плоскостей соединений типа $A^{III}B^V$ приводит к возникновению антифазных границ в процессе роста на Si поверхности, а несоответствие параметров решеток между ними — к появлению большого количества пронизывающих дислокаций [5]. Улучшение кристаллического качества формируемых на кремнии слоев типа $A^{III}B^V$ обычно достигается формированием достаточно толстых (порядка 5–7 мкм) буферных слоев градиентного состава [6,7], в том числе включающих напряженные слои сверхрешетки [8, 9], а также использованием подложек Si(100) с отклонением 4° – 6° в направлении [110] [8], пространственно-ограниченном ростом [10, 11] и т.д. Однако, несмотря на достигнутые результаты [6–11], высокий расход материалов и технологическая сложность процесса формирования слоев до сих пор остаются основными проблемами подобных подходов. Поэтому все более актуальными становятся исследования, направленные главным образом на уменьшение толщины буферного слоя. Кроме того, высокий интерес вызывает использование вместо квантовых ям массивов самоорганизующихся квантовых точек (КТ) материалов типа $A^{III}B^V$, которые в меньшей степени подвержены влиянию дислокаций [12–20], в качестве активной области для создания светоизлучающих приборов.

Настоящая работа посвящена исследованию возможностей получения тонких эпитаксиальных слоев GaAs на поверхности подложек Si(100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), а также формирования на их основе светоизлучающих полупроводниковых гетероструктур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложек были использованы круглые пластины Si(100) диаметром 50.8 мм как сингулярные Si(100), так и с разориентацией кристаллитов в 4° относительно направления [110]. Перед проведением экспериментов по росту осуществляли жидкофазное химическое травление подложек способом, основанным на методе Ширази [21]. Синтез образцов осуществляли в едином технологическом цикле с использованием МПЭ-установки Riber Compact 21 EB200, оборудованной эффузионными источниками для

роста соединений типа $A^{III}B^V$, а также электронно-лучевым испарителем для осаждения кремния. После формирования буферного слоя Si толщиной 50 нм осуществляли рост слоя GaAs общей толщиной 850 нм. Сначала был выращен низкотемпературный (при $T_s = 350^\circ\text{C}$) слой толщиной 150 нм, за которым следовал слой, полученный при промежуточной температуре ($T_s = 450^\circ\text{C}$), толщиной 200 нм, включающий упругонапряженный фильтр-слой InGaAs толщиной 100 нм, и высокотемпературный ($T_s = 550^\circ\text{C}$) слой толщиной 0.5 мкм.

Исследования морфологических особенностей синтезированных образцов осуществляли методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для этого были использован атомно-силовой микроскоп Ntegra Aura, работающий в полуконтактном режиме с использованием кремниевых зондов (HANC, TipsNano) с радиусом кривизны кончика <10 нм. Измерения оптических свойств проводили методом фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре. Накачку осуществляли зеленым лазером с длиной волны 527 нм, работающем на генерации второй гармоники. Спектры фотолюминесценции регистрировали с помощью InGaAs-фотодетектора. Ширина входной и выходной щелей монохроматора составляла 1500 мкм с решеткой 400 (1200).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было сказано, использование Si(100) подложек с кристаллитами, разориентированными относительно направления [110] на 4° и более градусов позволяет избежать образование антифазных границ в слоях GaAs за счет поверхности с двухатомным порядком ступеней. Однако для создания микроэлектронных приборов требуется использование сингулярных подложек кремния с разориентацией зерен менее 0.5° . В свою очередь, двухатомный порядок ступеней может быть достигнут и на подложках с кристаллитами, разориентированными менее чем на 4° , в том числе сингулярных, как было недавно показано в работах [22, 23].

С этой целью был сформирован тонкий буферный Si слой с помощью описанного выше метода. Для этого предварительно подготовленные разориентированные и сингулярные пластины кремния загружали в МПЭ-установку и проводили их термический отжиг при температуре 1100°C с целью удаления тонкого слоя оксида. Затем при температуре 600°C выращивали буферный слой Si толщиной 50 нм и осуществляли

его высокотемпературный отжиг при 1100°C для достижения режима формирования эшелонных ступеней на сингулярной поверхности. После этого температуру подложки понижали до 350°C для роста буферного слоя GaAs. Далее выращивали низкотемпературный зародышевый слой GaAs толщиной 150 нм, который является важным этапом формирования всех последующих слоев для подавления антифазных границ и уменьшения плотности прорастающих дислокаций [24]. Затем температуру подложки поднимали до 450°C и осуществляли последовательный рост 50 нм слоя GaAs, 100 нм слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ и 50 нм слоя GaAs. Использование тройного раствора в качестве фильтр-слоя также позволяет повысить вероятность аннигиляции пронизывающих дислокаций. После этого, при температуре 550°C выращивали слой GaAs толщиной 0.5 мкм и осуществляли циклический термический отжиг выращенных слоев, что, в свою очередь, также позволяет снизить плотность пронизывающих дислокаций [25].

На рис. 1а, 1в, 1д представлены РЭМ-изображения поверхности слоев GaAs, синтезированных

на различных подложках. Видно, что на поверхности слоя GaAs, выращенного на сингулярной подложке Si(100) без буферного слоя кремния имеются множественные дефекты, включая ямки и их эшелоны. В свою очередь, на поверхности слоев GaAs, выращенных на подложках с тонким буферным Si слоем, подобные дефекты отсутствуют (рис. 1в, 1д). Следует отметить, что между слоем GaAs, выращенным на разориентированной подложке с использованием буферного слоя кремния, и аналогичным слоем, выращенным на сингулярной подложке, существует заметное различие в морфологии поверхности. Слой GaAs, выращенный на Si(100), более гладкий и однородный. Более детальное исследование поверхности, выполненное с помощью АСМ, показало, что для слоев на разориентированных подложках Si среднеквадратичная шероховатость (RMS) в области сканирования 10×10 мкм составляет 3–5 нм (рис. 1б). В то же самое время для слоев, выращенных на Si(100) (рис. 1г), в области сканирования достигается среднеквадратичная шероховатость порядка 1.9 нм. Близкие значения

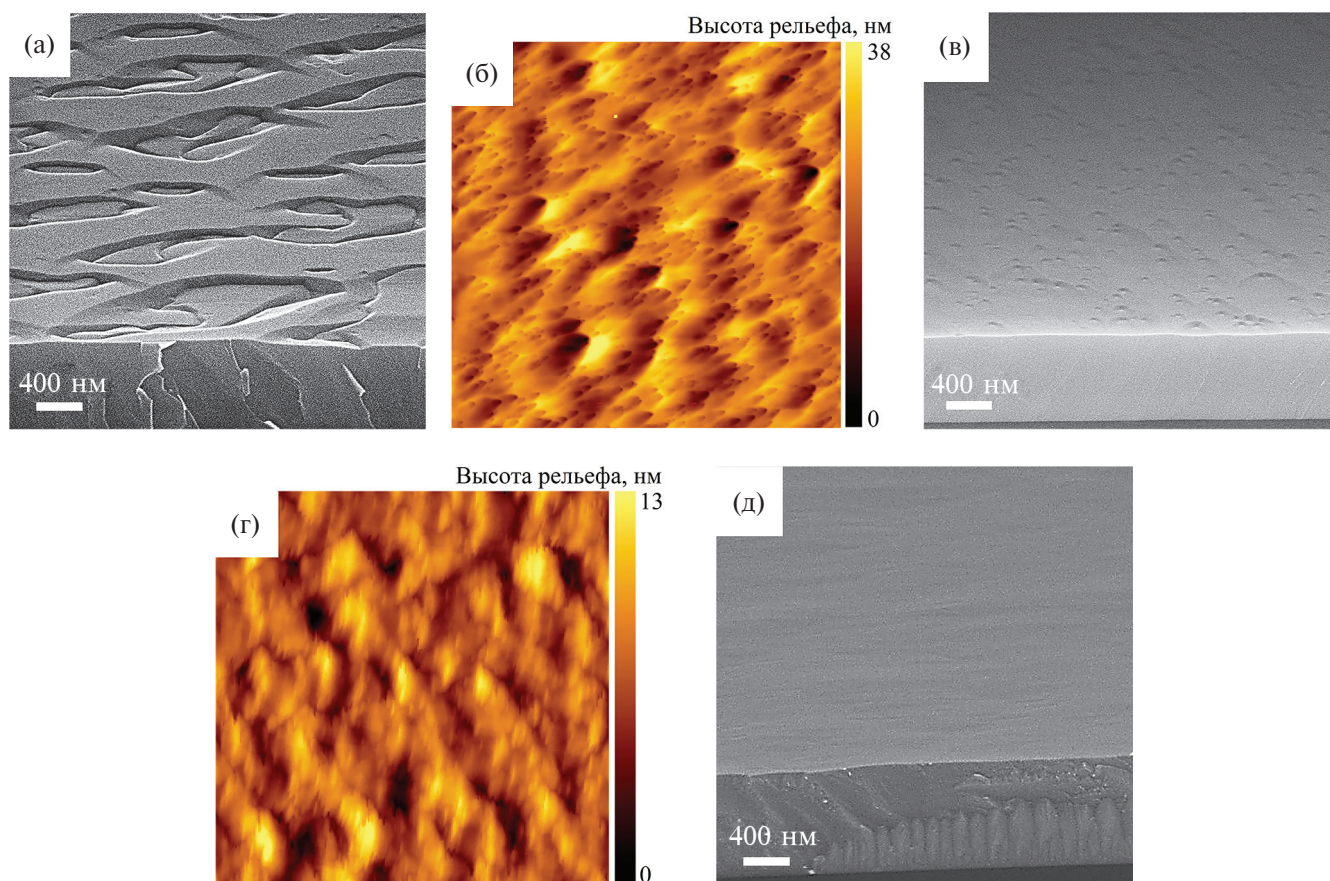


Рис. 1. РЭМ- (а, в, д) и АСМ-изображения (б, г) поверхности слоя GaAs, выращенного без буферного слоя Si и отжига на подложке Si(100) (а); с буферным слоем Si на подложке Si(100) с разориентацией кристаллитов 4° (б, в); с буферным слоем Si на подложке Si(100) (г, д). Для АСМ-изображений область сканирования составляет 10×10 мкм.

среднеквадратичной шероховатости буферных слоев (например, около 2.85 нм [17]) в системе GaAs/Si были получены ранее только для случаев толстых буферов (более 2 мкм). Кроме того, важно отметить, что в обоих случаях отсутствуют границы антифазных доменов на поверхности слоев GaAs, что подтверждает достижение режима формирования эшелонов ступеней при росте на подложке Si(100). Таким образом, был разработан новый подход к формированию гладких слоев GaAs субмикронной толщины (850 нм).

Для оценки возможности использования слоев GaAs на кремнии в качестве шаблонов для последующего формирования на их основе светоизлучающих приборов были проведены дополнительные ростовые эксперименты. Для этого пластина кремния с буферным слоем GaAs была разделена на четыре одинаковые части, после чего 1/4 часть подложки Si(100) повторно загружали в МПЭ-установку для формирования слоев активной области. Был выполнен последовательный рост 150 нм слоя GaAs, 150 нм слоя $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и 100 нм слоя GaAs при температуре 550°C. Затем при температуре 480°C осуществляли самоорганизующийся рост КТ InAs с эффективной толщиной осажденного материала 7.6 Å (2.5 монослоя) и покрывающей их квантовой ямы $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ толщиной 5 нм (dots-under-the-well, DUWELL-структур [26]). После этого температуру подложки повышали до 590°C и выращивали 100 нм слой GaAs, поверх которого при температуре 550°C формировали двойной покровный слой из 100 нм $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и 10 нм GaAs. По завершении роста образец охлаждали до комнатной температуры и выгружался из МПЭ-установки для исследования его оптических свойств.

На рис. 2 представлен спектр фотолюминесценции полученного образца. Максимум интенсивности фотолюминесценции находится около 1196 нм, а полная ширина на половине высоты максимума составляет порядка 81 мЭВ. Относительно широкий спектр может быть связан с близким к бимодальному распределением квантовых точек по размеру [27, 28]. Неоднородность размеров островков при относительно малых эффективных толщинах осажденного материала встречается в системах материалов InAs/InP, InAs/GaAs и может быть связана с наличием энергетических барьеров [29, 30]. Оптические свойства КТ InAs в GaAs на подложке кремния сравнивали с аналогичной светоизлучающей полупроводниковой гетероструктурой InAs/InGaAs на подложке GaAs. В результате было установлено, что интенсивность сигнала фотолюминесценции (в точке максимума) от созданной в настоящей

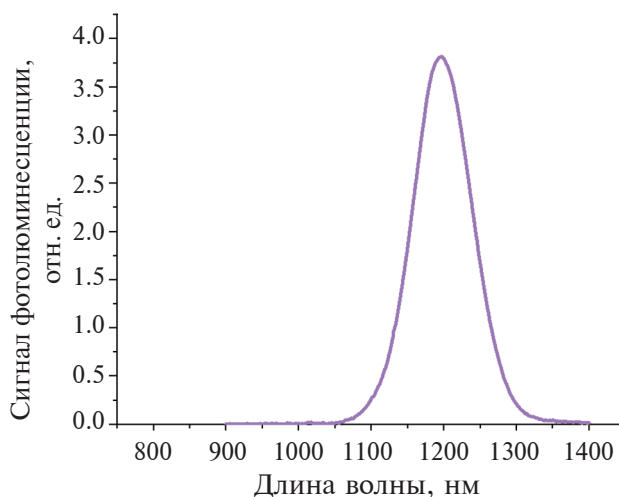


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции от квантовых точек InAs, покрытых квантовой ямой InGaAs, внедренных в слой GaAs на подложке Si(100).

работе DUWELL-структуры InAs/InGaAs в GaAs на подложке кремния, в сравнении с аналогичной гетероструктурой на подложке GaAs, составляет порядка 55%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано получение эпитаксиальных GaAs слоев субмикронной толщины на подложках кремния методом молекулярно-пучковой эпитаксии для создания светоизлучающих приборов. Было установлено, что использование тонких буферных Si слоев позволяет существенным образом повысить кристаллическое качество впоследствии формируемых слоев GaAs. На поверхности сформированных буферных слоев GaAs субмикронной толщины были синтезированы полупроводниковые гетероструктуры с активными слоями на основе КТ InAs и покрывающей их квантовой ямы InGaAs, демонстрирующие фотолюминесценцию в области длины волны излучения 1.2 мкм при комнатной температуре. Полученные результаты представляют значительный интерес для создания новых светоизлучающих устройств, монолитно объединенных с приборами на основе кремния.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез образцов был выполнен при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках проекта № 23-79-01117. РЭМ-исследования были выполнены в рамках госзадания (0791-2023-0004). АСМ-исследования были выполнены при финансовой поддержке Мини-

стерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект научных исследований № 2019-1442 (код научной темы FSER-2020-0013). Исследования оптических свойств были выполнены с использованием “Комплексного оптоэлектронного стенда № 2087168” на базе НИУ ВШЭ. Кириленко Д.А. и Цырлин Г. Э. выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с участием людей в качестве объектов исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomson D., Zilkie A., Bowers J.E., Komljenovic T., Reed G.T., Vivien L., Marris-Morini D., Cassan E., Virot L., Fédéli J.M., Hartmann J.M., Schmid J.H., Xu D.X., Boeuf F., O'Brien P., Mashanovich G.Z., Nedeljkovic M.N. // *J. Opt.* 2016. V. 18. № 7. P. 073003.
<https://www.doi.org/10.1088/2040-8978/18/7/073003>
2. Chen X., Milosevic M.M., Stanković S., Reynolds S., Bucio T.D., Li K., Thomson D.J., Gardes F., Reed G.T. // *Proc. IEEE*. 2018. V. 106. № 12. P. 2101.
<https://www.doi.org/10.1109/JPROC.2018.2854372>
3. Tang M., Park J.S., Wang Z., Chen S., Jurczak P., Seeds A., Liu H. // *Prog. Quantum Electronics*. 2019. V. 66. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pquantelec.2019.05.002>
4. Jiang C., Liu H., Wang J., Ren X., Wang Q., Liu Z., Ma B., Liu K., Ren R., Zhang Y., Cai S., Huang Y. // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. № 6. P. 061102.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0098264>
5. Li Q., Lau K.M. // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2017. V. 63. № 4. P. 105.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2017.10.001>
6. Tanoto H., Yoon S.F., Lew K.L., Loke W.K., Dohrman C., Fitzgerald E.A., Tang L.J. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. № 14. P. 141905.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3243984>
7. Loke W.K., Wang Y., Gao Y., Khaw L., Lee K.E.K., Tan C.S., Fitzgerald E.A., Yoon S.F. // *Mater. Sci. Semicond.* 2022. V. 146. P. 106663.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106663>
8. Kunert B., Mols Y., Baryshniskova M., Waldron N., Schulze A., Langer R. // *Semicond. Sci. Technol.* 2018. V. 33. № 9. P. 093002.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6641/aad655>
9. Norman J.C., Jung D., Zhang Z., Wan Y., Liu S., Shang C., Herrick R.W., Chow W.W., Gossard A.C., Bowers J.E. // *IEEE J. Quantum Electron.* 2019. V. 55. № 2. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1109/JQE.2019.2901508>
10. Norman J., Kennedy M.J., Selvidge J., Li Q., Wan Y., Liu A.Y., Callahan P.G., Echlin M.P., Pollock T.M., Lau K.M., Gossard A.C., Bowers J.E. // *Opt. Express*. 2017. V. 25. № 4. P. 3927.
<https://www.doi.org/10.1364/OE.25.003927>
11. Wan Y., Norman J., Li Q., Kennedy M.J., Di L., Zhang C., Huang D., Zhang Z., Liu A.Y., Torres A., Jung D., Gossard A.C., Hu E.L., Lau K.M., Bowers J.E. // *Optica*. 2017. V. 4. № 8. P. 940.
<https://www.doi.org/10.1364/OPTICA.4.000940>
12. Benyoucef M., Alzoubi T., Reithmaier J.P., Wu M., Trampert A. // *Physica Status Solidi A*. 2014. V. 211. № 4. P. 817.
<https://www.doi.org/10.1002/pssa.201330395>
13. Wu M., Trampert A., Al-Zoubi T., Benyoucef M., Reithmaier J.P. // *Acta Materialia*. 2015. V. 90. P. 133.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.02.042>
14. Wang J.S., Chen J.F., Huang J.L., Wang P.Y., Guo X.J. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 19. P. 3027.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1323735>
15. Zhao Z.M., Hul'ko O., Kim H.J., Liu J., Sugahara T., Shi B., Xie Y.H. // *J. Crystal Growth*. 2004. V. 271. № 3–4. P. 450.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.013>
16. Kwoen J., Jang B., Lee J., Kageyama T., Watanabe K., Arakawa Y. // *Optics Express*. 2018. V. 26. № 9. P. 11568.
<https://www.doi.org/10.1364/OE.26.011568>
17. Wang Y., Ma B., Li J., Liu Z., Jiang C., Li C., Lui H., Zhang Y., Zhang Y., Wang Q., Xie X., Qiu X., Ren X., Wei X. // *Optics Express*. 2023. V. 31. № 3. P. 4862.
<https://www.doi.org/10.1364/OE.475976>
18. Wang T., Liu H., Lee A., Pozzi F., Seeds A. // *Optics Express*. 2011. V. 19. № 12. P. 11381.
<https://www.doi.org/10.1364/OE.19.011381>
19. Chen S.M., Tang M.C., Wu J., Jiang Q., Dorogan V.G., Benamara M., Mazur Y.I., Salamo G.J., Seeds A.J., Liu H. // *Electronics Lett.* 2014. V. 50. № 20. P. 1467.
<https://www.doi.org/10.1049/el.2014.2414>
20. Chen S., Li W., Wu J., Jiang Q., Tang M., Shutts S., Elliott S.N., Sobiesierski A., Seeds A.J., Ross I., Smowton P.M., Liu H. // *Nature Photonics*. 2016. V. 10. № 5. P. 307.
<https://www.doi.org/10.1038/nphoton.2016.21>
21. Ishizaka A., Shiraki Y. // *J. Electrochem. Soc.* 1986. V. 133. № 4. P. 666.
<https://www.doi.org/10.1149/1.2108651>
22. Kasu M., Kobayashi N. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994. V. 33. № 1S. P. 712.
<https://www.doi.org/10.1143/jjap.33.712>
23. Kasu M., Kobayashi N. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. № 5. P. 3026.
<https://www.doi.org/10.1063/1.360053>
24. Choi D., Harris J.S., E. Kim E., McIntyre P.C., Cagnon J., Stemmer S. // *J. Cryst. Growth*. 2009. V. 311. № 7. P. 1962.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.09.138>
25. Jung D., Callahan P.G., Shin B., Mukherjee K., Gossard A.C., Bowers J.E. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. № 22. P. 225703.
<https://www.doi.org/10.1063/1.5001360>

26. Садофьев Ю. Г. // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 11. С. 1393.
<https://www.doi.org/10.1134/S106378261211019X>
27. Ilkiv I., Lendyashova V., Talalaev V., Borodin B., Mokhov D., Reznik R., Cirlin G. MBE Growth and Optical Properties of InAs Quantum Dots in Si. // Proc. 2022 International Conference Laser Optics, Saint Petersburg, Russia. 2022. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1109/ICLO54117.2022.9839762>
28. Lendyashova V.V., Ilkiv I.V., Borodin B.R., Ubyivovk E.V., Reznik R.R., Talalaev V.G., Cirlin G.E. // St. Petersburg Polytechnic University Journal: Physics and Mathematics. 2022. V. 15. Iss. 3.2. P. 75.
<https://www.doi.org/10.18721/JPM.153.214>
29. Bansal B., Gokhale M.R., Bhattacharya A., Arora B.M. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. № 9. P. 094303.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2710292>
30. Su X.B., Ding Y., Ma B., Zhang K.L., Chen Z.S., Li J.L., Cui X.R., Xu Y.Q., Ni H.Q., Niu Z.C. // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1186/s11671-018-2472-y>

Formation of Thin GaAs Buffer Layers on Silicon for Light-Emitting Devices

V. V. Lendyashova^{1,2,*}, I. V. Ilkiv^{1,2,**}, B. R. Borodin³, D. A. Kirilenko³, A. S. Dragunova^{4,2},
T.M. Shugabaev^{1,2}, G. E. Cirlin^{1,2,5}

¹Saint Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

²Alferov University, St. Petersburg, 194021 Russia

³Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

⁴International laboratory of quantum optoelectronics, HSE University, St. Petersburg, 190008 Russia

⁵ITMO University, St. Petersburg, 197101 Russia

*e-mail: erilerican@gmail.com

**e-mail: fiskerr@ymail.com

This paper presents the experimental results on research of growth processes of GaAs layers on silicon substrates by molecular beam epitaxy. The formation of buffer Si layer in a single growth process has been found to significantly improve the crystalline quality of the GaAs layers formed on its surface, as well as to prevent the formation of anti-phase domains both on of fcuted towards the [110] direction and on singular Si(100) substrates. It has been demonstrated that the use of cyclic thermal annealing at temperatures 350–660°C in the flow of arsenic atoms makes it possible to reduce the number of threading dislocations and increase the smoothness of the GaAs layers surface. At the same time, the article considers possible mechanisms that lead to an improvement in the quality of the surface layers of GaAs. It is shown that the thus obtained GaAs layers of submicron thickness on the singular Si(100) substrates have a mean square value of surface roughness 1.9 nm. The principal possibility of using thin GaAs layers on silicon as templates for forming on them light-emitting semiconductor heterostructures with active area based on self-organizing InAs quantum dots and InGaAs quantum well is presented. They are shown to exhibit photoluminescence at 1.2 μm at room temperature.

Keywords: molecular beam epitaxy, semiconductors, silicon, gallium arsenide, indium arsenide, indium gallium arsenide, submicron layers, quantum dots, semiconductor heterostructures, telecommunications.

УДК 538.9:539.2

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ШУНГИТА КАК “КОНТЕЙНЕРА” ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2024 г. В. Б. Пикулев^а, *, С. В. Логинова^а

^аПетрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 Россия

*e-mail: pikulev@petrsu.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

Предложена модель структуры термически модифицированного шунгитового углерода, который может быть использован в качестве контейнера для получения и длительного удержания наноразмерных частиц. Такие наночастицы охарактеризованы по присущей им фотолюминесцентной активности. Поскольку наноразмерные частицы углерода не вступают в химическое взаимодействие с шунгитовой матрицей при нормальных условиях, их люминесцентные свойства сохраняются длительное время. Описание многоуровневой структуры шунгитового углерода моделью хаотически ориентированных агломераций турбостратных стопок графеновых листов подтверждено данными рентгенографического эксперимента.

Ключевые слова: шунгит, модель структуры, методы рентгенографии, фотолюминесцентная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096024070069, **EDN:** EVIDPK

ВВЕДЕНИЕ

Многообразие физико-химических свойств терморасширенных графитовых материалов обеспечивает широкую область их применения. Поглощение газов и жидкостей такими материалами позволяет использовать их для создания селективных мембран, поглотителей, матриц для хранения и переноса наночастиц [1–6].

Атомно-микроскопическая модель структуры шунгитового углерода описана в [7, 8] на квантово-химическом уровне и представляет собой многоуровневую фрактальную структуру, состоящую из турбостратных стопок наноллистов восстановленного оксида графена, а глобулярная композиция этих стопок определяет вторичные и третичные уровни структуры.

В [9] исследована инкапсуляция дисперсии в изопропиловом спирте кремниевых и углеродных наночастиц в порах термически модифицированного шунгитового углерода. Результаты

люминесцентного анализа и ИК-спектроскопии показали, что возможно длительное (в течение нескольких месяцев) удержание сорбата в порах шунгитового углерода в нормальных условиях. Не выявлено какого-либо взаимодействия сорбата с материалом шунгитовой матрицы. Сохраняются люминесцентные свойства как углеродных, так и кремниевых наночастиц. В частности, фотолюминесцентный отклик наночастиц кремния подвержен быстрой деградации в атмосфере при комнатной температуре. Те же наночастицы кремния в шунгитовой матрице после длительного хранения показывают практически неизменный сигнал фотолюминесценции, в то время как ее интенсивность в случае референсных наночастиц кремния на планарной кремниевой поверхности уменьшается более чем в два раза.

В [10] была получена модель структуры ближнего упорядочения, термически модифицированного шунгитового углерода, представляющая собой хаотически разориентированные стопки

толщиной до 7 Å графеновых листов с размерами 26×27 Å.

В настоящей работе проведен компьютерный эксперимент, позволивший описать модель многоуровневой структуры термически модифицированного шунгитового углерода. Для поиска модели структуры был использован подход [10, 11], хорошо апробированный при исследованиях характера взаимного расположения атомов в области ближнего упорядочения природных и синтезированных углеродных материалов. Подход заключался в построении моделей, представляющих собой конфигурации атомов, состоящие из изогнутых, хаотически ориентированных углеродных слоев. Затем турбостратные стопки собирали в глобулы. Для проверки предложенной модели структуры были использованы результаты рентгенографических экспериментов: для моделей проводили расчеты s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$, которые сравнивали с соответствующими кривыми, полученными на основе экспериментальной кривой распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ [11].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

По экспериментальной дифрактограмме шунгитового углерода, характерной для аморфнокристаллических материалов, были оценены размеры областей когерентного рассеяния, межслоевые расстояния в стопках углеродных слоев [9]. Установлено [10], что толщина стопок после термической модификации уменьшается до 7 Å, межслоевые расстояния ~ 3.51 Å, в то время как расчеты количественных характеристик ближнего порядка методом Финбака показывают, что межслоевое расстояние составляет 3.33 Å. Порядка 3% атомных позиций углерода становятся вакантными в результате термической модификации. Также в [9] показано, что в результате искажения слоев часть атомов уходит в межслоевое пространство. Эти данные были использованы при выборе начальных размеров, взаимного расположения, степени искажения углеродных листов, формирующих турбостратные стопки в моделях структуры шунгитового углерода.

Для поиска модели, описывающей структуру исследуемого образца, строили модельные кластеры, которые представляли собой агрегаты пяти–десяти турбостратных стопок (глобулы). Количество слоев в стопке варьировалось от трех до пяти, длина и ширина углеродных слоев ~ 20 – 40 Å, толщина стопки — от 7 до 14 Å. Слои в стопках были искажены и разориентированы относительно друг друга на углы от 0.1° до 15° .

В ходе моделирования изменяли число вакантных атомных позиций (от 1 до 8%). Рассматривали кластеры, в которых часть атомов, покинувших свои регулярные позиции, размещалась в межслоевом пространстве.

Достоверность моделей оценивали путем сравнения результатов компьютерного моделирования с данными, полученными методом рентгенографии. Так как дальность корреляции во взаимном расположении атомов в исследуемом образце шунгитового углерода [9] велика, дифракционные картины для моделей рассчитывали по формуле Дебая для совокупности одинаковых и хаотически ориентированных по отношению друг к другу модельных кластеров — глобул [12]. Этот подход позволяет сократить время расчета кривых распределения интенсивности рассеяния при учете того, что в конденсированном состоянии вещества среди множества расстояний r_{pq} между парами атомов с номерами p и q встречаются одинаковые или близкие по значению. В этом случае распределение интенсивности рассеяния кластером может быть вычислено по формуле:

$$I(s) = \sum_{p=1}^N f_p f_p^* + \sum_{i=1}^{N_{\max}} \left(f_p^* f_q + f_p f_q^* \right) \times \\ \times N_{r_i} \frac{\sin(sr_i)}{sr_i} \exp(-0.5\sigma_i^2 s^2),$$

где f — функция атомного рассеяния, являющаяся комплексной величиной, s — модуль дифракционного вектора, r_{pq} — расстояния между парой атомов с номерами p и q в кластере, состоящем из N атомов, $N_{\max}$ — число различных межатомных расстояний r_i , N_{r_i} — число пар атомов в кластере, которые находятся на одинаковом расстоянии r_i друг от друга, σ_i — дисперсия r_i . Так как рассчитанное значение $I(s)$ зависит от числа атомов в кластере, его необходимо разделить на число единиц состава для сравнения рассчитанной кривой $I(s)$ с экспериментальной.

На основе полученных кривых $I(s)$ были рассчитаны кривые $H(s)$, которые сравнивали с экспериментальными кривыми s -взвешенных интерференционных функций:

$$H(s) = s[I(s) - f(s)] \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s),$$

где $\exp(-\alpha^2 s^2)$ — множитель затухания, $g^{-2}(s)$ — фактор обострения, повышающий контрастность интерференционной функции рассеяния [11–13]. Для сравнения были использованы именно кривые s -взвешенной интерференционной функции,

так как они более контрастны по сравнению с кривыми распределения интенсивности рассеяния. Для углеродных материалов фактор недоверности рассчитанной и экспериментальной кривой $H(s)$ не должен превышать 15%.

Исследуемые образцы шунгитовых матриц получены из обогащенного шунгитового углерода высокоуглеродистых пород путем кислотной интеркаляции [9]. Размол микрокристаллической целлюлозы, которая выступает в качестве исходного продукта для получения углеродных наночастиц, проводили в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette 7 premium line в течение 6 ч. Степень кристалличности измельченной микрокристаллической целлюлозы, вычисленная по данным ИК-спектроскопии методом Нельсона–О’Коннора, составила 55%. Образцы шунгита размером 1–3 мм помещали в суспензию измельченной целлюлозы в изопропиловом спирте на 30 мин. Затем высушивали и отжигали при температуре 350°C в течение 30 с.

Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрографе SOL SL-100M с охлаждаемым ПЗС-детектором. В качестве источника возбуждения фотолюминесценции использовался непрерывный He–Cd лазер с длиной волны возбуждения 325 нм и мощностью 15 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Построенный на первом этапе работы модельный кластер состоял из восьми стопок. Суммарный объем пор для модели характеризовался значением $\sim 0.507 \text{ см}^3/\text{г}$, что вдвое превышало суммарный объем порового пространства в исследуемом образце шунгитового углерода [9]. Поэтому половина порового пространства в модельном кластере была заполнена областями с разупорядоченной структурой — искаженными слоями графена. Размер глобулы составил $\sim 70 \text{ \AA}$, общее количество атомов в кластере 7485.

Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния, кривых s -взвешенных интерференционных функций и радиальных функций распределения атомов $W(r)$ для модифицированного шунгитового углерода и модельного кластера представлено на рис. 1. Кривые качественно согласуются друг с другом. Значение фактора недоверности кривых s -взвешенных интерференционных функций составило 10%.

На рис. 2 представлен фрагмент модельного кластера, состоящего из трех графеновых слоев размером $10a \times 10b$, где a и b — периоды элементарной ячейки гексагонального графита. Углы

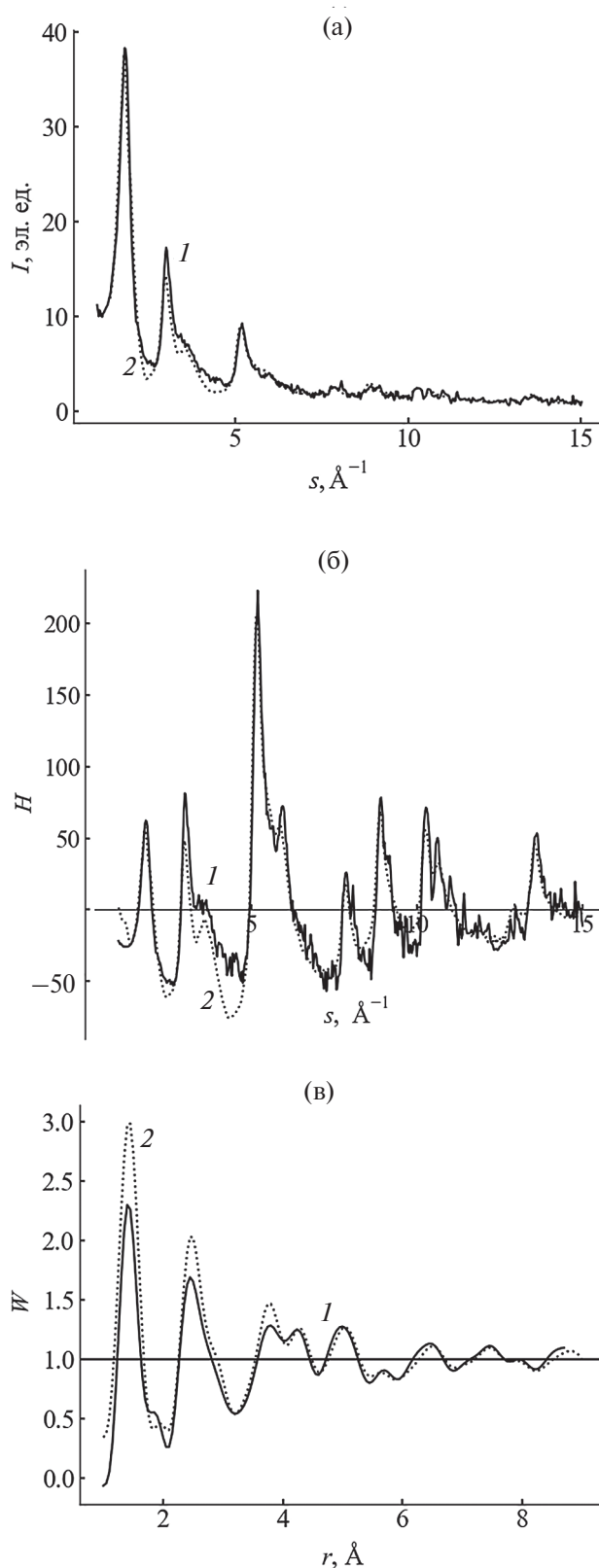


Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеяния $I(s)$ (а), s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$ (б) и радиальных функций распределения атомов $W(r)$ (в) для образца шунгитового углерода (1) и модели (2).

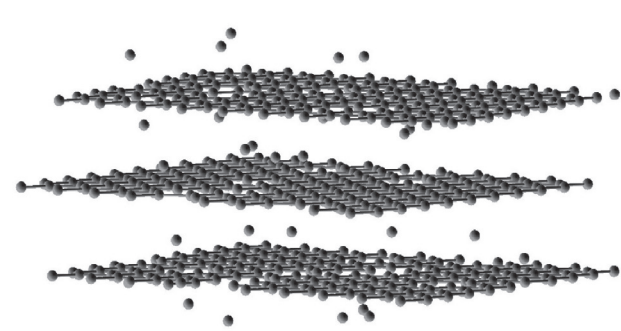


Рис. 2. Стопка из трех графеновых слоев.

разориентации слоев для этой стопки составляют -7.71° , 5.54° . В среднем для всех фрагментов итогового кластера углы разориентации углеродных слоев изменяются в пределах от -10° до 10° . Среднее межслоевое расстояние $3.4 \text{ \AA}$.

При построении моделей часть атомов из регулярных позиций помещали в межслоевое пространство (рис. 2). Наименьших значений фактора недоверности удалось достичь в случае, когда в глобуле порядка 3% атомов углерода покидают свои регулярные позиции. Также в глобуле встречаются стопки слоев, в которых до 6% атомов углерода находятся в межслоевом пространстве.

На рис. 3 представлен модельный кластер, состоящий из восьми стопок графеновых слоев. Взяты стопки двух видов с размерами $24 \times 24 \times 7$ и $29 \times 39 \times 10 \text{ \AA}$ соответственно. Внутриглобулярное пространство с размерами $5-25 \text{ \AA}$, сопоставимое с размерами стопок графеновых слоев, заполнено искаженными слоями графена, описывающими

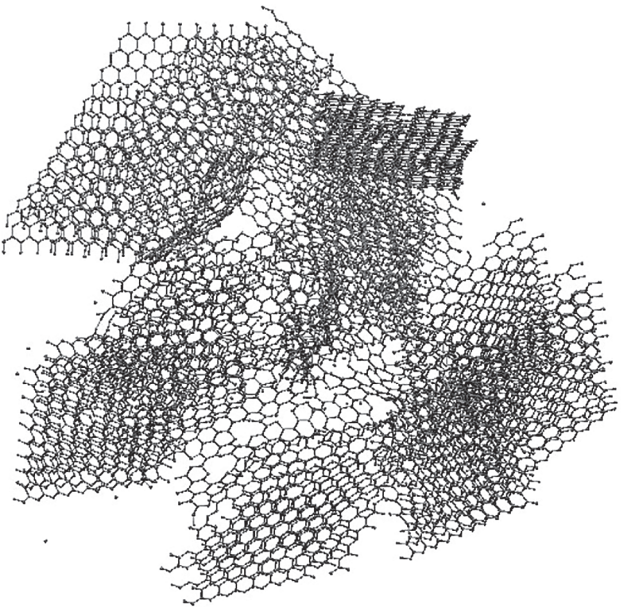


Рис. 3. Модельный кластер.

области с разупорядоченным расположением атомов в структуре шунгитового углерода. Таким образом, в рассмотренной многоуровневой структуре присутствуют поры, значительно отличающиеся размерами. Для шунгитовой матрицы характерно наличие в ней структурных элементов различных форм и размеров.

Результаты расчета количественных характеристик ближнего порядка для термически модифицированного шунгитового углерода в сравнении с модельными данными представлены в табл. 1. Анализ значений, представленных в таблице, по-

Таблица 1. Радиусы r_i , размытие σ_i координационных сфер и координационные числа N_i для модифицированного шунгитового углерода в сравнении с модельными данными

№ сферы	Модифицированный шунгитовый углерод			Модель	
	$r_i, \text{ \AA}$	$\sigma_i, \text{ \AA}$	N_i	$r_i, \text{ \AA}$	N_i
1	1.43	0.01	2.1 ± 0.1	1.43	2.3
2	1.83	0.01	0.8 ± 0.1	1.81	0.6
3	2.45	0.13	5.1 ± 0.1	2.47	4.7
4	2.87	0.21	4.7 ± 0.2	2.86	3.2
5	3.33	0.01	2.0 ± 0.1	3.35	1.3
6	3.74	0.20	10.2 ± 0.3	3.74	7.3
7	4.25	0.26	15.3 ± 0.3	4.26	11.8
8	4.95	0.32	24.0 ± 0.5	4.96	14.5
$\Delta r_i = \pm 0.01 \text{ \AA}; \Delta \sigma_i = 0.02 \text{ \AA}$					

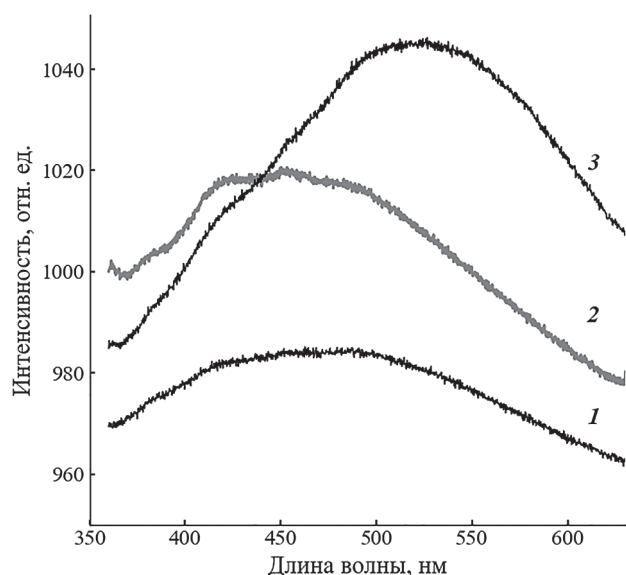


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции шунгитового углерода до (1) и после (2) сорбции наноцеллюлозы, а также после отжига (3).

казывает, что модельные радиусы координационных сфер в пределах погрешности эксперимента согласуются с данными, полученными методом Финбака—Уоррена. Таким образом, предложенная в работе модель структуры термически модифицированного шунгитового углерода корректно описывает его многоуровневую структурную организацию.

Спектры люминесценции шунгитового углерода до и после сорбции суспензии измельченной целлюлозы в изопропиловом спирте и после отжига представлены на рис. 4. Исходная матрица шунгитового углерода практически не люминесцирует, и кривая 1 может играть роль фонового излучения. В результате сорбции целлюлозы появляется интенсивный пик в области 450 нм (кривая 2), характерный для фотолюминесценции, наблюдаемой в микрокристаллической целлюлозе [14]. Последующий отжиг образцов приводит к карбонизации целлюлозы в порах шунгитовой матрицы и к появлению пика в области 520 нм (кривая 3), что соответствует люминесценции углеродных наночастиц [15] с разупорядоченной структурой.

Природа типичной люминесценции, наблюдаемой в целлюлозах и углеродных наноструктурах при нормальных условиях даже в случае, если наноструктуры синтезированы различными методами, до сих пор остается предметом дискуссий [16–21]. Общепринятым является факт, что сами по себе молекулы целлюлозы и углеродные наночастицы не обладают люминесценцией в видимой

области спектра [16, 20, 21]. Однако нередко высказывается мнение, что рекомбинационный механизм излучения в купе с эффектом квантового ограничения носителей заряда может иметь место в приповерхностном либо в адсорбированном слое атомов, соответствующих наночастиц [17, 19, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наиболее вероятной моделью, описывающей структуру термически модифицированного шунгитового углерода, можно считать модель, представляющую собой глобулярную структуру с размерами порядка 70 Å. Глобулу образуют восемь турбостратных стопок графеновых слоев. Каждая стопка состоит из трех или четырех слоев с размерами $24 \times 24 \times 7$ и $29 \times 39 \times 10$ Å соответственно. В кластере 7485 атомов. Количество вакантных позиций атомов углерода в сетках порядка 3% от общего числа атомов в кластере. Такое же количество атомов углерода находится в межслоевом пространстве. Средние размеры порового пространства между стопками слоев порядка 15 Å. Внутриглобулярное пространство заполнено искаженными графеновыми слоями. Предложенная в работе модель структуры согласуется с результатами, полученными ранее методами рентгенографии и методом Финбака [9, 10]. Такая структура может стать эффективным “контейнером” для получения и длительного хранения углеродных наночастиц с сохранением их люминесцентных свойств.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Машерова Н.П., Григорьев С.В., Гузова Л.М. // Тр. БГТУ. 2017. Сер. 2. № 2. С. 164.
2. Полунина И.А., Гончарова И.С., Высоцкий В.В., Петухова Г.А., Полунин К.Е., Ульянов А.В., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 2. С. 234.
3. Полунина И.А., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н., Полунин К.Е., Гончарова И.С., Петухова Г.А., Буряк А.К. // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 2. С. 192.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X17020107>
4. Голубев Е.А. // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 5. С. 16.
<https://doi.org/10.1134/S1063783413050107>
5. Петухова Г.А., Кулькова Т.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 100.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3225>

6. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А. // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 1. № 1. С. 75.
7. Шека Е.Ф., Голубев Е.А. // Журнал технической физики. 2016. Т. 86. № 7. С. 74.
<https://doi.org/10.1134/S1063784216070239>
8. Шека Е.Ф., Рожкова Н.Н. // Тр. Карельского науч. Центра РАН. 2016. № 2. С. 89.
<https://doi.org/10.17076/geo264>
9. Pikulev V.B., Loginova S.V., Loginov D. V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. P. 747.
<https://doi.org/10.1134/S1027451022050159>
10. Loginov D. V., Pikulev V.B., Loginova S.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 337.
<https://doi.org/10.1134/S1027451021020270>
11. Логинов Д.В., Алешина Л.А., Фофанов А.Д. // Уч. зап. Петрозавод. гос. ун-та. 2010. № 8. С. 99.
12. Фофанов А.Д., Лобов Д.В., Логинов Д.В. // Уч. зап. Петрозавод. гос. ун-та. 2010. № 4. С. 106.
13. Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д., Кютт Р.Н. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 8. С. 16.
<https://doi.org/10.1134/S1063783411080038>
14. Pikulev V.B., Loginova S.V., Gurtov V.A. // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-426>
15. ПикULEВ В.Б., ЛОГИНОВА С.В., МОКЕЕВ Д.А., МАК-КОВА О.А. // International Scientific and Technical Conference “Modern Electrochemical Technologies and Equipment”. Минск: БГТУ, 2021. С. 67.
16. Su Z.C., Ye H.G., Xiong Z., Lou Q., Zhang Z., Tang F., Tang J.Y., Dai J.Y., Shan C.X., Xu S.J. // Carbon. 2018. V. 126. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.013>
17. Lin S., Cheng Y., Lin C., Fang J., Xiang W., Liang X. // J. Alloys Compd. 2018. V. 742. P. 212.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.194>
18. Hong G., Diao S., Antaris A.L., Dai H. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 19. P. 10816.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00008>
19. Кокорина А.А., Прихожденко Е.С., Сухоруков Г.Б., Сапелькин А.В., Горячева И.Ю. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 11. С. 1157.
<https://doi.org/10.1070/RCR4751>
20. Potthast A., Rosenau T., Kosma P. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 205. P. 1.
https://doi.org/10.1007/12_099
21. Zeng M., Li T., Liu Y., Lin X., Zu X., Mu Y., Chen L., Huo Y., Qin Y. // Chem. Engin. J. 2022. V. 446. № 2. P. 136935.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136935>

Possibilities of Using Shungite as a “Container” for Carbon Nanoparticles

V. B. Pikulev^{1,*}, S. V. Loginova¹

¹*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, 185910 Russia*

**e-mail: pikulev@petrsu.ru*

A model of the structure of thermally modified shungite carbon is proposed, which can be used as a container for the production and long-term retention of nanosized particles. Such nanoparticles are characterized by their inherent photoluminescent activity. Since nano-sized carbon particles do not enter into chemical interaction with the shungite matrix under normal conditions, their luminescent properties are maintained for a long time. The description of the multilevel structure of shungite carbon by the model of randomly oriented agglomerations of turbostratic stacks of graphene sheets is confirmed by X-ray data.

Keywords: shungite, structure model, X-ray diffraction methods, photoluminescence spectroscopy.

УДК 537.9

БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЗОЛОТЫХ НАНОТРУБОК

© 2024 г. Е. Р. Созыкина^{а,*}, С. А. Созыкин^а, В. П. Бескачко^а

^аЮжно-Уральский государственный университет, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: sozykinaer@susu.ru

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 08.02.2024 г.

Принята к публикации 08.02.2024 г.

В работе приведены результаты теоретического исследования электронной структуры и электрической проводимости одностенных золотых нанотрубок с индексами хиральности (4, 0), (5, 0), (6, 0), (7, 0), (4, 4) и (5, 5). Моделирование проводили по теории функционала плотности и методом неравновесных функций Грина. Были использованы обменно-корреляционный функционал Пердью–Бурке–Эрнцерхофа и двухэкспоненциальный базисный набор. Была продемонстрирована важность использования базисных наборов с поляризационными функциями при изучении электрических свойств золотых нанотрубок. Анализ результатов расчетов показал, что функции пропускания исследованных нанотрубок сложным образом зависят от их структуры, но в целом растут с увеличением диаметра. Зависимость функции пропускания от энергии электрона не позволяет априори говорить о линейности вольт-амперной характеристики золотых нанотрубок в пределах какого-либо конечного интервала напряжений. Кроме бездефектных одностенных золотых нанотрубок, были исследованы и золотые нанотрубки разного диаметра с дефектом типа вакансии. Это позволило оценить влияние такого дефекта на атомную структуру и электрическую проводимость одностенных золотых нанотрубок. Было продемонстрировано, что падение проводимости может варьироваться в широких пределах, коррелируя с изменением атомной структуры.

Ключевые слова: одностенная золотая нанотрубка, вольт-амперная характеристика, теория функционала электронной плотности, метод неравновесных функций Грина, вакансии.

DOI: 10.31857/S1028096024070074, **EDN:** EVGSYX

ВВЕДЕНИЕ

Баллистическим называется режим проводимости, при котором носитель заряда имеет длину свободного пробега, сопоставимую или больше размеров проводника. По мере миниатюризации электронных устройств часть их проводящих элементов может переходить в баллистический режим проводимости, что необходимо учитывать при оценке минимально достижимого сопротивления проводников [1]. Проводимость объектов размером менее 1 мкм может существенно отличаться от проводимости соответствующего объемного материала. Например, в работе [1] продемонстрирована анизотропия баллистической проводимости в тонких пленках. Измерение баллистической проводимости нанообъектов является мощным инструментом исследования их свойств. Так, в работе [2] этим методом изучены

особенности зонной структуры, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием в двуслойном графене. А в работе [3] установлена ступенчатая зависимость электрического сопротивления полоски графена от ее длины.

Золоту благодаря его пластичности и коррозионной стойкости находят широкое применение в электронике. В связи с этим активно исследуют экспериментально полученные нанопровода [4] и одностенные нанотрубки из атомов золота [5]. Для нанопроводов была продемонстрирована баллистическая проводимость, зависящая от количества атомных цепочек, формирующих проволоку [6].

Рассчитать проводимость объекта с баллистической проводимостью можно в модели Ландауэра [7]:

$$G = -G_0 \int_{-\infty}^{\infty} T(E) \frac{\partial f(E - \mu)}{\partial E} dE, \quad (1)$$

$$G = G_0 \bar{T}, \quad (2)$$

где $G_0 = 2e^2/h = 7.748 \times 10^{-5}$ См — квант проводимости; e — элементарный заряд; E — энергия электрона; $T(E)$ — функция пропускания или передаточная функция; f — распределение Ферми–Дирака; μ — равновесный потенциал; $\bar{T}$ — коэффициент проницаемости объекта. Функция пропускания выражается через количество поперечных проводящих мод, каналов проводимости и вероятности прохождения электрона по каждому из каналов. В настоящей работе не выделены эти вклады в функцию пропускания, поэтому не будем на них останавливаться. По определению, $\bar{T}$ может быть дробным числом и зависеть от приложенной разности потенциалов, поэтому проводимость одномерных объектов не всегда кратна кванту проводимости.

Электронные свойства золотых нанотрубок исследовали в основном в рамках теории функционала электронной плотности [8–13], но встречаются и альтернативные подходы [14, 15]. Во всех перечисленных работах сообщают об отсутствии запрещенной зоны в энергетическом спектре одностенных золотых нанотрубок (ОЗНТ). Электрическая проводимость изучена лишь фрагментарно: либо в рамках упрощенных моделей [8, 9], либо для ограниченного набора нанотрубок малого радиуса [11, 13]. Сведения о влиянии простейшего дефекта атомной структуры — вакансии — на проводимость имеются лишь для двух нанотрубок [11]. В настоящей работе мы решили устранить эти пробелы, исследовав вольт-амперные характеристики ряда золотых нанотрубок и установив влияние дефекта вакансии на данную характеристику.

МЕТОД И МОДЕЛЬ

В настоящей работе были построены модели шести различных ОЗНТ с индексами хиральности (4, 0), (5, 0), (6, 0), (7, 0), (4, 4) и (5, 5). Их атомная структура приведена на рис. 1а. Отметим, что из-за существования двух подходов к описанию структуры золотых нанотрубок, упоминаемые в работах [11, 13] золотые нанотрубки с индексами хиральности (4, 4) и (5, 5) соответствуют приведенным в нашей работе нанотрубкам с индексами хиральности (4, 0) и (5, 0).

Для расчета баллистической проводимости существует несколько программных продуктов, реализующих моделирование с использова-

нием метода неравновесных функций Грина. Большинство коммерчески доступных программных кодов частично основаны на коде, исторически связанном с проектом SIESTA [16]. Недавно появился альтернативный метод моделирования баллистической проводимости [17], результаты которого согласуются с реализованным в программе SIESTA. Учитывая вышесказанное, в качестве инструмента моделирования и электронных, и электрических свойств был выбран пакет SIESTA [18] версии 4.1.5. Использовался обменно-корреляционный функционал Пердью–Бурке–Эрнцерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE). Разбиение обратного пространства проводили по схеме Монхорста–Пака (Monkhorst–Pack) со 100 k -точками в направлении оси нанотрубки. Параметр, влияющий на детализированность сетки в координатном пространстве (MeshCutoff), задавали равным 5442 эВ. При моделировании использовали периодические граничные условия и тетрагональную расчетную ячейку. В перпендикулярных оси нанотрубки направлениях параметр трансляции составлял 5 нм. Параметр трансляции вдоль оси подбирали для каждой нанотрубки не-

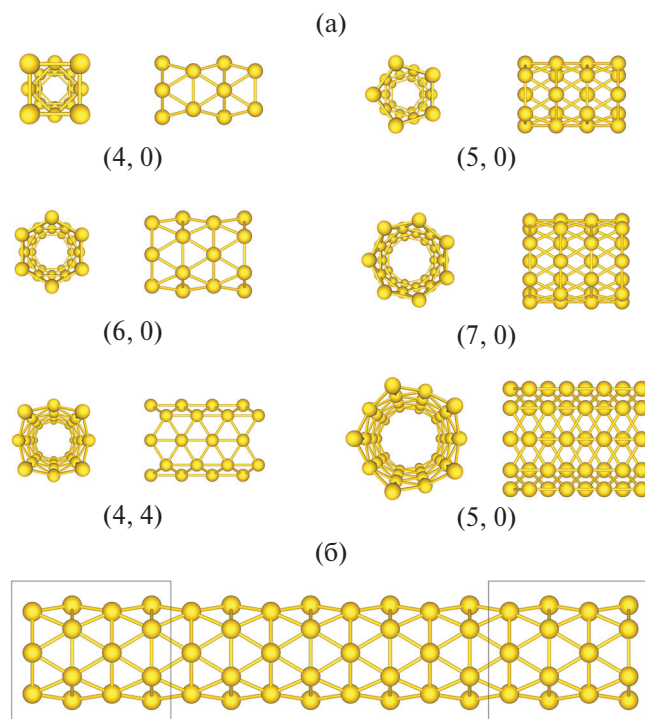


Рис. 1. Модели атомной структуры: а — ОЗНТ с указанными индексами хиральности (4, 0), (5, 0), (6, 0), (7, 0), (4, 4) и (5, 5) в двух проекциях; б — ОЗНТ с индексами хиральности (6, 0), области рассеяния соответствует центральная часть, электроды в виде ОЗНТ с индексами хиральности (6, 0) показаны слева и справа от области рассеяния, обведены прямоугольниками.

зависимо, из условия минимума полной энергии модели.

В настоящей работе исследуемая область, катод и анод образованы нанотрубками с одинаковой структурой. Такая модель позволяет минимизировать контактные явления [19] и выделить свойства ОЗНТ. Заметим, что подобный подход в разных вариациях применим и для углеродных нанотрубок [20]. На рис. 16 показана ОЗНТ с индексами хиральности (6, 0) с двумя электродами. Расстояние между электродами и исследуемой областью выбирали равным типичному межплоскостному расстоянию в соответствующей нанотрубке.

В работе [21] показано, что функции пропускания углеродных нанотрубок существенно зависят от выбора базисного набора: наборы с малым количеством базисных функций приводят к большим ошибкам. Было решено проверить наличие такой зависимости для золотых нанотрубок. Этот вопрос актуален потому, что расчеты функций пропускания и вольт-амперных характеристик (ВАХ) существенно более требовательны к вычислительным ресурсам, чем обычные расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) и может потребоваться сознательное ухудшение базиса, чтобы расчеты оказались осуществимы.

Функции пропускания, полученные для ОЗНТ (6, 0) при использовании четырех различных базисных наборов, одноэкспоненциального (single-zeta, SZ), одноэкспоненциального с добавлением поляризационных орбиталей (single-zeta polarized, SZP), двухэкспоненциального (double-zeta, DZ) и двухэкспоненциального с добавлением поляризационных орбиталей (double-zeta polarized, DZP), приведены на рис. 2. Символами *S* и *D* обозначены случаи представления орбитали валентного электрона с помощью одного и двух экспоненциальных слагаемых соответственно. Символ *P* означает наличие “поляризационной” компоненты в базисе. Из рис. 2 видно, что наличие дополнительной поляризационной компоненты важнее дополнительного экспоненциального слагаемого: результаты, полученные в приближении SZP, лучше всего согласуются с результатами наиболее точного из рассмотренных приближений (DZP). Выбор базисного набора DZ или SZ приводит к заметным ошибкам в функции пропускания, которые, согласно выражению (1), должны проявиться на вольт-амперных характеристиках. Для электронов с энергией менее 0.17 эВ функции пропускания, полученные с помощью всех рассмотренных базисов, одинаковы, что позволяет надеяться на совпадение значений проводимости, полученных с использованием разных базисов, только при близких к нулю раз-

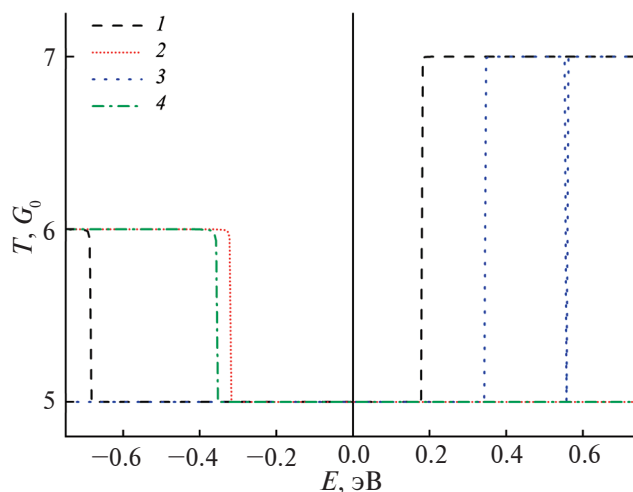


Рис. 2. Функции пропускания для ОЗНТ с индексами хиральности (6, 0), полученные при использовании базисных наборов: SZ (1), SZP (2), DZ (3) и DZP (4).

ностях потенциалов. Учитывая вышесказанное, для данного исследования был выбран базисный набор DZP.

После удаления одного атома из центральной области нанотрубки (создания вакансии) проводили оптимизацию атомной структуры с фиксированным параметром ячейки вдоль оси нанотрубки и координатами атомов электродов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку использовали тетрагональную расчетную ячейку, зонную структуру строили вдоль направления от точки гамма (Γ , центр зоны Бриллюэна) в центр грани границы зоны Бриллюэна, перпендикулярной оси нанотрубки (точка X). Зонная структура, полученная для элементарных ячеек нанотрубок с различными индексами хиральности, приведена на рис. 3. Пунктиром выделены некоторые из вырожденных дисперсионных кривых в диапазоне от -0.7 эВ до $+0.7$ эВ относительно уровня Ферми. Указанный диапазон был выбран из-за относительной простоты поведения дисперсионных кривых. Из рис. 3 видно, что количество дисперсионных кривых n вблизи уровня Ферми не постоянно. Для ОЗНТ с индексами хиральности (4, 0), (6, 0), (7, 0) и (5, 5) имеется диапазон энергий с уменьшенным n , а для нанотрубок с индексами хиральности (5, 0) и (4, 4) — с увеличенным. Для половины из рассмотренных нанотрубок обнаружены разрывы дисперсионных кривых, показанные на рис. 3.

Функции пропускания T , изображенные на рис. 4, согласуются с описанными выше особенностями зонной структуры и пропорциональны ко-

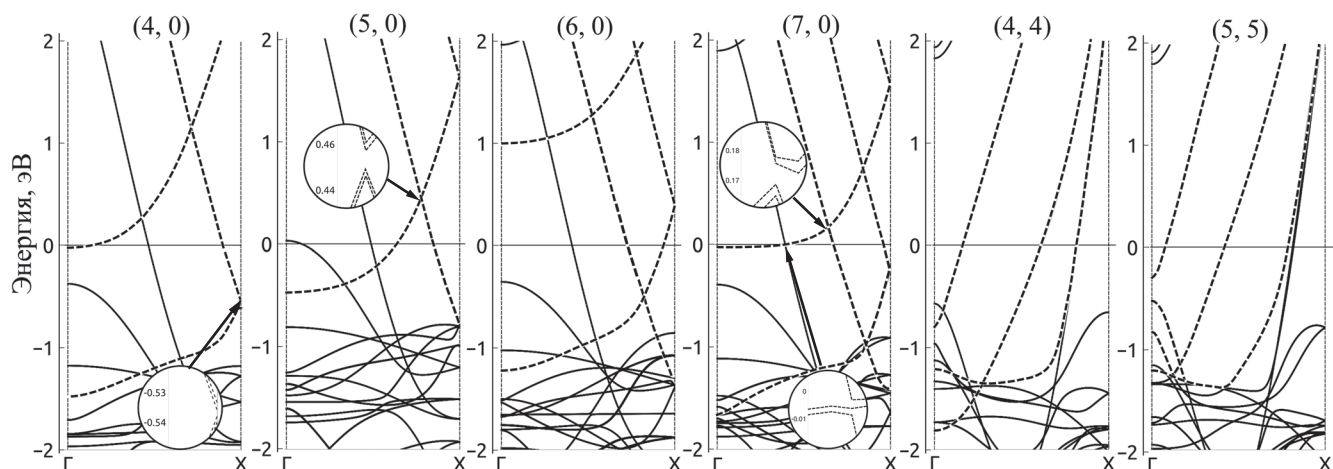


Рис. 3. Зонная структура золотых нанотрубок с указанными индексами хиральности.

личеству дисперсионных кривых (с учетом их вырожденности). Так, в области энергий 0.1–0.7 эВ наблюдали лишь отдельные узкие “провалы”, которые соответствуют разрывам вырожденных ветвей (именно поэтому падение составляет около $2G_0$). В области отрицательных энергий в интервале от –0.3 до –0.1 эВ функции пропускания всех рассматриваемых ОЗНТ постоянны, но часто (для трех из шести рассмотренных нанотрубок) не равны величине функции пропускания в области положительных энергий. Таким образом, согласно (1), нелинейность вольт-амперных характеристик ОЗНТ должна быть обусловлена в основном особенностями функций пропускания в окрестности нулевого значения энергии.

Сравним приведенные на рис. 4 функции пропускания золотых нанотрубок с имеющимися в литературе данными для нанообъектов. Для полосок

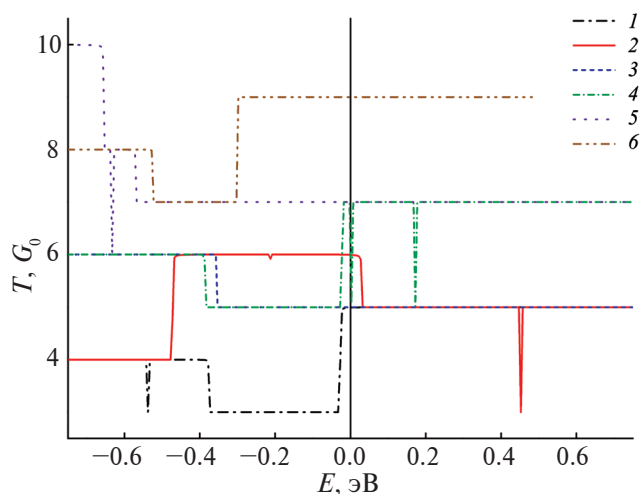


Рис. 4. Функции пропускания бездефектных ОЗНТ с индексами хиральности (4, 0) (1), (5, 0) (2), (6, 0) (3), (7, 0) (4), (4, 4) (5) и (5, 5) (6).

графена [22] и углеродных нанотрубок толщиной более 0.6 нм [21] функции пропускания практически симметричны (константа) относительно нуля в достаточно широком диапазоне значений энергии электрона. В молекулярных системах функция пропускания представляют собой комбинацию узких пиков [23]. Данные по золотым нанотрубкам приведены в работах [11, 13]. Для ОЗНТ с индексами хиральности (4, 0) было получено хорошее согласие результатов с результатами работы [13]. Для ОЗНТ с индексами хиральности (5, 0) согласие с работами [11, 13] хуже: по нашим результатам область $6G_0$ заметно шире и простирается до положительных энергий электрона. Сложно судить о причинах такого расхождения с [13], так как детали расчета в ней не приведены, а в работе [11] сообщают о существенно более грубой сетке в координатном пространстве, чем в настоящей работе (параметр MeshCutoff 2041 эВ). Можно предположить, что обнаруженные небольшие отличия — ошибки в литературных данных, связанные с более грубым подходом к моделированию. Согласие полученных нами результатов с литературными данными свидетельствует о корректности методики моделирования.

ВАХ бездефектных золотых нанотрубок в диапазоне от 0 до 0.5 В приведены на рис. 5а. Проводимость G вычисляли как коэффициент в уравнении прямой $I = GU$, аппроксимирующей полученные расчетные данные. С высокой точностью линейными оказались ВАХ ОЗНТ с индексами хиральности (6, 0) и (4, 4), для которых проводимость составила $5G_0$ и $7G_0$ соответственно. Для остальных нанотрубок было обнаружено уменьшение проводимости с увеличением разности потенциалов, но и для них погрешность определения углового коэффициента прямой не превышала 1.6%: проводимость (в единицах G_0)

составили 3.12 ± 0.03 , 4.94 ± 0.06 , 5.15 ± 0.03 и 8.37 ± 0.14 для ОЗНТ с индексами хиральности (4, 0), (5, 0), (7, 0) и (5, 5) соответственно.

Атомная структура дефектных нанотрубок с индексами хиральности (4, 0), (5, 0), (6, 0) и (7, 0) с электродами приведены на рис. 6. Из этого рисунка видно, что появление дефекта существенно изменяет структуру тонких нанотрубок с индексами хиральности (4, 0) и (5, 0), но лишь локально искажает структуру более толстых ОЗНТ с индексами хиральности (6, 0) и (7, 0). Отметим, что в данном случае для оценки степени дефектности не подходит доля удаляемых атомов: она максимальна для самой тонкой нанотрубки, но из-за малого радиуса ОЗНТ значительного искажения атомной структуры не происходит. Для более толстой нанотрубки с индексами хиральности (5, 0) оказывается возможным искажение атомной структуры, простирающееся на всю нанотрубку. В ОЗНТ с индексами хиральности (6, 0) искажения структуры практически не происходит.

Рассчитанные для дефектных ОЗНТ функции пропускания приведены на рис. 7. Можно от-

метить, что для ОЗНТ эта функция оказывается близкой к константе $5G_0$, то есть по сравнению со случаем бездефектной нанотрубки практически пропадает возвышающееся плато в области низких энергий электрона. Функции пропускания ОЗНТ с индексами хиральности (4, 0), (5, 0) и (7, 0) изменяются при появлении вакансии заметно сильнее: можно лишь констатировать уменьшение их значений. Это в целом соответствует результату работы [11] для ОЗНТ с индексами хиральности (5, 0).

ВАХ всех дефектных нанотрубок оказались линейными с высокой точностью (рис. 5б). Проводимости составили $2.63G_0$, $3.00G_0$, $4.93G_0$ и $4.56G_0$ для ОЗНТ с индексами хиральности (4, 0), (5, 0), (6, 0) и (7, 0) соответственно. То есть максимальное уменьшение проводимости ($1.94G_0$) по сравнению с бездефектной нанотрубкой наблюдается для ОЗНТ с индексами хиральности (5, 0), для которой было получено наибольшее искажение атомной структуры. Для ОЗНТ с индексами хиральности (6, 0) проводимость изменилась незначительно. Для ОЗНТ с индексами хираль-

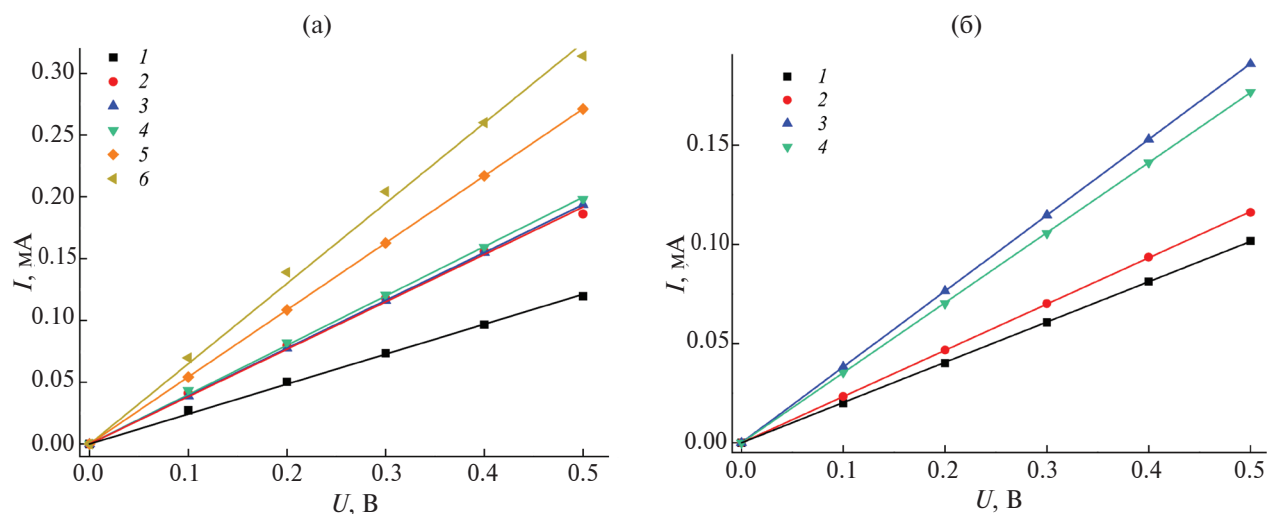


Рис. 5. ВАХ: а – бездефектных ОЗНТ с индексами хиральности (4, 0) (1), (5, 0) (2), (6, 0) (3), (7, 0) (4), (4, 4) (5) и (5, 5) (6); б – дефектных ОЗНТ с индексами хиральности (4, 0) (1), (5, 0) (2), (6, 0) (3) и (7, 0) (4).

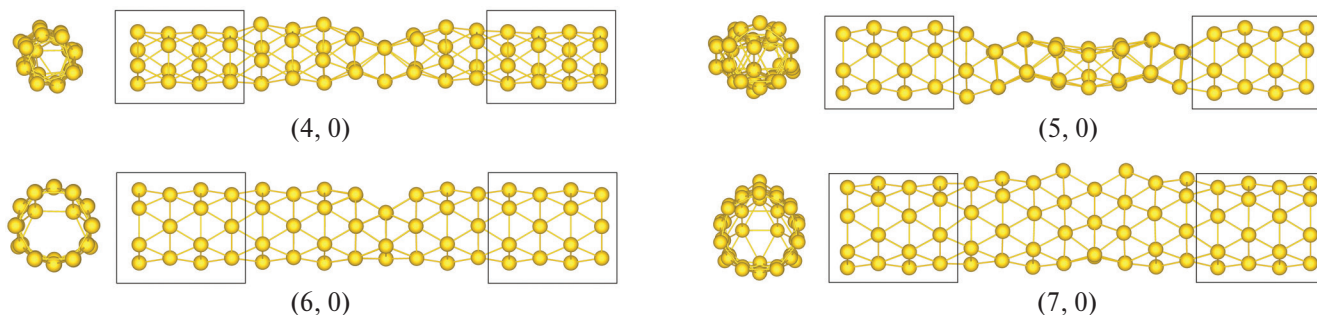


Рис. 6. Атомная структура дефектных нанотрубок с электродами.

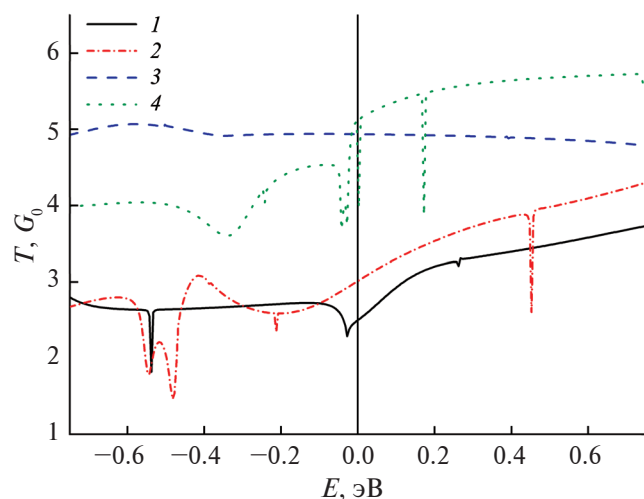


Рис. 7. Функции пропускания дефектных ОЗНТ с индексами хиральности (4, 0) (1), (5, 0) (2), (6, 0) (3) и (7, 0) (4).

ности (4, 0) и (7, 0) уменьшение проводимости составило $0.43G_0$ и $0.51G_0$ соответственно. Таким образом, очевидна корреляция описанного выше нарушения атомной структуры и уменьшения проводимости.

ВЫВОДЫ

Все рассмотренные в настоящей работе золотые нанотрубки, как и описанные в литературе, обладают металлическим типом проводимости. Функции пропускания исследованных бездефектных золотых нанотрубок кусочно-линейны и не симметричны относительно нуля энергии электронов. Вследствие более сложной, чем у проводящих углеродных нанотрубок, зонной структуры сформулировать простое утверждение относительно величины их проводимости не представляется возможным. В целом, проводимость растет с диаметром нанотрубки.

Из четырех исследованных нанотрубок с вакансией, только в случае ОЗНТ с индексами хиральности (5, 0) атомная структура оказалась неустойчива к появлению дефекта-вакансии: это привело к изменению структуры нанотрубки на всем протяжении модели.

Несмотря на сложный вид функций пропускания, вольт-амперные характеристики дефектных нанотрубок линейны. Падение проводимости при появлении дефекта может, как отсутствовать (случай ОЗНТ с индексами хиральности (6, 0)), так и превышать G_0 . Изменение проводимости зависит не от концентрации дефектов, а от того, останется ли искажение атомной структуры локальным.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bachmann M.D., Sharpe A.L., Baker G., Barnard A.W., Putzke C., Scaffidi T., Nandi N., McGuinness P., Zhakina E., Moravec M., Khim S., Köni M., Goldhaber-Gordon D., Bonn D.A., Mackenzie A.P., Moll P.J.W. // *Nat. Phys.* 2022. V. 18. № 7. P. 819. <https://www.doi.org/10.1038/s41567-022-01570-7>
2. Banszerus L., Frohn B., Fabian T., Somanchi S., Epping A., Müller M., Neumaier D., Watanabe K., Taniguchi T., Libisch F., Beschoten B., Hassler F., Stampfer C. // *Phys. Rev. Lett.* 2020. V. 124. № 17. P. 177701. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.177701>
3. De Cecco A., Prudkovskiy V.S., Wander D., Rini Ganguly R., Claire Berger C., de Heer W.A., Courtois H., Winkelmann C.B. // *Nano Lett.* 2020. V. 20. № 5. P. 3786. <https://www.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00838>
4. Kondo Y., Takayanagi K. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 3455. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.3455>
5. Oshima Y., Onga K., Takayanagi A. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 205503. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.205503>
6. Takayanagi K., Kondo Y., Ohnishi H. // *JSAP Int.* 2001. V. 3. № 3. P. 3.
7. Landauer R. // *Phyl. Mag.* 1970. V. 21. № 172. P. 863. <https://www.doi.org/10.1080/14786437008238472>
8. Del Valle M., Tejedor C., Cuniberti G. // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 045408. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.045408>
9. Manrique D. Zs., Cserti J., Lambert C.J. // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. № 7. P. 073103. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.073103>
10. Yang X., Dong J. // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 233403. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.233403>
11. Cai Y., Zhou M., Zeng M., Zhang C., Feng Y.P. // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. № 21. P. 215702. <https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/22/21/215702>
12. Sozykin S.A., Beskachko V.P. // *Physica E.* 2020. V. 115. P. 113686. <https://www.doi.org/10.1016/j.physe.2019.113686>
13. Senger R., Dag, S. Ciraci S. // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 196807. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.196807>
14. Дьячков Е.П., Дьячков П.Н. // *Журнал неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 11. С. 1568. <https://www.doi.org/10.31857/S0044457X21110040>
15. Краснов Д.О., Кольцова Э.М. // *Успехи в химии и химической технологии.* 2022. Т. 36. № 11. С. 60.

16. *García A., Papior N.R., Akhtar A., Artacho E., Blum V., Bosoni E., Brandimarte P., Brandbyge M., Cerdá J.I., Corsetti F., Cuadrado R., Dikan V., Ferrer J., Gale J., García-Fernández P., García-Suárez V.M., García S., Huhs G., Illera S., Korytár R., Koval P., Lebedeva I., Lin L., López-Tarifa P., Mayo S.G., Mohr S., Ordejón P., Postnikov A., Pouillon Y., Pruneda M., Robles R., Sánchez-Portal D., Soler J.M., Ullah R., Yu V. Wen-zhe, Junquera J.* // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. № 20. P. 204108.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0005077>
17. *Lee J., Kim H.S., Kim Y.H.* // *Adv. Sci.* 2020. V. 7. № 16. P. 2001038.
<https://www.doi.org/10.1002/advs.202001038>
18. *Soler J.M., Artacho E., Gale D.J., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. V. 14. № 11. P. 2745.
<https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
19. *Isshiki Y., Li D., Kiguchi M., Nishino T., Pauly F., Fujii S.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. V. 14. № 9. P. 11919.
<https://www.doi.org/10.1021/acsami.1c24096>
20. *Zhu Y., Chen C., Wu S., Cheng R., Cheng L., Zhou W.-L.* // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128. № 6. P. 064302.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0009406>
21. *Abadir G.B., Walus K., Pulfrey D.L.* // *J. Comput. Electron.* 2009. V. 8. № 1. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1007/s10825-009-0263-5>
22. *Agrawal S., Srivastava A., Kaushal G.* // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2022. V. 1221. № 1. P. 012053.
<https://www.doi.org/10.1088/1757-899X/1221/1/012053>
23. *Wang Y., Ma Y., Ni E., Jiang Y., Li H.* // *Chem. Phys. Chem.* 2022. V. 23. № 17. P. e202200177.
<https://www.doi.org/10.1002/cphc.202200177>

Ballistic Conductivity of Gold Nanotubes

E. R. Sozykina^{1,*}, S. A. Sozykin¹, V. P. Beskachko¹

¹South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: sozykinaer@susu.ru

The paper presents the results of a theoretical study of the electronic structure and electrical conductivity with chirality indices (4, 0), (5, 0), (6, 0), (7, 0), (4, 4), and (5, 5). The simulations were performed using the density functional theory and the method of nonequilibrium Green's functions. The exchange-correlation functional Perdue-Burke-Ernzerhof and two-exponential basis set were used. We demonstrated the importance of polarized basis sets for the study of electrical properties. Analysis of the results showed that the transmission functions of the studied nanotubes depends on the structure of the SWGNTs in a complex way, but, in general, it increase with increasing diameter. The dependence of the transmission function on the electron energy does not allow us to speak a priori about the linearity of the current–voltage characteristic of gold nanotubes within a certain finite voltage range. In addition to defect-free single-walled gold nanotubes, gold nanotubes of different diameters with a vacancy were also studied. This allowed us to evaluate the effect of such a defect on the atomic structure and electrical conductivity of the single-walled gold nanotubes. It was demonstrated that the conductivity drop can vary within a wide range, correlating with changes in the atomic structure.

Keywords: single-walled gold nanotube, current-voltage characteristic, electron density functional theory, nonequilibrium Green's function method, vacancy.

УДК 538.911

СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β -FeSi₂, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

© 2024 г. Ф. Ю. Соломкин^{a,*}, Н. В. Шаренкова^a, Г. Н. Исаченко^a, А. Ю. Самунин^a,
А. А. Шабалдин^a, И. А. Кулик^a, Н. А. Архарова^b, М. С. Лукасов^{b,**}

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

^bИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского Комплекса
кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 119333 Россия

*e-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

**e-mail: maxim-sl@list.ru

Поступила в редакцию 29.01.2024 г.

После доработки 07.03.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2024 г.

Исследована возможность замещения железа на кобальт в дисилициде железа. Показано, что в широкой области составов попытка замещения железа кобальтом приводит к образованию силицидов кобальта. На примере состава Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ показано, что при направленной кристаллизации и последующем отжиге образцов образуется регулярная микроструктура. Наблюдается анизотропия термоэлектрических свойств вдоль и поперек оси кристаллизации образца. В области низких концентраций кобальта при переходе к чистому β -FeSi₂ резко изменяются знак и величина термоэдс.

Ключевые слова: направленная кристаллизация, фазовый состав, микроструктура, термоэлектрики, дисилицид железа.

DOI: 10.31857/S1028096024070082, EDN: EUYIAN

ВВЕДЕНИЕ

Силициды переходных 3d-металлов — перспективные термоэлектрические материалы для производства средне- и высокотемпературных преобразователей тепла в электрический ток [1–7]. Эти материалы не токсичны и могут работать без специальной защиты в окислительной среде при высоких температурах. Особый интерес представляет возможность взаимозамещения 3d-металлов в силицидном материале, при котором возможно образование фаз, различающихся термоэлектрическими свойствами [8–10]. В случае направленной кристаллизации многофазного материала, как правило, происходит упорядочение различных фаз с образованием регулярной микроструктуры, что может приводить к высокой анизотропии. В настоящей работе исследована возможность получения таких материалов на базе дисилицида железа при постепенном замещении железа на кобальт.

В области стехиометрического состава Fe:Si = 1:2 известны три модификации дисилицида

железа: высокотемпературная метастабильная (тетрагональная α -FeSi₂), которая обладает свойствами полуметалла [11]; низкотемпературная полупроводниковая, стабильная при комнатной температуре (ромбическая β -FeSi₂) с низкой электропроводностью, но значительной термоэдс [12]; метастабильная γ -FeSi₂ (кубическая гранецентрированная). Согласно [13], γ -FeSi₂ обладает ферромагнитными свойствами.

При переходе из тетрагональной в ромбическую фазу значительно изменяются объем элементарной ячейки и количество атомов в ней (α -FeSi₂: V = 37 Å³, N = 3; β -FeSi₂: V = 604 Å³, N = 48), что, как считали, приводит к большим механическим напряжениям и невозможности получения макрообразцов β -фазы [14, 15]. Однако в [16, 17] была показана возможность синтеза макрокристаллов β -FeSi₂ как при длительной направленной кристаллизации, так и при отжиге кристаллов α -FeSi₂. Как правило, в α -FeSi₂ в качестве второй фазы присутствует моносилицид железа (FeSi), который кристаллизуется в мат-

рице α -фазы в виде регулярной системы нитей, пронизывающей весь объем образца [16, 17]. При поэтапном отжиге α -FeSi₂ эта фаза постепенно исчезает. Вероятно, при отжиге FeSi играет роль “арматуры” и источника материала (атомов) для построения объемной, многоатомной ромбической ячейки β -FeSi₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В настоящей работе образцы разного состава изготавливали как прямым сплавлением компонентов без последующей направленной кристаллизации, так и направленной кристаллизацией методом Бриджмена. Образцы отжигали на воздухе при температуре 973 К.

Фазовый состав образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение). Микроструктуру и элементный состав образцов до и после отжига изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием автоэмиссионного растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа

FEI Scios, оборудованного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром EDAX с Si(Li) детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ

После синтеза прямым сплавлением компонентов (Co, Fe, Si) по данным рентгенофазового анализа в неотожженных образцах образуются фазы CoSi, FeSi, CoSi₂, α -FeSi₂ (табл. 1). При количественной оценке фаз CoSi и FeSi приведено их суммарное содержание, так как они изоструктурны (пр. гр. *P213*) и имеют близкие параметры кристаллической решетки: $a = 4.45 \text{ \AA}$ (CoSi), $a = 4.50 \text{ \AA}$ (FeSi), поэтому их дифрактограммы практически совпадают.

После отжига в образцах с низким содержанием кобальта наблюдаются снижение электропроводности (σ) и высокие значения термоэдс ($S = -220 \text{ мкВ/К}$), что соответствует *n*-типу проводимости. При переходе к чистому β -FeSi₂ резко изменяются величина и знак термоэдс ($S = +415 \text{ мкВ/К}$, *p*-тип проводимости) (табл. 2), что

Таблица 1. Термоэдс (S), электропроводность (σ) и фазовый состав образцов, синтезированных прямым сплавлением компонентов, до отжига

Образец	S , мкВ/К	σ , Ом/см	Фазовый состав, %
$\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Si}_2$	-1.15	36000	CoSi ₂ ~ 98
$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}_2$	-0.36	7437	α -FeSi ₂ ~ 42, CoSi ₂ ~ 42, FeSi ~ 16
$\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_2$	-2.8	6815	α -FeSi ₂ ~ 58, (CoSi+ FeSi) ~ 42
$\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$	-2.3	6900	α -FeSi ₂ ~ 72, (CoSi+ FeSi) ~ 28
$\text{Fe}_{0.993}\text{Co}_{0.007}\text{Si}_2$	-2.5	6000	α -FeSi ₂ ~ 78, (CoSi+ FeSi) ~ 22
$\text{Fe}_{0.9999}\text{Co}_{0.0001}\text{Si}_2$	-1	3100	α -FeSi ₂ ~ 78, (CoSi+ FeSi) ~ 22
FeSi ₂	-3	4680	α -FeSi ₂ ~ 70, FeSi ≤ 30

Таблица 2. Термоэдс (S), электропроводность (σ) и фазовый состав образцов, синтезированных прямым сплавлением компонентов, после отжига при 973 К

Образец	S , мкВ/К	σ , Ом/см	Фазовый состав, %
$\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Si}_2$	-1.32	24590	CoSi ₂
$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}_2$	-0.44	9400	α -FeSi ₂ ~ 50, CoSi ₂ ~ 50, FeSi — следы
$\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_2$	-3.5	4826	α -FeSi ₂ ~ 74, (CoSi+FeSi) ~ 26
$\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$	-150	166	β -FeSi ₂ , α -FeSi ₂ — следы, (CoSi+FeSi) — следы
$\text{Fe}_{0.993}\text{Co}_{0.007}\text{Si}_2$	-220	130	β -FeSi ₂ , (CoSi+FeSi) — следы
$\text{Fe}_{0.9999}\text{Co}_{0.0001}\text{Si}_2$	+177	40	β -FeSi ₂ , (CoSi+FeSi) — следы
FeSi ₂	+415	1.4	β -FeSi ₂

Таблица 3. Электропроводность (σ) и термоэдс (S) $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ параллельно ($\parallel$) и ортогонально ($\perp$) оси направленной кристаллизации при поэтапном отжиге при 973 К

Длительность отжига, ч	$S_{\parallel}$, мкВ/К	$S_{\perp}$, мкВ/К	$\sigma_{\parallel}$, Ом/см	$\sigma_{\perp}$, Ом/см
0.3	+1	+2	4000	6000
0.5	−6	−10	3680	5500
1	−20	−60	1000	1500
90	−360	−490	2.1	1.8

может свидетельствовать об изменении как фазового состава, так и зонной структуры.

При совместном рассмотрении зависимостей электропроводности и термоэдс отожженных образцов (экстраполяция в пределах $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ – $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_2$) наблюдается область концентраций, близких по составу к $\text{Fe}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{Si}_2$ ($S = -100$ мкВ/К, $\sigma = 1000$ Ом/см), что, вероятно, может быть использовано в практической работе.

В ряду синтезированных прямым сплавлением компонентов (Co, Fe, Si) составов любой может быть получен и методом направленной кристаллизации. В настоящем исследовании был выбран один из составов с низкой концентрацией кобальта $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$, на примере которого исследовали микроструктуру и термоэлектрические свойства материала в области резкого изменения типа проводимости. При выращивании силицидов методом Бриджмена и последующем поэтапном отжиге в образцах формируется блочная микроструктура.

В пределах блоков наблюдается относительное упорядочение, регулярность микроструктуры, анизотропия термоэлектрических свойств вдоль и поперек оси кристаллизации образца (табл. 3). Таким образом, при направленной кристаллизации показана принципиальная возможность получения материала с высокой анизотропией термоэлектрических параметров.

На рис. 1а видны сечения “нитей” FeSi, армирующих матрицу α -FeSi₂. После отжига образцов (рис. 1б) включения фазы FeSi “размываются” и составляющие их атомы, очевидно, становятся строительным материалом при трансформации фазы α -FeSi₂ в β -FeSi₂. Исследование элементного состава матрицы $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ и включений методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии до и после отжига (рис. 2) показало, что при такой концентрации кобальта отдельные фазы его силицидов не образуются. По-видимому, кобальт рассеян по всему объему кристалла и вносит свой вклад в свойства в каче-

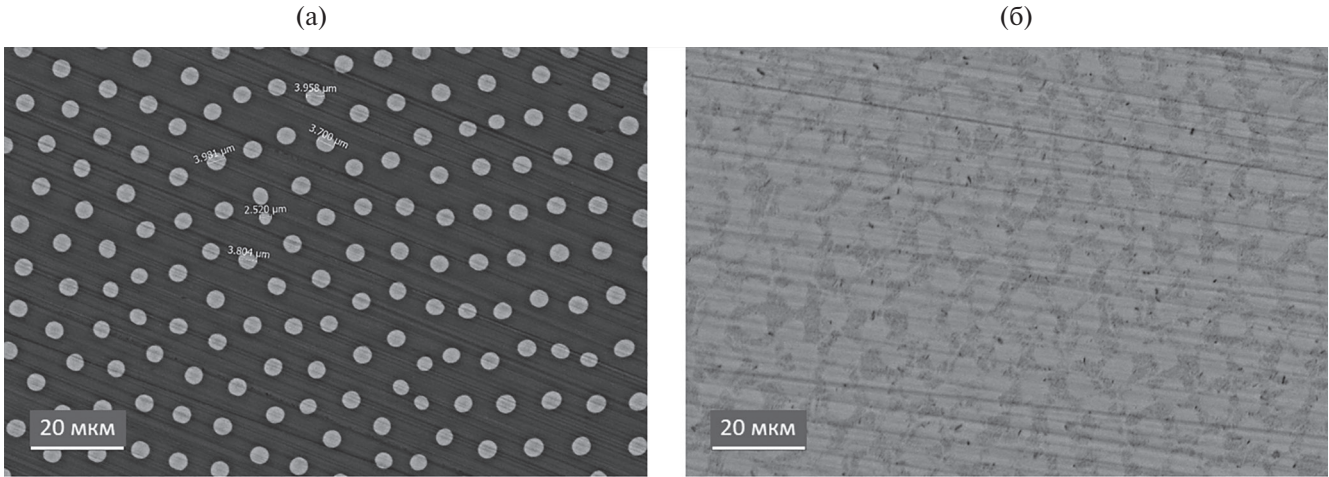


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$, ориентированной перпендикулярно оси роста кристалла, до (а) и после (б) отжига.

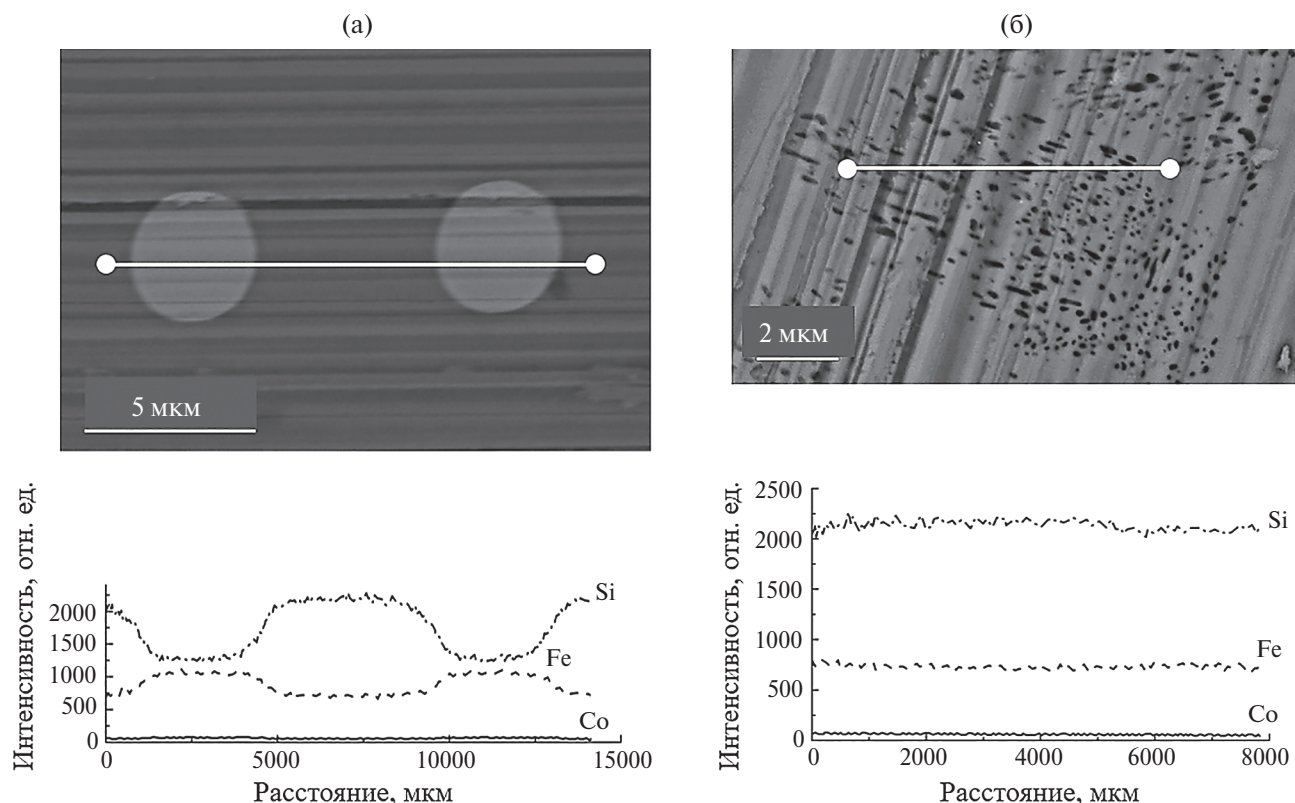


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$, ориентированной перпендикулярно оси роста кристалла, до (а) и после (б) отжига, а также содержание Si, Fe и Co вдоль линий на середине участков образца, представленных на изображениях.

стве атомов замещения в основных фазах (FeSi , $\alpha\text{-FeSi}_2$, $\beta\text{-FeSi}_2$).

вании ЦКП ККК и Ф “Структурная диагностика материалов”.

ВЫВОДЫ

Попытка замещения железа на кобальт в ди-силициде железа приводит к образованию много-фазной системы, состоящей из силицидов железа и силицидов кобальта.

На примере состава $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ показана принципиальная возможность получения при направленной кристаллизации методом Бриджмена материала с высокой анизотропией термоэлектрических параметров.

В области низких концентраций кобальта при переходе к чистому $\beta\text{-FeSi}_2$ резко изменяются величина и знак термоэдс (изменяется тип проводимости), что может свидетельствовать об изменении как фазового состава, так и зонной структуры материала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично выполнена в рамках Госзадания НИЦ “Курчатовский институт” на оборудо-

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B., Krivosheeva A.V., Borisenko V.E., Migas D.B., Miglio L., Schumann J.* // Thin Solid Films. 2004. V. 461. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.088>
2. *Borisenko V.E., Ivanenko L., Lange H., Heinrich A.* // Semicond. Silicides. 2000. V. 39. P. 243.
3. *Мьюрарка Ш.* Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
4. *Винокурова П.И., Власов А.В., Кулатов Э.Т.* // Тр. ИОФ АН. 1991. Т. 32. С. 26.
5. *Гельд П.В., Сидоренко Ф.А.* Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 584 с.
6. *Гельд В.П., Повзнер А.А., Абельский Ш.Ш.* // ДАН СССР. 1990. Т. 313. № 5. С. 1107.
7. *Kataoka K., Hattori K., Miyatake Y., Diamon H.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 12. P. 155406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.155406>

8. *Le Tonquesse S., Verastegui Z., Huynh H., Dorcet V., Guo Q., Demange V., Prestipino C., Berthebaud B., Mori T., Pasturel M.* // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. № 12. P. 8525.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01426>
9. *Cheng J., Gan L., Zhang J., Xi J., Xi L., Yang J., Deng T., Qiu P., Shi X., Chen L.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2024. V. 187. P. 248.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.11.039>
10. *Sam S., Nakatsugawa H., Okamoto Y.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2022. V. 61. № 11. P. 111002.
<https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac96b7>
11. *Istratov A.A., Hieslmair H., Weber E.R.* // *Appl. Phys. A.* 2000. V. 70. P. 489.
<https://doi.org/10.1007/s003390051074>
12. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys / Ed. Okamoto H. New York: ASM International, Materials Park, 2000.
13. *Christensen N.E.* // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 7148.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.7148>
14. *Zaitsev V.K.* // *Handbook of Thermoelectrics* / Ed. Rowe D.M. New York: CRC Press, 1995. P. 299.
15. Хансен М., Андерко К., Эллиот Р. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970. 472 с.
16. Соломкин Ф.Ю., Самунин А.Ю., Картенко Н.Ф., Колосова А.С. // IX Межгосударственный семинар по термоэлектрикам и их применениям. Санкт-Петербург, 16–17 ноября 2004. С. 260.
17. Картенко Н.Ф., Щеглов М.П., Соломкин Ф.Ю., Ефимов А.Н. // VIII Межгосударственный семинар по термоэлектрикам и их применениям. Санкт-Петербург, 12–13 ноября 2002. С. 211.

Structure and Thermoelectric Properties of β -FeSi₂ Doped with Cobalt

F. Yu. Solomkin^{1,*}, N. V. Sharenkova¹, G. N. Isachenko¹, A. Yu. Samunin¹,
A. A. Shabaldin¹, I. A. Kulik¹, N. A. Arkharova², M. S. Lukasov^{2,**}

¹*Ioffe Physicotechnical Institute RAS, St. Petersburg, 194021 Russia*

²*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics,
NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, 119333 Russia*

*e-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

**e-mail: maxim-sl@list.rumailto:klechvv@crys.ras.ru

The possibility of replacing iron with cobalt in iron disilicide is studied. It has been shown, that in a wide range of compositions, an attempt to replace iron with cobalt leads to the formation of cobalt silicides. Using the composition Fe_{0.98}Co_{0.015}Si₂ as an example, it is shown that during directional crystallization and subsequent annealing of samples, a regular microstructure is formed. Anisotropy of thermoelectric properties is observed along and across the crystallization axis of sample. In the region of low cobalt concentrations, upon transition to pure β -FeSi₂, the sign and magnitude of the thermopower change sharply.

Keywords: directional crystallization, phase composition, microstructure, thermoelectrics, iron disilicide.

УДК 537.531.3

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИФРАКЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СГУСТКА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СФЕРЕ

© 2024 г. В. В. Сыщенко^{а, *}, А. И. Тарновский^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015 Россия

*e-mail: syshch@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.09.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 25.11.2023 г.

Дифракционное излучение широко используется для неразрушающей диагностики пучков заряженных частиц. В серии предшествующих работ был разработан метод описания дифракционного излучения нерелятивистской частицы на идеально проводящей сфере, основанный на известном из электростатики методе изображений. Этот метод позволяет получить аналитические выражения для двух основных характеристик излучения — спектрально-угловой плотности и поляризации. Характерные особенности этих величин допускают возможность разработки на их основе новых методов мониторинга параметров траектории движущейся частицы по отношению к сфере. В работе получены формулы, описывающие поляризацию когерентного дифракционного излучения, создаваемого на металлической сфере коротким сгустком частиц (pancake-bunch). Показано, что регистрация поляризации излучения позволяет оценить положения краев пролетающего сгустка относительно центра сферы. Это можно использовать для неразрушающего определения характерных размеров сгустка.

Ключевые слова: дифракционное излучение, проводящая сфера, метод изображений, поляризация, мониторинг частиц, диагностика пучков.

DOI: 10.31857/S1028096024070095, **EDN:** EUXZHW

ВВЕДЕНИЕ

Дифракционное излучение возникает при равномерном движении заряженной частицы вблизи неоднородности электромагнитных свойств среды, в простейшем случае — вблизи проводящей полуплоскости в вакууме [1, 2]. Это явление может быть использовано для неразрушающей диагностики пучков заряженных частиц (например, монографии [3, 4]). В [5, 6] был предложен подход к описанию дифракционного излучения нерелятивистской заряженной частицы на идеально проводящей сфере, основанный на известном из электростатики методе изображений (например, [7, 8]). В [9, 10] этот подход был использован для нахождения поляризации излучения, порождаемого отдельной пролетающей мимо сферы частицей. В настоящей работе рассмотрены поляризационные характеристики когерентного дифракционного излучения, порождаемого на сфере коротким сгустком (pancake-bunch) нерелятивистских заряженных частиц, и про-

демонстрировано, как измерение поляризации излучения позволяет диагностировать положение краев сгустка.

Отметим, что диагностика сгустков нерелятивистских частиц с использованием порождаемого ими длинноволнового переходного и дифракционного излучения на различных мишенях достаточно широко обсуждается в современной литературе (например, [11, 12]).

МЕТОДИКА

Метод изображений заключается в воспроизведении поля, создаваемого заряженной частицей в присутствии проводящих тел, введением наряду с реальным точечным зарядом e_0 одного или нескольких фиктивных зарядов (“изображений” реального заряда). В случае прямолинейного и равномерного движения реального заряда (со скоростью v_0) вблизи проводящей сферы его

изображение будет описывать окружность (рис. 1), т.е. заряд будет двигаться с ускорением, что и приводит к возникновению излучения.

Амплитуда расходящейся волны векторного потенциала поля излучения пропорциональна величине (например, [13–15]):

$$\mathbf{I} = \int_{-\infty}^{\infty} e(t) \mathbf{v}(t) \exp[i(\omega t - \mathbf{k} \mathbf{r}(t))] dt, \quad (1)$$

где ω и $\mathbf{k}$ — частота и волновой вектор излучения, $|\mathbf{k}| = \omega/c$, $e(t)$, $\mathbf{r}(t)$ и $\mathbf{v}(t)$ — величина, положение и скорость “изображения” заряда. Спектрально-угловая плотность излучения с определенной поляризацией будет описываться следующей формулой:

$$\left(\frac{dE}{d\omega d\Omega} \right)_{\alpha} = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^3} |\mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{I}|^2, \quad (2)$$

где $\mathbf{e}_{\alpha}$ ($\alpha = 1, 2$) — два вектора поляризации, ортогональных волновому вектору $\mathbf{k}$ и друг другу:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{v}_0}{|\mathbf{k} \times \mathbf{v}_0|} = \mathbf{e}_x \sin \varphi - \mathbf{e}_y \cos \varphi, \\ \mathbf{e}_2 &= \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{e}_1}{k} = \mathbf{e}_x \cos \theta \cos \varphi - \\ &\quad - \mathbf{e}_y \cos \theta \sin \varphi - \mathbf{e}_z \sin \theta, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\mathbf{v}_0$ — вектор скорости налетающей частицы.

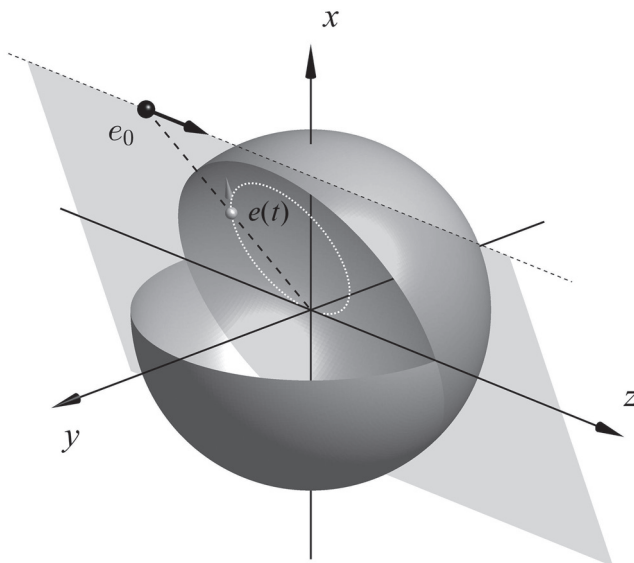


Рис. 1. Круговая траектория (пунктирная линия) “изображения” $e(t)$ заряда e_0 при движении заряженной частицы вблизи проводящей сферы.

Максимум интенсивности излучения нерелятивистской частицы приходится на область больших длин волн:

$$\lambda \gg 2\pi R^2/b, \quad \omega \ll cb/R^2, \quad (4)$$

где R — радиус сферы, $b = \sqrt{x^2 + y^2}$ — прицельный параметр налетающей частицы. В этом случае компоненты вектора $\mathbf{I}$ будут равны [5, 6]:

$$\begin{aligned} I_x^{(1)} &= \frac{4}{3} e_0 R^3 \frac{\omega^2}{v_0^2} i \frac{x}{b} K_1 \left(\frac{\omega}{v_0} b \right), \\ I_y^{(1)} &= \frac{4}{3} e_0 R^3 \frac{\omega^2}{v_0^2} i \frac{y}{b} K_1 \left(\frac{\omega}{v_0} b \right), \\ I_z^{(1)} &= -\frac{4}{3} e_0 R^3 \frac{\omega^2}{v_0^2} \left[K_0 \left(\frac{\omega}{v_0} b \right) + \frac{v_0}{2\omega b} K_1 \left(\frac{\omega}{v_0} b \right) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где e_0 — заряд налетающей частицы, $K_0(x)$ и $K_1(x)$ — модифицированные функции Бесселя второго рода (функции Макдональда). Безразмерная величина $(4\pi^2 c/e_0^2) \sum_{\alpha} (dE/d\omega d\Omega)_{\alpha}$, характеризующая спектрально-угловую плотность излучения, просуммированную по векторам поляризации, представлена на рис. 2 в виде диаграммы направленности для случая, когда траектории налетающей частицы и ее изображения лежат в плоскости (x, z) . Максимум спектральной плотности излучения приходится на комбинации значений параметров $\omega b/v_0 \approx 2.34$ [5, 9, 10].

Поляризационный тензор [16] с учетом (2) будет равен:

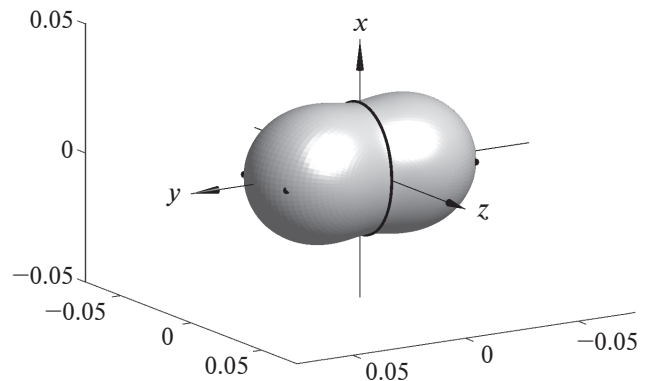


Рис. 2. Диаграмма направленности дифракционного излучения на сфере при $b = R + 0$, $v_0 = 0.1c$, и $R\omega/v_0 = 2.34$: сплошная линия — направления излучения с линейной поляризацией (100%); точки — круговая поляризация (100%).

$$\rho_{\alpha\beta} = \frac{(\mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{I})(\mathbf{e}_\beta \cdot \mathbf{I})^*}{(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{I})(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{I})^* + (\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{I})(\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{I})^*}. \quad (6)$$

Выражение его компонент через параметры Стокса [16] позволяет извлекать информацию о степени поляризации излучения:

$$\rho_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \xi_3 & \xi_1 - i\xi_2 \\ \xi_1 + i\xi_2 & 1 - \xi_3 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где $\xi_1 = l \sin 2\phi$, $\xi_2 = A$, $\xi_3 = l \cos 2\phi$, l — степень максимальной линейной поляризации, ϕ — угол между направлением максимальной линейной поляризации и вектором $\mathbf{e}_1$, A — степень круговой поляризации.

В случае отдельной налетающей частицы подстановка (5) в (6) показывает, что $\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 = 1$, т.е. излучение полностью поляризовано, в общем случае эллиптически, и линейно в плоскости, содержащей центр сферы и траекто-

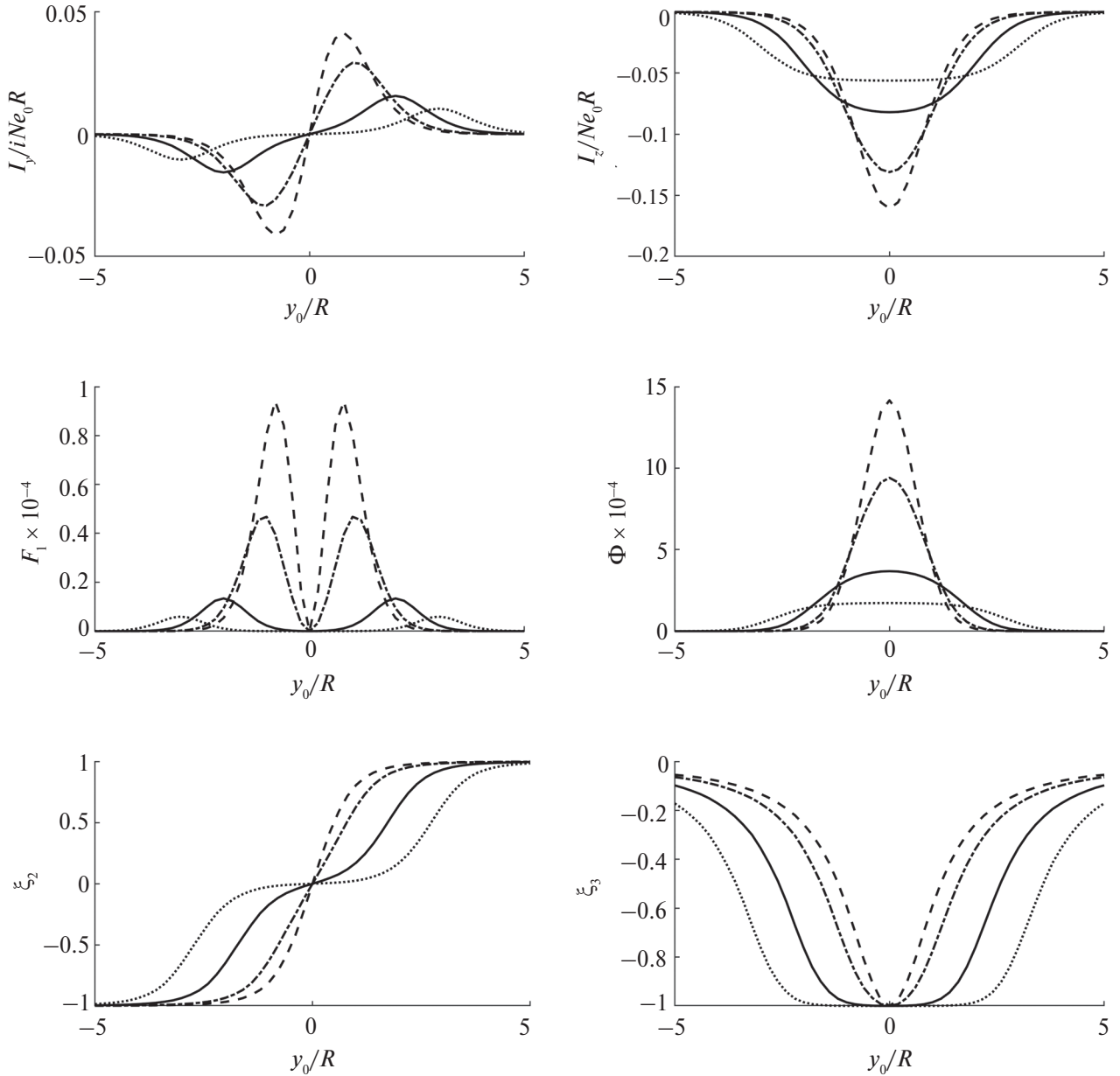


Рис. 3. Характеристики дифракционного излучения прямоугольного однородного сгустка частиц на сфере в направлении $\theta = \pi/2$, $\phi = 0$ с размерами $2a_x = R$, $2a_y = 6R$ (пунктирная линия), $4R$ (сплошная линия), $2R$ (штрихпунктирная линия), R (штриховая линия). Прицельный параметр центра сгустка в направлении оси x равен $x_0 = 1.6R$, прицельный параметр центра сгустка в направлении оси y изображен на оси абсцисс, прочие параметры совпадают с параметрами на рис. 2.

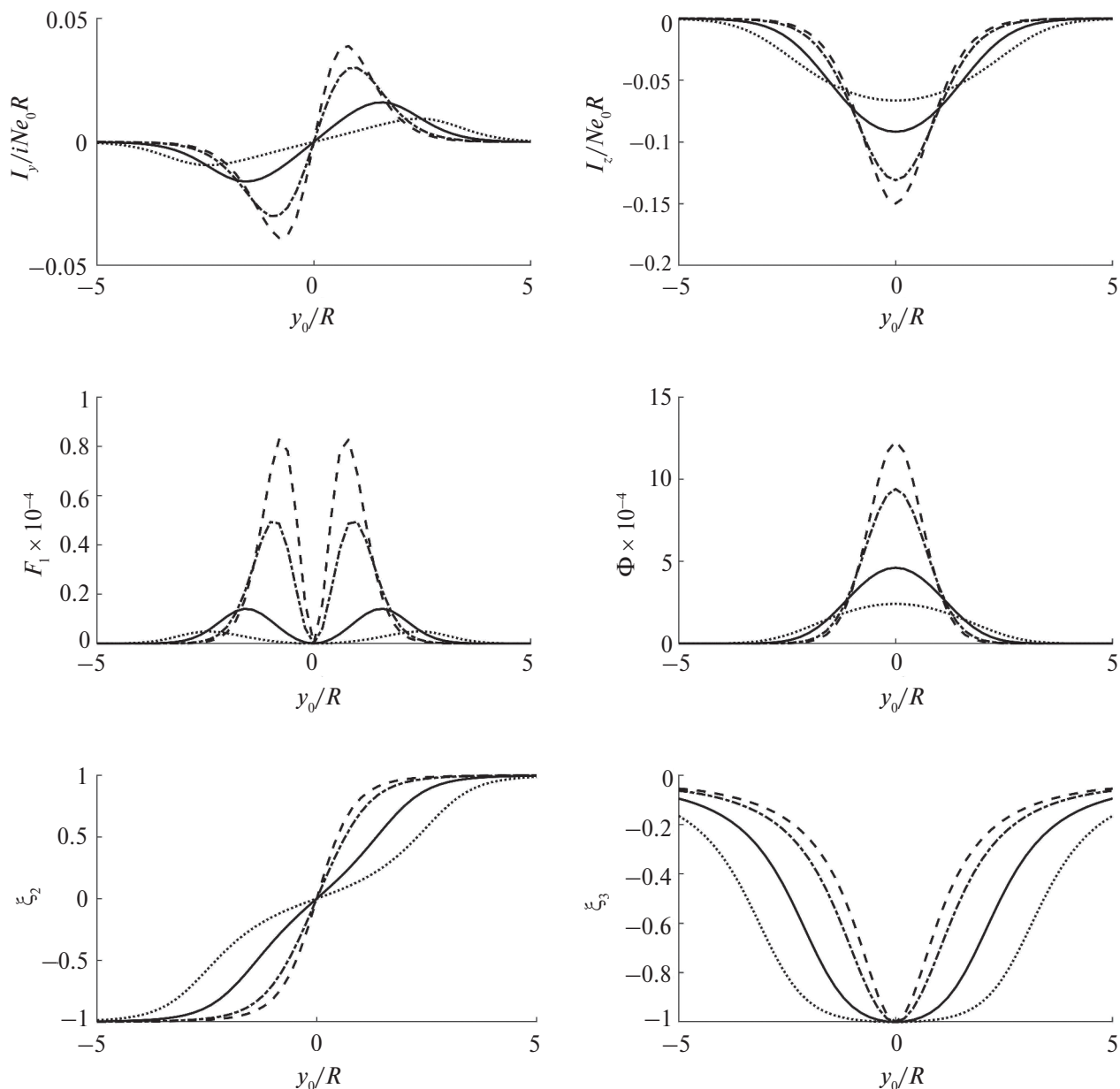


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, но для эллиптического однородного сгустка частиц, длины осей которого равны сторонам прямоугольного сгустка.

рию налетающей частицы (плоскость на рис. 1). С другой стороны, для направлений излучения, перпендикулярных этой плоскости и близких к ним (в весьма широких пределах), поляризация излучения будет близка к круговой (правой для $y < 0$ и левой для $y > 0$, в зависимости от знака ξ_2). Это создает принципиальную возможность для мониторинга траектории пролетающей частицы, подробно обсуждаемую в [9, 10, 17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим теперь когерентное излучение сгустка заряженных частиц, продольный размер

которого пренебрежимо мал по сравнению с поперечным (pancake-bunch), с функцией распределения плотности заряда $Nn(x, y)$, где N — полное число частиц в сгустке, а $n(x, y)$ — нормированная на единицу функция:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n(x, y) dx dy = 1.$$

В случае, когда размеры сгустка много меньше длины волны излучения, компоненты $\mathbf{I}$, описыва-

ющие когерентное излучение сгустка, могут быть найдены интегрированием (5) с функцией распределения:

$$I_j = \int_{-\infty-\infty}^{\infty} \int_{-\infty-\infty}^{\infty} I_i^{(l)}(x, y) n(x, y) dx dy.$$

В частности, для компоненты I_y после интегрирования по частям получим:

$$I_y = N \frac{4}{3} e_0 R^3 \frac{\omega^2}{v_0^2} i \frac{v_0}{\omega} \int K_0 \left(\frac{\omega}{v_0} \sqrt{x^2 + y^2} \right) \times \frac{\partial n(x, y)}{\partial y} dx dy. \quad (8)$$

Подстановка компонент $\mathbf{I}$ в (2) приводит к формулам для спектрально-угловой плотности когерентного излучения сгустка с определенной поляризацией:

$$\left(\frac{dE}{d\omega d\Omega} \right)_{\alpha} = \frac{\omega^2 N^2}{4\pi^2 c^3} |\mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{I}|^2 \equiv \frac{e_0^2 N^2}{4\pi^2 c} F_{\alpha}, \quad (9)$$

и просуммированной по векторам поляризации:

$$\frac{dE}{d\omega d\Omega} = \frac{\omega^2 N^2}{4\pi^2 c^3} \sum_{\alpha=1}^2 |\mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{I}|^2 \equiv \frac{e_0^2 N^2}{4\pi^2 c} \Phi, \quad (10)$$

где для удобства представления графиков выделены безразмерная функция F_{α} и Φ .

Из формулы (8) следует, что излучение, поляризованное в направлении оси y , будет максимальным, когда над верхней точкой сферы проходит максимум изменения плотности сгустка частиц вдоль этой оси (левая или правая граница сгустка). Это обстоятельство делает возможным детектирование краев сгустка.

В случае, когда детектор излучения располагается над верхней точкой сферы ($\theta = \pi/2$, $\varphi = 0$), единичные векторы поляризации будут равны $\mathbf{e}_1 = -\mathbf{e}_y$, $\mathbf{e}_2 = -\mathbf{e}_z$, а характеристики излучения, возникающего в этом направлении, для однородного сгустка прямоугольной и эллиптической форм представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Видно, что максимум излучения, поляризованного в направлении оси y , будет наблюдаться при прохождении правого или левого краев сгустка над верхней точкой сферы, как это следует из (8). Таким образом, перемещая сферу и детектор и регистрируя

интенсивность поляризованного в направлении оси y излучения, можно неразрушающим образом найти положения левого и правого краев сгустка, а значит, определить его размер в этом направлении. Кроме того, появление значительной доли круговой поляризации излучения или существенное снижение величины линейной поляризации свидетельствует о близости края сгустка к верхней точке сферы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено когерентное дифракционное излучение короткого сгустка нерелятивистских заряженных частиц, пролетающего мимо проводящей сферы. Установлено, что в формулы, описывающие поляризационные характеристики такого излучения, входят производные по координатам от функции распределения плотности частиц в сгустке.

Таким образом, поляризация излучения сгустка оказывается чувствительной к положению его краев относительно плоскости, содержащей скорость частиц пучка, центр сферы и направление на детектор излучения. Это создает возможности для не разрушающей сгусток оценки его размеров и положения его краев.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Болотовский Б.М., Воскресенский Г.В.* // УФН. 1960. Т. 88. Вып. 2. С. 209.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0088.196602a.0209>
2. *Болотовский Б.М., Галстян Е.А.* // УФН. 2000. Т. 170. Вып. 8. С. 809.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0170.200008a.0809>
3. *Potylitsyn A.P., Ryazanov M.I., Strikhanov M.N., Tishchenko A.A.* Diffraction Radiation from Relativistic Particles (Springer Tracts in Modern Physics. Vol. 239). Berlin–Heidelberg: Springer, 2011. 278 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-12513-3>
4. *Potylitsyn A.P.* Electromagnetic Radiation of Electrons in Periodic Structures (Springer Tracts in Modern Physics. Vol. 243). Berlin–Heidelberg: Springer, 2011. 213 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-19248-7>
5. *Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Larikova E.A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.013>

6. Syshchenko V.V., Larikova E.A., Gladkikh Yu.P. // 12. Singh R., Reichert T., Walasek-Hoehne B. // Phys. J. Instrum. 2017. V. 12. P. C12057.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/12/C12057>
7. Джексон Дж. Классическая электродинамика. М.: Мир, 1965. 702 с.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В 10 томах. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992. 664 с.
9. Shul'ga N.F., Syshchenko V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 452. P. 55.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.05.066>
10. Сыщенко В.В., Ларикина Э.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 10. С. 108.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819100196>
11. Singh R., Reichert T. // Phys. Rev. Accel. Beams. 2022. V. 25. P. 032801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.25.032801>
12. Singh R., Reichert T., Walasek-Hoehne B. // Phys. Rev. Accel. Beams. 2022. V. 25. P. 072801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.25.072801>
13. Аббасов И.И., Болотовский Б.М., Давыдов В.А. // УФН. 1986. Т. 149. Вып. 4. С. 709.
<https://doi.org/10.3367/UfNr.0149.198608f.0709>
14. Базылев В.А., Жеваго Н.К. Излучение быстрых частиц в веществе и во внешних полях. М.: Наука, 1987. 272 с.
15. Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф. Электродинамика высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В 10 томах. Т. 2. Теория поля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2022. 508 с.
17. Сыщенко В.В., Тарновский А.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 3. С. 59.
<https://doi.org/10.31857/S1028096023030160>

Polarization of Diffraction Radiation of a Bunch of Charged Particles on a Metal Sphere

V. V. Syshchenko^{1,*}, A. I. Tarnovsky¹

¹Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: syshch@yandex.ru

Diffraction radiation is widely used for non-destructive diagnostics of charged particle beams. In the series of the previous works, a method was developed for describing the diffraction radiation of a non-relativistic particle on a perfectly conducting sphere, based on the method of images well-known from electrostatics. This method allows one to derive the analytic formulae for two main radiation characteristics, i.e. spectral angular density and polarization. The characteristic features of these values allow the possibility of developing, on their basis, new methods for monitoring the parameters of the trajectory of a moving particle in relation to the sphere center. In this work, formulae are obtained that describe the polarization of the coherent diffraction radiation on a metal sphere from a pancake-bunch of charged particles. It is shown that the polarization of the radiation in this case makes it possible to estimate the positions of the bunch edges relative to the center of the sphere. This can be used for the non-destructive measurement of the characteristic bunch dimensions.

Keywords: diffraction radiation, conducting sphere, method of images, polarization, particles monitoring, beam diagnostics.

УДК 537.534

ВОЛНООБРАЗНЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ ОБЛУЧЕНИЕМ ФОКУСИРОВАННЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ ГАЛЛИЯ

© 2024 г. В. И. Бачурин^{а, *}, М. А. Смирнова^а, К. Н. Лобзов^а, М. Е. Лебедев^а,
Л. А. Мазалецкий^а, Д. Э. Пухов^а, А. Б. Чурилов^а

^аЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, 150067 Россия

*e-mail: vibachurin@mail.ru

Поступила в редакцию 10.12.2023 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 22.02.2024 г.

Исследованы процессы формирования микрорельефа на поверхности Si(100) при облучении пучком ионов Ga⁺ с энергией 30 кэВ и флуенсом $D = 1.25 \times 10^{18} - 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ при углах падения $\theta = 30^\circ - 85^\circ$. Установлено, что в угловом диапазоне $\theta = 40^\circ - 70^\circ$ на поверхности Si формируется фасетированный волнообразный рельеф, а при $\theta = 30^\circ$ — синусоидальный. Получена экспериментальная зависимость длины волны периодической структуры от времени облучения $\lambda(t) \sim t^n$, $n = 0.33 - 0.35$. Определены средние скорости распространения рельефа и их направление относительно направления падающих ионов в случае $\theta = 30^\circ$ и 40° , которые составили -5.3 ± 0.6 и $-6.3 \pm 0.6 \text{ нм/с}$ соответственно. Полученные результаты подробно рассмотрены в рамках существующих моделей формирования волнообразного рельефа поверхности при ионной бомбардировке.

Ключевые слова: распыление, волнообразный рельеф, фокусированный ионный пучок.

DOI: 10.31857/S1028096024070102, **EDN:** EUVVTf

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывает формирование ионной бомбардировкой на поверхности материалов (полупроводников, металлов, диэлектриков) периодических структур нанометрового масштаба, в том числе периодического волнообразного рельефа. Впервые об образовании такого рельефа на поверхности стекла сообщали в [1]. Было показано, что при наклонном ($\theta = 30^\circ - 80^\circ$) облучении стекла ионами газовой смеси воздуха формируется волнообразный рельеф с длиной волны λ от 120 нм ($\theta = 30^\circ$) до 30 нм ($\theta = 80^\circ$). Направление волнового вектора совпадало с направлением падения ионного пучка. Однако на протяжении последующих двадцати лет интерес к методу наноструктурирования поверхности ионной бомбардировкой, а также информация о нем были очень ограниченными. Окончательно этот метод был разработан в конце 80-х гг. прошлого века. Это связано с появлением ряда факторов, способствующих развитию

исследований в области формирования волнообразного рельефа на поверхности различных материалов ионами инертных и химически активных газов. В первую очередь следует отметить модель, предложенную Брэдли и Харпером (ВН) [2], которая опирается на теорию распыления П. Зигмунда [3]. Вторым важным фактором — появление новых методов анализа топографии поверхности: сканирующей зондовой микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения при скольжении падении [4].

К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных и теоретических исследований, посвященных образованию волнообразного рельефа на поверхности твердых тел в процессе ионного облучения [4–8]. Экспериментально установлены основные закономерности для параметров формирующихся на поверхности структур в зависимости от энергии и типа ионов, угла падения, температуры образцов. Так, например, волнообразный рельеф образуется

на поверхности кремния при достижении определенного флуенса, зависящего от типа ионов. В частности, для ионов с энергией 10–40 кэВ формирование волнообразного рельефа начинается при флуенсах порядка 10^{19} см $^{-2}$ в случае инертных газов [9], $\sim 10^{18}$ см $^{-2}$ в случае кислорода [10] и $\sim 10^{17}$ см $^{-2}$ в случае азота [11]. Волнообразный рельеф поверхности наблюдается в определенном диапазоне углов падения ионного пучка. Экспериментально установлено, что для ионов инертных газов этот диапазон составляет 45°–60°, а для химически активных ионных пучков кислорода и азота — 30°–60°. Следует отметить, что приповерхностный слой Si становится аморфным вследствие ионной бомбардировки. Глубина аморфизованного слоя сравнима с проективным пробегом ионов при флуенсах облучения $D \sim 10^{15}$ см $^{-2}$, в то время как эрозия поверхности становится заметной при $D \sim 10^{17}$ см $^{-2}$.

Эволюция во времени возмущения $h(x, y)$ плоской поверхности за счет ионного облучения как функция кривизны поверхности и угла падения ионов в линейной модели ВН описывается двумя членами:

$$\frac{\partial h(x, y, t)}{\partial t} \sim S_x(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + S_y(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial y^2}, \quad (1)$$

где x и y — координаты вдоль направления пучка ионов и перпендикулярно ему соответственно, $S_x(\theta)$ и $S_y(\theta)$ — коэффициенты кривизны, зависящие от угла падения ионов. Волнообразный рельеф образуется при углах падения, когда $S_x(\theta)$ и/или $S_y(\theta)$ отрицательны. Меньшее отрицательное значение одного из коэффициентов кривизны определяет тип рельефа. Если $S_x(\theta) < S_y(\theta)$, то волновой вектор совпадает с направлением падения ионного пучка (поперечный рельеф), если $S_y(\theta) < S_x(\theta)$, то волновой вектор перпендикулярен направлению падения ионов (продольный рельеф).

В [12] подробно обсуждены методы вычисления коэффициентов кривизны. В [13] рассмотрена модель ВН+CV (CV — механизм Картера и Вишнякова [14]), в которой $S_x(\theta)$ и $S_y(\theta)$ представлены в виде сумм: $S_x(\theta) = S_{x,eros}(\theta) + S_{x,redistr}(\theta)$ и $S_y(\theta) = S_{y,eros}(\theta) + S_{y,redistr}(\theta)$. Первые слагаемые связаны с угловой зависимостью коэффициента распыления и параметров, определяющих форму каскада столкновений (механизм ВН). Вторые — с перераспределением массы в каскаде соударений (механизм CV). В модели “функции кратера” [15, 16] представлена методология получения непрерывных дифференциальных уравнений в частных производных для эволюции крупно-

масштабной морфологии поверхности непосредственно на основе молекулярно-динамического моделирования кратеров, образовавшихся в результате воздействия отдельных ионов, и вычисления коэффициентов кривизны. В рамках модели, предложенной Х. Хофсассом (НН), проведена коррекция вычисления коэффициентов кривизны, полученных с помощью функции кратера, которые учитывают влияние кривизны поверхности на изменение толщины облученного слоя и перераспределения атомов в каскаде соударений [12]. В настоящей работе с помощью программы SDTrimSP [17] выполнен расчет коэффициентов кривизны в случае облучения Si ионами Ga $^{+}$ с энергией 30 кэВ по всем трем моделям. На рис. 1 в качестве примера представлены угловые зависимости коэффициентов кривизны, вычисленные по модели функции кратера. Из рисунка видно, что при углах падения от ~30° до ~75° на поверхности может формироваться поперечный волнообразный рельеф, а при углах падения от 75° до 85° — продольный. В рамках других моделей были получены близкие значения в угловых диапазонах формирования поперечного и продольного рельефов.

Ранее [18–21] было показано, что при облучении Si ионами Ga $^{+}$ с энергией 30 кэВ на поверхности формируется волнообразный рельеф, перпендикулярный направлению ионного пучка, в узком угловом диапазоне при $\theta \sim 30^\circ$. Зарождение рельефа начинается с флуенса $D = 2 \times 10^{17}$ см $^{-2}$. Вплоть до $D = 4 \times 10^{18}$ см $^{-2}$ поверхность Si остается гладкой при углах падения ионного пучка $\theta > 40^\circ$ [20]. Известно, что имплантированные ионы Ga $^{+}$

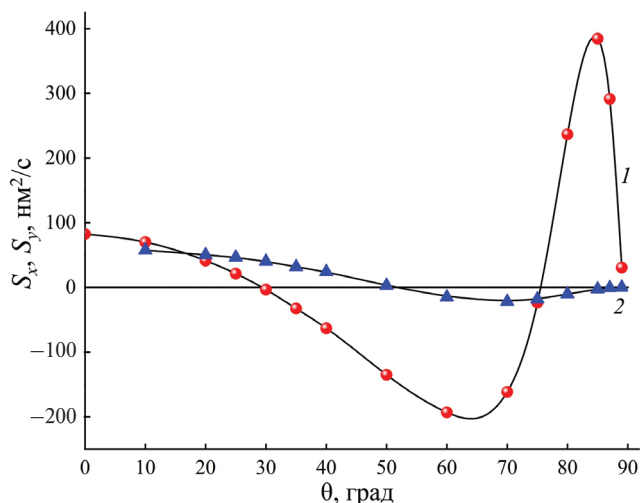


Рис. 1. Зависимости коэффициентов кривизны S_x (1) и S_y (2) от угла падения ионного пучка, рассчитанные по модели “функции кратера” с помощью программы SDTrimSP.

в приповерхностном слое не образуют химических соединений с атомами Si. В [22] было показано, что внедренные при нормальном падении ионы Ga^+ присутствуют вблизи поверхности в виде преципитатов размером несколько нанометров. То есть пучок ионов Ga^+ является инертным по отношению к Si. Тогда можно ожидать, что волнообразный рельеф на поверхности Si в диапазоне углов падения ионного пучка $\theta > 30^\circ$ будет возникать при флуенсах, близких к $D \sim 10^{19} \text{ см}^{-2}$, как в случае бомбардировки Si ионами инертных газов с энергией $\sim 30 \text{ кэВ}$. Поэтому в настоящей работе изучено развитие топографии поверхности кремния при флуенсах до $D = 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и углах падения до 85° . Кроме того, измерена скорость распространения рельефа по методике, подробно описанной в [23].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты по распылению Si пучком ионов Ga^+ с энергией 30 кэВ были выполнены на установке Quanta 3D 200i. Облучение Si (при комнатной температуре) осуществляли в ходе сканирования пучком ионов Ga^+ по заданной площади раstra ($30 \times 30 \text{ мкм}$) по стратегии “серпантин”. Диаметр пучка — 4 мкм, ток — 5 нА, время задержки пучка в каждой точке пути — 0.1 мкс. Перекрывание пучка составляло 95%, что способствовало увеличению однородности сканирования и распределения флуенса по площади. Плотность тока по площади раstra в большинстве экспериментов составляла $0.55 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ($3.4 \times 10^{15} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$). Угол падения ионов изменялся от 30° до 85° , D — от 1.25×10^{18} до $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Формируемую топографию облученных образцов исследовали в растровом электронном микроскопе Supra 40.

В рамках проведенного исследования были подготовлены три серии экспериментальных растров. Первая серия была ориентирована на получение информации о процессе зарождения и развитии рельефа поверхности в исследуемом угловом диапазоне. Растры формировали, последовательно увеличивая время облучения, которое соответствовало увеличению флуенса на $D = 1.25 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Топографию кратера распыления исследовали *ex situ* методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

В рамках второй серии эксперимента формировались поперечные сечения кратеров распыления. С помощью встроенной газоинжекционной системы прецизионного напыления на каждый экспериментальный растр предварительно наносили *in situ* платиновую полоску. Длинная сторона этой

полоски была ориентирована вдоль направления распространения рельефа. Платина в этом случае выступала в роли маски, защищающей рельеф поверхности от последующей выборки материала образца при формировании поперечного сечения ионным травлением. Дальнейший анализ проводили *ex situ* методом РЭМ.

Третья серия эксперимента позволила определить скорость и направление распространения волнообразного рельефа относительно направления падения ионного пучка в случаях $\theta = 30^\circ$ и 40° . Растры размером $20 \times 20 \text{ мкм}$ формировали и исследовали *in situ* на установке Quanta 3D 200i, которая представляет собой двулучевую систему, совмещающую в себе РЭМ и фокусированный ионный пучок. Эксперимент проводили следующим образом. На поверхности Si формировали растр с флуенсом $D_{\text{нач}}$, а потом облучение прерывали. Формировалось изображение поверхности раstra при помощи встроенного РЭМ, и облучение продолжалось далее до $D_{\text{конечн}}$. Сканирование в диапазоне флуенса от $D_{\text{нач}}$ до $D_{\text{конечн}}$ прерывали через равные промежутки времени (одинаковый флуенс). Во время эксперимента положение образца было строго фиксировано, что обеспечивало точное попадание в исходную область на каждом последующем этапе сканирования. Полученный набор РЭМ-изображений позволил отследить смещение выбранной топографической “особенности” за каждый интервал времени.

Согласно результатам первой серии эксперимента флуенс, соответствующий зарождению волнообразного рельефа поверхности в случаях $\theta = 30^\circ$ и 40° , отличается более чем на порядок. Поэтому значения $D_{\text{нач}}$ и $D_{\text{конечн}}$ в обоих случаях различны. Их выбирали исходя из следующих соображений. Во-первых, $D_{\text{нач}}$ должен соответствовать случаю установившегося волнообразного рельефа поверхности. Во-вторых, $D_{\text{конечн}}$ не должен превышать значение флуенса, соответствующее деградации рельефа. Таким образом, в случае $\theta = 30^\circ$ $D_{\text{нач}} \sim 7.8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $D_{\text{конечн}} \sim 2.7 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$. А в случае $\theta = 40^\circ$ $D_{\text{нач}} \sim 2.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $D_{\text{конечн}} \sim 4.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Интервал времени последовательного облучения выбирали, предполагая, что он будет достаточным для определения смещения топографической “особенности” с учетом разрешающей способности микроскопа и не будет слишком большим, так как в процессе движения отдельные волны могут видоизменяться (например, сливаться).

Так же в Quanta 3D 200i были подготовлены кратеры распыления при $\theta = 30^\circ$, 40° и $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для последующего анализа методом просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) на установке Titan Themis 200.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате проведенных исследований было установлено, что действительно периодические структуры появляются на поверхности Si при углах падения $\theta > 30^\circ$. В этом случае величина критического флуенса ($D_{кр}$), при которой начинается зарождение периодической структуры, практически на порядок больше, чем $D_{кр}$ в случае $\theta = 30^\circ$. Также стоит отметить, что процесс образования и форма рельефа отличаются от волнообразного рельефа, полученного при $\theta = 30^\circ$, когда наблюдается однородное формирование рельефа по всей площади дна раstra, при углах падения $\theta > 40^\circ$ рельеф зарождается у края поверхности раstra. С увеличением флуенса периодическая структура распространяется по поверхности дна кратера распыления. На рис. 2 приведены РЭМ-изображения структур, полученных ионной

бомбардировкой при $\theta = 40^\circ$, 50° и 60° . В табл. 1 представлены основные параметры, характеризующие процесс формирования волнообразного рельефа. Также были определены средние углы между обратной (α) и фронтальной (β) гранями элемента периодической структуры относительно нормали к исходной плоской поверхности образца (рис. 3). Значения этих параметров при $\theta = 30^\circ$ и $D < 1.25 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ были получены ранее [20]. Следует заметить, что по мере приближения θ к скользящим углам наблюдается искажение исходно заданной геометрии кратера распыления, что затрудняет анализ полученных РЭМ-изображений из-за увеличения глубины и уменьшения площади дна кратера распыления. Так, с ростом θ стенка кратера со стороны падения ионного пучка все больше отклоняется от нормали и удлиняется пропорционально уменьшению площади дна раstra. Этот эффект усиливается с увеличением

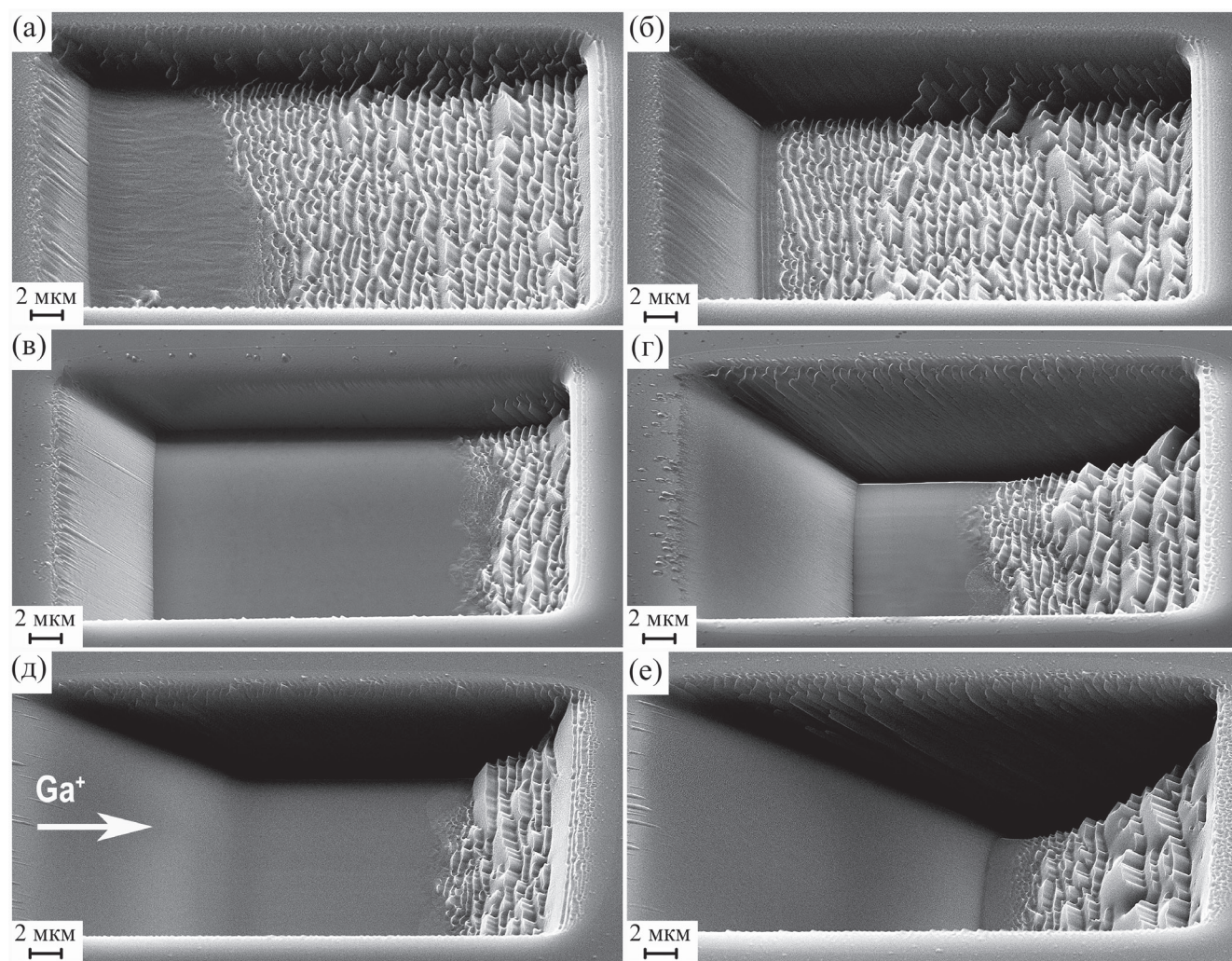


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности Si при различных углах падения пучка ионов Ga^+ : а, б — 40° ; в, г — 50° ; д, е — 60° . $D = 3.75 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (а, в, д) и $6.25 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (б, г, е).

Таблица 1. Основные параметры, характеризующие процесс формирования волнообразного рельефа

$D, 10^{18} \text{ см}^{-2}$	$t, \text{ мин}$	$\lambda, \text{ нм}$	$S, \%$	$\alpha_{\text{средн.}}, \text{ град}$	$\beta_{\text{средн.}}, \text{ град}$
$\theta = 30^\circ$					
0.40	0.48	281	100	—	—
0.60	2.88	323	100	—	—
0.80	3.84	348	100	—	—
1.00	4.8	370	100	—	—
1.25	6	386	100	21	—
2.50	12	484	100		—
4.00	19.2	694	100		—
$\theta = 40^\circ$					
1.25	6	470	50	49	10
2.50	12	602	95		
3.75	18	649	100		
$\theta = 50^\circ$					
1.25	6	—	—	—	—
2.50	12	570	20	55	41
3.75	18	665	23		
6.25	30	733	60		
10.0	48	1495	100		
$\theta = 60^\circ$					
1.25	6	—	—	—	—
2.50	12	442	13	64	31
3.75	18	615	21		
6.25	30	699	80		
$\theta = 70^\circ$					
2.50	12	—	—	—	—
7.50	36	1151	30	78	16

Примечание. θ — угол падения ионного пучка, D — флуенс, t — время распыления, λ — длина волны, S — площадь сформированной периодической структуры распыления, отнесенная к площади дна кратера, α и β — средние углы между обратной и фронтальной гранями элемента периодической структуры относительно нормали к исходной плоской поверхности образца.

флуенса (рис. 2). Поэтому большая часть представленных результатов относится к углам падения ионов $\theta = 30^\circ, 40^\circ$ и 50° .

Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что поперечные периодические структуры формируются на поверхности образца при углах падения ионного пучка 30° – 70° . Продольный

периодический рельеф в диапазоне $\theta = 75^\circ$ – 85° не наблюдался. С ростом угла падения ионного пучка увеличивается $D_{\text{кр}}$, при котором зарождается периодическая структура. Увеличение доли площади дна кратера распыления, заполненной рельефом, происходит с ростом флуенса. На рис. 3 показан увеличенный фрагмент кратера, полученного при

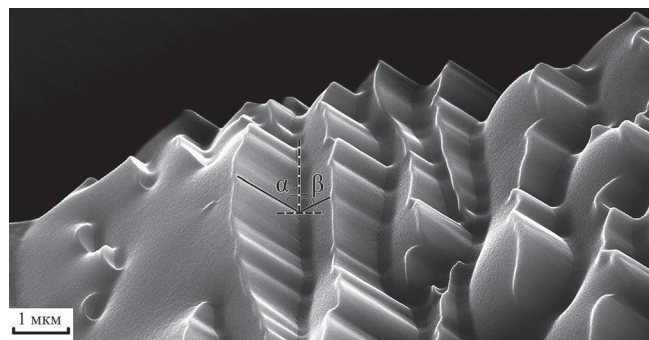


Рис. 3. Увеличенный фрагмент рельефа поверхности Si, сформированного в результате облучения пучком ионов Ga^+ при $\theta = 50^\circ$ и $D = 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

$\theta = 50^\circ$ и $D = 10^{19} \text{ см}^{-2}$, который демонстрирует фасетированный периодический рельеф. Видно, что сторона структуры, обращенная к ионному пучку, шероховатая, а противоположная — гладкая. Следует отметить, что амплитуда фасетированных периодических структур значительно превышает амплитуду синусоидального рельефа (рис. 4).

Установлено, что с увеличением времени распыления (флуенса) наблюдается рост длины волны рельефа при всех углах падения ионного пучка. Для более точного определения зависимости $\lambda(t)$ были использованы РЭМ-изображения поверхности дна кратера распыления. Эти изображения были получены в ходе проведения эксперимента по измерению скорости распространения волнообразного рельефа с временным интервалом

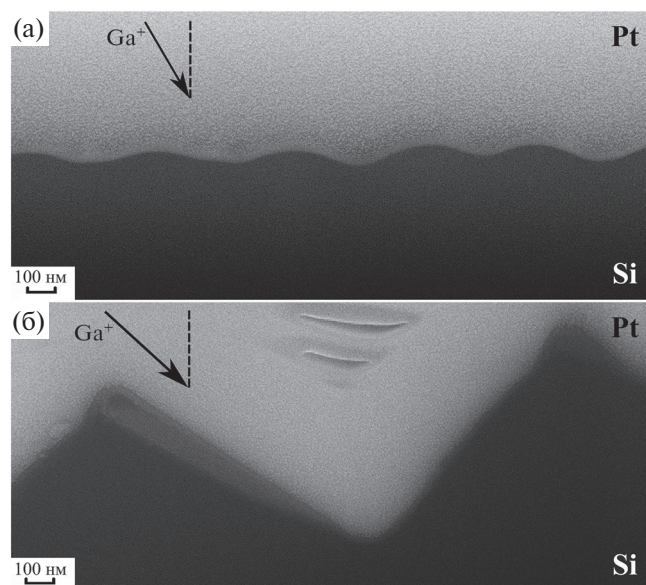


Рис. 4. РЭМ-изображения поперечных сечений Si образцов, полученных в результате облучения пучком ионов Ga^+ при $\theta = 30^\circ$, $D = 2.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (а) и $\theta = 50^\circ$, $D = 6.25 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (б).

50 с. На рис. 5 представлены зависимости $\lambda(t)$ (в логарифмическом масштабе) в случаях $\theta = 30^\circ$ и 40° . Видно, что зависимость длины волны от времени распыления хорошо аппроксимируется зависимостью $\lambda \sim t^n$, где $n = 0.33$ – 0.35 .

При измерении скорости распространения волн на поверхности дна кратера распыления выделяли отдельные участки этих волн (на рис. 6 они помечены белыми точками) и измеряли их перемещения через равные промежутки времени $t = 50$ с. Средние значения скоростей распространения волнообразного рельефа составили 5.3 ± 0.6 и $6.3 \pm 0.6 \text{ нм/с}$ при углах падения ионов $\theta = 30^\circ$ и 40° соответственно. Направление распространения волнообразного рельефа противоположно направлению падения ионного пучка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований было установлено, что периодические структуры формируются на поверхности Si в условиях облучения пучком ионов Ga^+ с энергией 30 кэВ и при углах падения $\theta = 40^\circ$ – 70° . Однако для их появления требуются критические значения флуенса $D_{\text{кр}}$, значительно превышающие аналогичное значение в случае $\theta = 30^\circ$. Форма периодической структуры при $\theta = 40^\circ$ – 70° фасетированная в отличие от синусоидального рельефа при $\theta = 30^\circ$. При всех углах падения ионного пучка длина волны рельефа увеличивается с ростом времени облучения

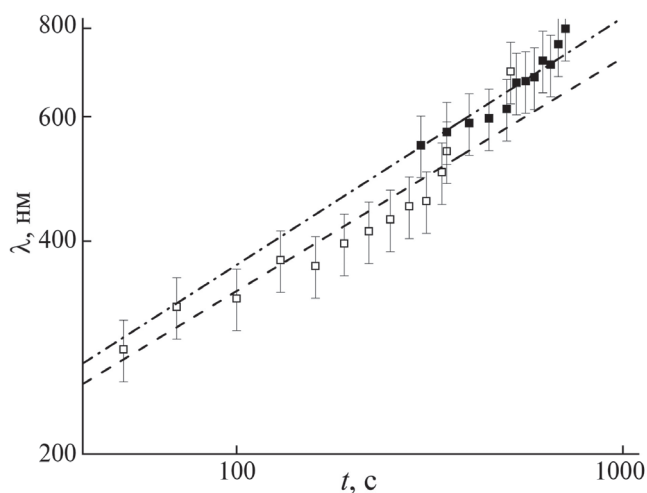


Рис. 5. Экспериментальные зависимости длины волны рельефа от времени облучения при $\theta = 30^\circ$ (пустые символы) и 40° (закрашенные символы). Штриховой и штрихпунктирной линиями соответственно показаны аппроксимации степенными зависимостями $\lambda \sim t^n$, где $n = 0.33, 0.35$.

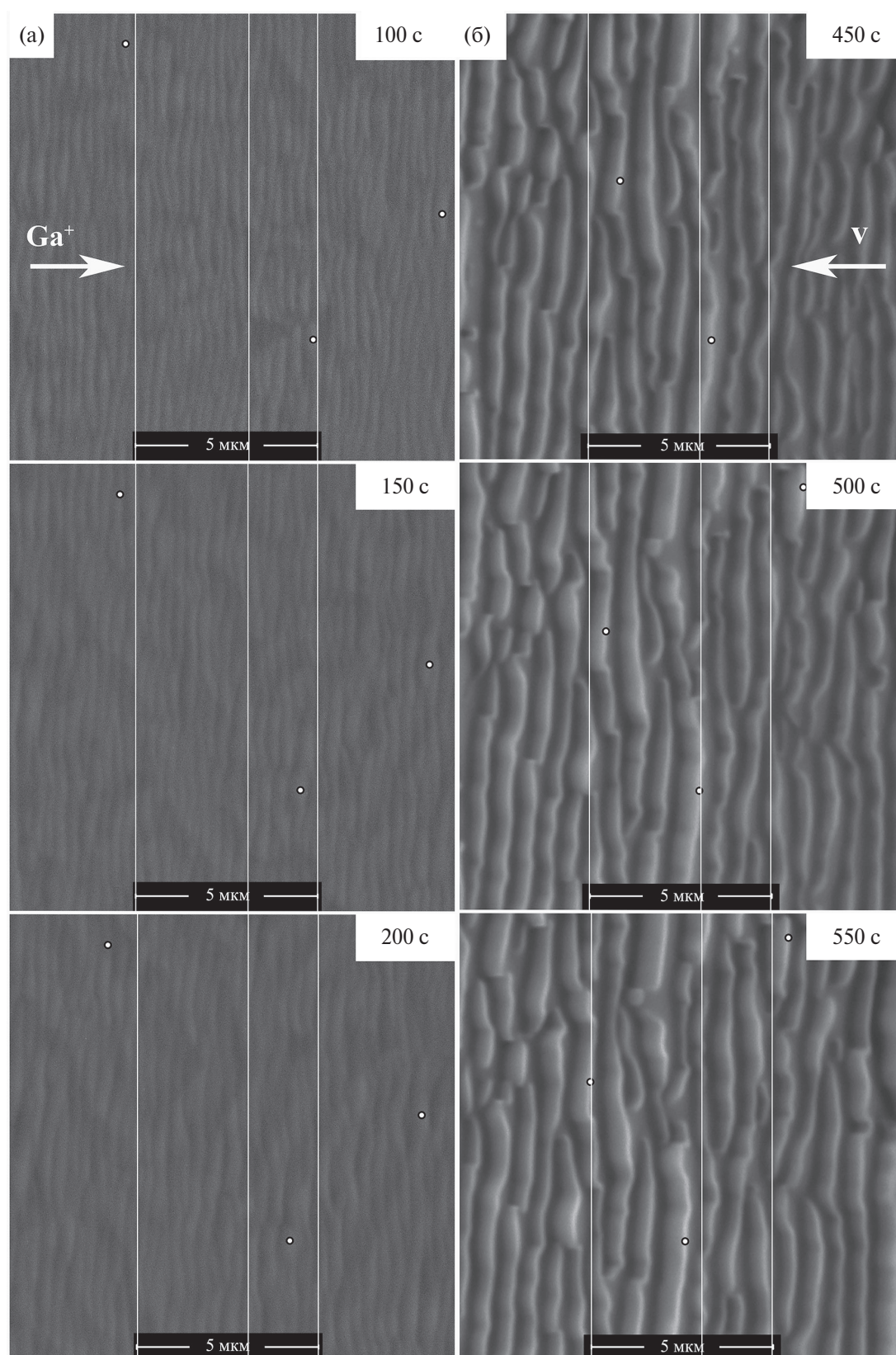


Рис. 6. РЭМ-изображения фрагментов облученной поверхности Si ионами Ga^+ при $\theta = 30^\circ$ (а) и 40° (б). Изображения получены *in situ* на двухлучевой установке Quanta 200i. Белыми точками отмечены положения отдельных участков волн на каждом этапе облучения. При последовательном увеличении t наблюдается их смещение в направлении, противоположном направлению падения ионного пучка.

(флуенса). Измерены направление и скорости распространения волнообразного рельефа при $\theta = 30^\circ$ и 40° . Рассмотрим полученные результаты в рамках существующих представлений о формировании периодических структур на поверхности методом ионной бомбардировки.

Критический флуенс $D_{кр}$

Как отмечено выше, первая модель (ВН) формирования волнообразного рельефа поверхности ионной бомбардировкой была предложена в [2]. В модели используется теория распыления П. Зигмунда [3], согласно которой скорость распыления из точки на поверхности пропорциональна энергоснабжению в данной точке, создаваемому падающими ионами. Плотность энергии, выделяемой в точке в результате проникновения иона в подложку, может быть описана функцией Гаусса:

$$F_d(z, r) = \frac{E}{(2\pi)^{3/2} \alpha \beta^2} \exp \left\{ -\frac{(z-a)^2}{2a^2} - \frac{r^2}{2\beta^2} \right\}, \quad (2)$$

где a — средняя глубина функции энергораспределения относительно поверхности (средняя длина пробега первичных ионов), α и β — ее ширины по осям, параллельным и перпендикулярным направлению падения ионов (продольный и поперечный страгглинг), E — полная выделенная энергия. Модель Зигмунда предсказывает, что скорость распыления будет больше в точках поверхности с отрицательным радиусом кривизны (вогнутой). При наличии топографической неоднородности поверхности гребень любого возмущения будет разрушаться медленнее, чем впадина. Это приводит к росту небольших неровностей на относительно гладкой поверхности, когда локальные радиусы кривизны сравнимы с размерами каскада столкновений или превышают их ($a \leq R$).

Модель ВН рассматривает процесс распыления на микроскопическом уровне с учетом кривизны поверхности в локальной области какой-либо выбранной точки поверхности. То есть она исходно предполагает наличие топографических возмущений. В одномерном случае скорость эрозии (изменение высоты неровности поверхности h) в предположении $a \ll R_x$ ($\phi \sim \theta$) имеет вид:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{J}{n} Y_0(\theta) \cos(\theta) + \frac{J}{n} \frac{\partial}{\partial \theta} [Y_0(\theta) \cos(\theta)] \times \times \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{Ja}{n} Y_0(\theta) \left[\Gamma_x(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right], \quad (3)$$

где $v_0 = \frac{J}{n} Y_0(\theta) \cos(\theta)$ — скорость эрозии в плоской невозмущенной поверхности, J и n — плотность потока ионов и атомов мишени, θ и ϕ — углы

падения ионов относительно нормали к гладкой поверхности и локальной нормали к поверхности в точке падения иона, Γ_x — функция, зависящая от θ и параметров α и β .

Полученное выражение легко обобщить на случай произвольной поверхности $h(x, y, t)$:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0(\theta) + \frac{\partial v_0(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + + \frac{Ja}{n} Y_0(\theta) \left\{ \left[\Gamma_x(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right] + \left[\Gamma_y(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right] \right\}. \quad (4)$$

Коэффициенты перед вторыми производными $h(x, y, t)$ по x и y являются коэффициентами кривизны в модели ВН:

$$S_{x, \text{eros}}(\theta) = \frac{Ja}{n} Y(\theta) \Gamma_x(\theta) \quad \text{и} \quad S_{y, \text{eros}}(\theta) = \frac{Ja}{n} Y(\theta) \Gamma_y(\theta). \quad (5)$$

Уравнениям (3), (4) удовлетворяют экспоненциально растущие во времени волнообразные возмущения, наиболее быстро будет расти периодическое возмущение с длиной волны λ , близкой к средней глубине положения функции энергоснабжения a , которое задает пространственные размеры процесса распыления и, соответственно, определяет масштаб λ . Однако наблюдаемые значения λ могут на два порядка величины превышать a .

Для исправления ситуации авторы [2] ввели в уравнение (4) член, учитывающий поверхностную самодиффузию атомов, как возможный стабилизирующий механизм в динамике поверхности. Уравнение, включающее в себя эффекты релаксации, вызванные диффузией, принимает вид:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -v_0(\theta) + \frac{\partial v_0(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial h}{\partial x} + + \frac{Ja}{n} Y_0(\theta) \left\{ \left[\Gamma_x(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right] + \left[\Gamma_y(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right] \right\} - - B \nabla^4 h, \quad (6)$$

где B — коэффициент, который зависит от поверхностной самодиффузии D , свободной энергии поверхности на единицу площади γ и числа атомов на единицу площади поверхности σ .

В [14] был предложен механизм сглаживания поверхности за счет перераспределения массы в каскаде соударений. На основе кинетических

представлений Картер и Вишняков показали, что некоторые поверхностные атомы отдачи, приведенные в движение процессами столкновения, в результате передачи импульса от ионного пучка могут оказаться неспособными преодолеть поверхностный энергетический барьер и будут двигаться параллельно поверхности. Возникающий направленный поток атомов отдачи, по сути, представляет собой обусловленный столкновениями эквивалент диффузионного процесса и также является сглаживающим фактором в формировании рельефа поверхности (механизм CV). Описанный эффект приводит к скорости нормального поверхностного роста, пропорциональной пространственной производной второго порядка от высоты поверхности, что учтено при вычислении коэффициентов кривизны:

$$S_{x,\text{redistr}} = \frac{J}{n} \delta_0 \cos 2\theta \text{ и } S_{y,\text{redistr}} = \frac{J}{n} \delta_0 \cos^2 \theta, \quad (7)$$

где δ_0 — среднее перемещение атомов вглубь в каскаде столкновений при нормальном падении ионного пучка.

Модель ВН предполагает зависимость коэффициентов распыления и кривизны от локального угла падения. Однако причины появления исходной топографии поверхности, приводящей к изменению локального угла падения, не рассматривает. Позднее в [24] была предложена нелинейная модель формирования волнообразного рельефа, в уравнение которой в дополнение к (6) были введены новые члены — квадраты первых производных h по x и y (получено так называемое анизотропное уравнение Курамoto—Сивашинского (AKS)) и $\eta(x, y, t)$, учитывающий стохастический характер плотности тока падающих ионов. С практической точки зрения учет этого слагаемого представляется довольно затруднительным. Поэтому в [25] было предложено заменить его произвольным начальным рельефом. Такой подход привел авторов к результатам моделирования процесса образования ВР, достаточно хорошо совпадающими с экспериментальными данными.

Анализ имеющихся экспериментальных результатов показывает, что действительно наличие топографических неоднородностей предшествует и (или) ускоряет образование волнообразного рельефа. В [9, 26–28] сообщается, что при облучении Si ионами Ag^+ и Xe^+ с энергией 20–30 кэВ такой рельеф формируется при $D \sim 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Перед его появлением на поверхности возникают топографические неоднородности в виде ямок травления, обусловленные, по мнению авторов,

накоплением дефектов в приповерхностном слое. Интересны результаты [29], где измерена скорость распространения волнообразного рельефа на поверхности стекла, облученного ионами Ga^+ с энергией 30 кэВ. Показано, что при $D = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ рельеф формируется вблизи имеющегося дефекта поверхности, а вся площадь дна кратера распыления заполняется при вдвое большем значении флуенса. Экспериментально влияние топографических неоднородностей на процесс зарождения волнообразного рельефа было продемонстрировано в [30, 31]. В [30] показано, что наличие островков Au на поверхности Si приводит к практически мгновенному формированию рельефа поверхности Si при бомбардировке ионами N_2^+ . Возникновение топографических неоднородностей при химической обработке поверхности Si, предшествующей облучению ионами O_2^+ с энергией 16.7 кэВ, приводит к снижению флуенса на два порядка, необходимого для зарождения рельефа [31]. Как отмечено выше, облучение Si химически активными ионами кислорода и азота [10, 11] позволяет на один-два порядка снизить $D_{\text{кр}}$, что связано с присутствием в приповерхностном слое преципитатов оксида и нитрида кремния [32, 33]. В [34] Si бомбардировали как масс-сепарированным пучком ионов Ag^+ с энергией 3–10 кэВ, так и не сепарированным с содержанием ионов C, O, N. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что в последнем случае на поверхности образуются соединения SiC , SiO_x , SiN_x . Этот фактор оказался ключевым для образования волнообразного рельефа, поскольку он не формируется при облучении масс-сепарированным пучком, а наблюдается лишь в случае присутствия химически активных примесей в ионном пучке.

Таким образом, можно заключить, что топографические возмущения поверхности, которые могут быть связаны с различной скоростью распыления гладкой и дефектной областей или кремния и его соединений, инициируют процесс формирования волнообразного рельефа. Более раннее его зарождение в случае облучения Si пучком ионов Ga^+ при углах падения $\theta = 30^\circ$ может быть связано с более высоким, чем при больших углах падения, содержанием имплантированного Ga в приповерхностном слое Si. В [35] было показано, что при $\theta = 30^\circ$ концентрация Ga вблизи поверхности составляет ~30%, а при $\theta > 30^\circ$ наблюдается резкий спад содержания, имплантированного Ga до ~10% ($\theta = 50^\circ$). Как отмечалось ранее, в случае нормального падения ионов имплантированный Ga присутствует в приповерхностном слое Si в виде преципитатов [22]. В настоящей работе

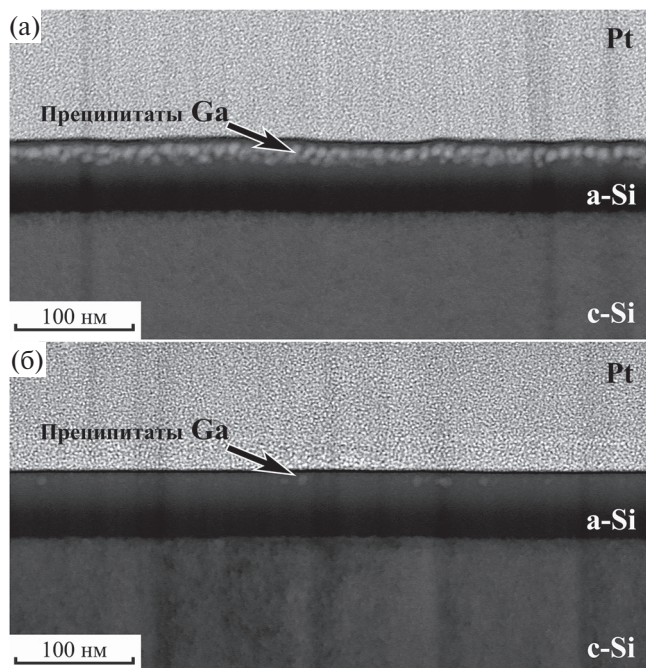


Рис. 7. ПРЭМ-изображения приповерхностных областей Si после облучения ионами Ga^+ с энергией 30 кэВ при $\theta = 30^\circ$ (а) и 40° (б), $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

методом ПРЭМ в микроскопе Titan Themis 200 были получены изображения поперечных срезов кратеров распыления, облученных под углами $\theta = 30^\circ$ и 40° ($D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$) (рис. 7). Видно, что при $\theta = 30^\circ$ имплантированный Ga присутствует в аморфизованном ионной бомбардировкой приповерхностном слое Si на глубине $\sim 10 \text{ нм}$ в виде слоя преципитатов, средний размер которых $\sim 10 \text{ нм}$ (рис. 7а). Также можно заметить возмущение поверхности в виде вспучиваний, связанных с неравномерным распределением имплантированного Ga, масса и размеры атомов которых больше массы и размеров атомов Si. При выходе слоев с имплантированным Ga на поверхность в процессе распыления будут более интенсивно развиваться топографические неоднородности из-за различия скоростей распыления Ga и Si. При падении ионов под углом $\theta = 40^\circ$ также можно отметить наличие преципитатов Ga в приповерхностном слое, но их плотность значительно меньше, чем при $\theta = 30^\circ$ (рис. 7б). По-видимому, в этом случае наличие преципитатов Ga не приводит к заметным возмущениям поверхности.

Из рис. 2 видно, что при углах $\theta > 40^\circ$ процесс образования волнообразного рельефа начинается у края кратера распыления, и с ростом флуенса происходит постепенное заполнение дна кратера. Такой процесс формирования волнообразного рельефа можно объяснить следующим образом. Фокусированный ионный пучок Ga^+ характери-

зуется гауссовым распределением плотности тока. Поэтому форма кратера отличается от правильного прямоугольного параллелепипеда из-за участия в процессе распыления ионов из области гало пучка. Продольное сечение кратера представляет собой трапецию. На рис. 8 схематично представлена геометрия края кратера, с которого начинается процесс образования фасетированного рельефа. Угол ξ составляет 20° – 30° при углах падения ионов $\theta = 60^\circ$ – 40° соответственно. Тогда угол падения ионов гало γ на боковую грань относительно нормали к ней не превышает 20° . Поэтому можно ожидать, что в приповерхностном слое боковой стенки вблизи границы с дном кратера будет накапливаться имплантированный Ga в виде преципитатов. Кроме того, эту грань в некотором смысле можно рассматривать как впадину в модели П. Зигмунда [3], где скорость распыления больше, чем на дне кратера, что также является возможной причиной возникновения возмущения топографии в данной области поверхности. Появление топографической неоднородности приводит к возникновению волнообразного рельефа у края дна кратера распыления и его распространению на всю площадь с ростом флуенса.

Форма периодической структуры

Установлено, что форма периодической структуры существенно зависит от угла падения ионного пучка и величины флуенса. При $\theta = 30^\circ$ волнообразный рельеф представляется синусоидальным, а при $\theta > 40^\circ$ имеет фасетированный вид (рис. 4). По-видимому, основной вклад в форму рельефа вносит флуенс облучения. О преобразовании формы периодической структуры с ростом

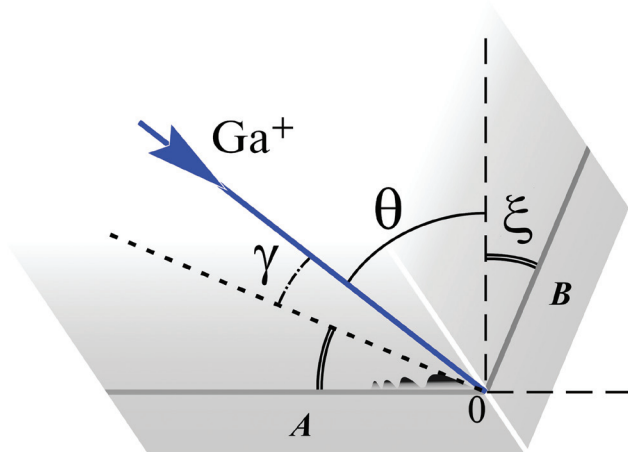


Рис. 8. Схематическое изображение процесса зарождения волнообразного рельефа на краю кратера распыления при облучении поверхности Si пучком ионов Ga^+ в случае $\theta > 40^\circ$.

флуенса сообщается в [9], где установлен переход от синусоидальной структуры поверхности Si, облученной ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ, к фасетированной при изменении флуенса от 3×10^{19} до $6 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$. В [20] показано, что при облучении поверхности Si ионами Ga^+ при $D > 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ наблюдается существенное изменение формы волнообразного рельефа и его разрушение. В рамках пространственно-нелокальной модели эрозии поверхности при ионной бомбардировке установлено, что вид полученной периодической структуры может изменяться от синусоидального до фасетированного при увеличении флуенса [36].

Используя данные о величинах углов α и β (табл. 1), можно определить локальные углы падения на грани структур. Они составляют 0° – 10° для фронтальной и 80° – 85° для обратной граней. То есть можно предположить, что вследствие высоких коэффициентов распыления при скользящих углах падения пучка происходит ионная полировка поверхности обратной грани. Кроме того, нельзя исключать осаждение распыленного материала с обратной грани на поверхность фронтальной. Скорость распыления переосажденного материала может существенно отличаться от скорости распыления кремния [37], что может быть одной из причин шероховатости фронтальных граней фасетированной периодической структуры.

Зависимость длины волны рельефа от времени облучения

На рис. 5 представлена зависимость длины волны рельефа от времени распыления, которая аппроксимируется функцией $\lambda \sim t^n$, где $n = 0.33$ – 0.35 . Согласно модели ВН, длина волны определяется коэффициентом самодиффузии B и наибольшим по модулю коэффициентом кризиса $S_{x,y}(\theta)$:

$$\lambda = 2\pi\sqrt{2B / |S_{\max}(\theta)|}, \quad (8)$$

и не зависит от флуенса, что наблюдается, например, в [38]. Однако в ряде работ сообщается о степенной зависимости $\lambda(t)$ при $n = 0.5$ [17] и 0.32 [39]. Подобная зависимость вытекает из нелинейных моделей формирования волнообразного рельефа, в которых учитываются в качестве сглаживающих факторов “вязкие” свойства приповерхностного слоя облучаемого образца [5] и появление неявных “вязких” свойств [40–42]. В [41, 42] представлено численное решение уравнения АКС с дополнительными нелинейными членами, учитывающими зависимость высоты топографических неоднородностей от толщины слоя мобильных атомов в каскаде соударений

вблизи поверхности. Показано, что в зависимости от экспериментальных параметров, таких как тип ионов и материал образца, угол падения и энергия ионов, плотность тока и других, возможны варианты формирования волнообразного рельефа как с неизменной во времени длиной волны, так и изменяющейся со временем по степенному закону.

Скорость распространения волнообразного рельефа

В модели ВН скорость распространения волнообразного рельефа определяется формулой:

$$v = -v_0 \left(\frac{1}{Y} \frac{dY}{d\theta} - \text{tg}\theta \right), \quad (9)$$

где $v_0(\theta)$ — скорость распыления поверхности [29]. При расчете скорости распространения рельефа в результате моделирования с помощью программы SDTrimSP использована угловая зависимость коэффициента распыления $Y(\theta)$, достаточно хорошо описывающая экспериментальную зависимость [35]. По формуле (9) были вычислены скорости распространения волнообразного рельефа, которые составили -4.8 и -6.2 нм/с для $\theta = 30^\circ$ и 40° соответственно. Эти значения близки к экспериментальным -5.3 ± 0.6 и $-6.3 \pm 0.6 \text{ нм/с}$, а также к данным [18, 23, 29] для скорости распространения рельефа на поверхности Si и стекла (SiO_2) при бомбардировке ионами Ga^+ с энергией 30 кэВ соответственно. Но в последних работах направление скорости совпадает с направлением падения ионного пучка. В модели ВН скорость распространения волнообразного рельефа определяется соотношением коэффициентов распыления фронтального (локальный угол падения ионов $\varphi < 10^\circ$) и обратного ($\varphi \sim 80^\circ$) склонов элементов рельефа. Коэффициент распыления обратного склона значительно больше. Меньшая скорость распыления фронтальных склонов должна приводить к распространению волнообразного рельефа в направлении, противоположном направлению падающих ионов вплоть до $\theta \sim 65^\circ$. В [29] предложена модель, в которой скорость распространения рельефа $v = v_1 + v_2$, где $v_1 < 0$ — скорость, определяемая распылением в модели ВН (9), а $v_2 > 0$ — составляющая, которая связана с различием ионно-индуцированных свойств вязкости приповерхностных слоев фронтальных и обратных склонов элементов волнообразного рельефа. В [29] предполагается, что в зависимости от величин, характеризующих “вязкие” свойства облучаемых слоев (поверхностное натяжение, модуль Юнга), может быть реализован случай, когда v_2 превышает модуль составляющей скорости v_1 . Тогда направление

распространения волнообразного рельефа будет совпадать с направлением падения ионного пучка. Возможно, это происходит при распылении стекла, но в экспериментах при $\theta \geq 40^\circ$ направление вектора скорости очевидно (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены экспериментальные результаты исследования процесса формирования микрорельефа поверхности Si(100) при облучении пучком ионов Ga⁺ с энергией 30 кэВ. Флуенс изменялся от 10^{18} до 2×10^{19} см⁻², угол падения ионного пучка — от 30° до 85° .

Установлено, что поперечный волнообразный рельеф формируется при углах падения ионного пучка 30° – 70° , что согласуется с результатами расчетов угловых зависимостей коэффициентов. Рельеф, полученный при $\theta = 40^\circ$ – 70° , отличается от того, что наблюдался ранее (при $\theta = 30^\circ$), формой, критическим значением флуенса, необходимым для зарождения волнообразного рельефа, характером появления и развития. Облучение поверхности Si пучком ионов Ga⁺ в угловом диапазоне $\theta = 40^\circ$ – 70° приводит к формированию фасетированного периодического рельефа при $D_{кр} > 1.25 \times 10^{18}$ см⁻². Волнообразный рельеф зарождается на краю дна кратера распыления. С ростом D происходит постепенное заполнение рельефом площади бомбардируемой поверхности. При $\theta = 30^\circ$ синусоидальный рельеф формируется сразу на всей площади раstra при $D_{кр} = 2 \times 10^{18}$ см⁻². Различие в критических значениях флуенсов объясняется различными механизмами появления топографических неоднородностей поверхности, необходимых для появления волнообразного рельефа. В случае $\theta = 30^\circ$ на глубине ~ 10 нм от поверхности Si присутствует слой преципитатов Ga. При выходе этого слоя на поверхность в процессе распыления появляются топографические неоднородности из-за различных скоростей распыления Si и Ga. В случае бомбардировки поверхности при $\theta > 40^\circ$ инициирование зарождения волнообразного рельефа может быть связано с накоплением дефектов в приповерхностной области у края дна кратера распыления, приводящих к возникновению топографической неустойчивости при больших флуенсах. Возможно, различный характер инициирования топографических возмущений поверхности приводит не только к различным критическим значениям флуенса, необходимого для образования волнообразного рельефа, но также к различиям форм и размеров рельефа. Для установления более точных причин возникновения этих различий требуется проведение ряда дополнительных экспериментов.

На основе экспериментальных данных построена зависимость $\lambda(t)$. Она хорошо аппроксимируется степенной функцией $\lambda \sim t^n$, где $n = 0.33$ – 0.35 , что согласуется с имеющимися данными.

Измерены средние значения скоростей распространения волнообразного рельефа, которые составили -5.3 ± 0.6 и -6.3 ± 0.6 нм/с при углах падения ионного пучка 30° и 40° соответственно. Направление распространения волнообразного рельефа противоположно направлению падения ионного пучка. Результаты эксперимента и моделирования хорошо согласуются между собой. Однако наблюдается расхождение с результатами предшествующих работ, где показано, что волнообразный рельеф распространяется в направлении падения ионного пучка вопреки теоретическим представлениям.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ Ярославскому филиалу Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН (тема FFNN-2022–0018) на оборудовании Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”. Авторы выражают благодарность А.В. Румянцеву, О.В. Подорожному (Национальный исследовательский университет “МИЭТ”) за проведенные работы по получению изображений просвечивающей электронной микроскопии приповерхностной области образца с использованием оборудования ЦКП “Диагностика и модификация микроструктур и нанообъектов”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Navez M., Sella C., Chaperot D. // C. R. Acad. Sci. 1962. № 254. P. 240.
<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3206x/f248.item>
2. Bradley R.M., Harper M.E. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. P. 2390.
<https://doi.org/10.1116/1.575561>
3. Sigmund P. // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 1545.
<https://doi.org/10.1007/BF00754888>
4. Cuerno R., Kim J.-S. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. P. 180902.
<https://doi.org/10.1063/5.0021308>
5. Makeev M.A., Cuerno R., Barbasi A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2002. V. 197. P. 185.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01436-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01436-2)
6. Valbusa U., Borgano C., Mongeot F. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 8153.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/35/301>

7. Muñoz-García J., Vázquez L., Castro M., Cago R., Redondo-Cubero A., Moreno-Barrado A., Cuerno R. // Mater. Sci. Eng. R. 2014. V. 86. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.09.00>
8. Vázquez L., Redondo-Cubero A., Lorenz K., Palomares F. J., Cuerno R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2022. V. 34. P. 333002.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac75a1>
9. Carter G., Vishnyakov V. // Surf. Interface Anal. 1995. V. 23. P. 514.
<https://doi.org/10.1002/sia.740230711>
10. Elst K., Vandervorst W. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. V. 12. P. 3205.
<https://doi.org/10.1116/1.579239>
11. Smirnov V.K., Kibalov D.S., Krivelevich S.A., Lepshin P.A., Potapov E.V., Yankov R.A., Skorupa W., Makarov V.V., Danilin A.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 147. P. 310.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00610-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00610-7)
12. Hofsäss H. // Appl. Phys. A. 2014. V. 114. P. 401.
<https://doi.org/10.1007/s00339-013-8170-9>
13. Bobes O., Zhang K., Hofsäss H. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 235414.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.235414>
14. Carter G., Vishnyakov V. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 17647.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.17647>
15. Norris S., Brenner M.P., Aziz M.J. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 224017.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/22/224017>
16. Norris S., Samela J., Bukonte L., Backman M., Diurabekova F., Nordlund K., Madi C.S., Brenner M.P., Aziz M.J. // Nat. Commun. 2011. V. 2. P. 276.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1280>
17. Eckstein W. Computer Simulation of Ion-Solid Interaction. Berlin: Springer, 1991. 279 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-73513-4>
18. Habenicht S., Lieb K.P., Koch J., Wieck A.D. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 115327.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.115327>
19. Smirnova M.A., Ivanov A.S., Bachurin V.I., Churilov A.B. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2086. P. 012210.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2086/1/012210>
20. Smirnova M.A., Bachurin V.I., Mazaletsky L.A., Pukhov D.E., Churilov A.B., Rudy A.S. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 150.
<https://doi.org/10.1134/S1027451022020380>
21. Smirnova M.A., Bachurin V.I., Lebedev M.E., Mazaletsky L.A., Pukhov D.E., Churilov A.B., Rudy A.S. // Vacuum. 2022. V. 203. P. 111283.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111283>
22. Frey L., Lehrer C., Ryssel H. // Appl. Phys. A. 2003. V. 76. P. 1017.
<https://doi.org/10.1007/s00339-002-1943-1>
23. Kramczynski D., Reuscher B., Gnaser H. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 205422.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205422>
24. Cuerno R., Barabasi A.L. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 4746.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.4746>
25. Kahng B., Jeong H., Barabasi A.I. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 805.
<https://doi.org/10.1063/1.1343468>
26. Carter G., Nobes M. J., Paton F., Williams J.S., Whitton J.L. // Radiat. Eff. 1977. V. 33. P. 65.
<https://doi.org/10.1080/00337577708237469>
27. Vishnyakov V., Carter G., Goddard D.T., Nobes M. J. // Vacuum. 1995. V. 46. P. 637.
[https://doi.org/10.1016/0042-207X\(95\)00003-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(95)00003-8)
28. Carter G., Vishnyakov V., Martynenko Yu.V., Nobes M.J. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 3559.
<https://doi.org/10.1063/1.359931>
29. Alkemade P.F.A. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 107602.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.107602>
30. Smirnov V.K., Kibalov D.S., Lepshin P.A., Bachurin V.I. // Izv. Akad. Nauk. Ser. Fiz. 2000. V. 64. P. 626.
31. Karmakar P., Mollick S.A., Ghose D., Chakrabarti A. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 103102.
<https://doi.org/10.1063/1.2974086>
32. Wittmaack K. // Surf. Interface Anal. 2000. V. 29. P. 721.
[https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200010\)29:10<721::AID-SIA916>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200010)29:10<721::AID-SIA916>3.0.CO;2-Q)
33. Bachurin V.I., Lepshin P.A., Smirnov V.K. // Vacuum. 2000. V. 56. P. 241.
[https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00194-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00194-3)
34. Bhowmik D., Mukherjee M., Karmakar P. // Nucl. Instrum. Methods B. 2019. V. 444. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.02.010>
35. Bachurin V.I., Zhuravlev I.V., Pukhov D.E., Rudy A.S., Simakin S.G., Smirnova M.A., Churilov A.B. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. 784.
<https://doi.org/10.1134/S1027451020040229>
36. Rudy A.S., Kulikov A.N., Metlitskaya A.V. // Russ. Microelectron. 2011. V. 40. P. 109.
<https://doi.org/10.1134/S1063739711020089>
37. Rumyantsev A.V., Borgardt N.I., Volkov R.L. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. P. 607.
<https://doi.org/10.1134/S1027451018030345>
38. Erlebacher J., Aziz M.J. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 2330.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2330>
39. Yewande E.O., Hartmann A.K., Kree R. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 195405.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.195405>
40. Aste T., Valbusa U. // New J. Phys. 2005. V. 7. P. 122.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/7/1/122>
41. Muñoz-García J., Castro M., Cuerno R. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 086101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.086101>
42. Muñoz-García J., Castro M., Cuerno R. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 205408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.205408>

Wave-Like Periodic Structures on the Silicon Surface Initiated by Irradiation with a Focused Gallium Ion Beam

V. I. Bachurin^{1,*}, M. A. Smirnova¹, K. N. Lobzov¹, M. E. Lebedev¹, L. A. Mazaletsky¹,
D. E. Pukhov¹, A. B. Churilov¹

¹Valiev Institute of Physics and Technology of the RAS, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150007 Russia

*e-mail: vibachurin@mail.ru

The processes of microrelief formation on the Si(100) surface under irradiation with a 30 keV Ga⁺ ion beam and a fluence of $D = 1.25 \times 10^{18} - 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ at incidence angles $\theta = 30^\circ - 85^\circ$ was investigated. It was found that in the θ angular range $40^\circ - 70^\circ$ faceted ripples were formed on the Si surface, and at $\theta = 30^\circ$ sinusoidal ripples were formed. The experimental dependence of the wavelength of the periodic structure on the irradiation time $\lambda(t) \sim t^n$, $n = 0.33 - 0.35$, was obtained. The average velocities of relief propagation and their direction relative to the direction of incident ions in the cases of $\theta = 30^\circ$ and 40° were determined, which were -5.3 ± 0.6 and $-6.3 \pm 0.6 \text{ nm/s}$, respectively. The results obtained are discussed in detail within the framework of existing models of the formation of ripples on a surface under ion beam irradiation.

Keywords: sputtering, ripples, focused ion beam.

УДК 538.975

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ: НАНОПОРИСТЫЙ ГЕРМАНИЙ

© 2024 г. А. Л. Степанов^а *, В. И. Нуждин^а, В. Ф. Валеев^а, А. М. Рогов^а, Д. А. Коновалов^а

^аКазанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, 420029 Россия

*e-mail: aanstep@gmail.com

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии экспериментально продемонстрировано формирование тонких поверхностных аморфных слоев нанопористого Ge различной морфологии во время низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами металлов различной массы $^{63}\text{Cu}^+$, $^{108}\text{Ag}^+$ и $^{209}\text{Bi}^+$ монокристаллических подложек *c*-Ge. Анализ структуры, полученных слоев нанопористого Ge проводили методом дифракции обратно рассеянных электронов. Показано, что при облучении ионами с малой энергией $^{63}\text{Cu}^+$ и $^{108}\text{Ag}^+$ на поверхности *c*-Ge формируются игольчатые нанообразования, составляющие тонкий нанопористый слой Ge, тогда как при использовании $^{209}\text{Bi}^+$ имплантированный слой состоит из плотно упакованных нанонитей. При высокой энергии ионов облучения морфология тонких поверхностных слоев нанопористого Ge с ростом массы внедряемого иона меняет свою форму последовательно от трехмерной сетчатой до губчатой, образованной отдельными разреженными переплетающимися нанонитями. Обсуждены общие возможные механизмы порообразования в Ge при низкоэнергетической высокодозовой ионной имплантации, такие как кластерно-вакансионный, локального термического микровзрыва и точечного нагрева, сопровождающегося плавлением с эффективным распылением облучаемой поверхности.

Ключевые слова: ионная имплантация, нанопористый германий, ионная доза и энергия, плотность тока в ионном пучке, морфология поверхности, растровая электронная микроскопия, ионное распыление, ионный ускоритель, имплантированная поверхность, глубина проникновения ионов.

DOI: 10.31857/S1028096024070119, EDN: EUSZJE

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, на практике в качестве перспективных материалов для исследований и широкого класса приложений все чаще рассматривают тонкослойные нанопористые полупроводники, в частности, слои на основе Ge (*P*Ge) [1]. Для Ge характерно достаточно высокая подвижность носителей заряда, а поскольку ширина запрещенной зоны Ge вблизи комнатной температуры (300 K) составляет ~ 0.67 эВ, он способен поглощать фотоны с длиной волны до 1800 нм, что востребовано для высокоэффективных солнечных элементов и термофотовольтаических ячеек на основе *P*Ge [2, 3]. Также слои *P*Ge находят применение в качестве элементов антиотражающих покрытий, предназначенных

для уменьшения оптических потерь и повышения эффективности преобразования фотонного сигнала в электрический в фотоприемниках [4, 5]; используют с целью создания анодов ионно-литиевых аккумуляторных батарей с высокой емкостью [6, 7]; в качестве каркасных пористых структур для культивирования на них сверхмалых бактерий и биопленок в биомедицинских исследованиях [8]; для создания химических датчиков малых количеств органического вещества на основе эффекта усиленного комбинационного рассеяния света (SERS — Surface Enhanced Raman Scattering) [9], ИК-поглощающих газовых сенсоров [10] и др.

История создания и исследования слоев *P*Ge начинается с работы 1971 года [11], в которой

были изучены напыленные тонкие пленки Ge с локальными пустотами (порами) в их структуре. Позднее для получения *P*Ge использовали различные технологические подходы, такие как, например, электрохимическая обработка монокристаллического *c*-Ge в концентрированных электролитах [12], плазмо-стимулируемое химическое осаждение из паровой фазы [13], метод искрового разряда [14] и др.

Особый интерес, помимо ряда приведенных примеров химических технологий, которые могут приводить к загрязнению формируемых поверхностей наноструктурированных материалов продуктами реакций, представляет эффективная “чистая” методика создания нанослоев *P*Ge на поверхности монокристаллической подложки *c*-Ge в результате ее высокодозовой имплантации различными ионами в вакууме. Согласно обзору [1], первой публикацией, посвященной созданию *P*Ge методом ионной имплантации, является работа 1977 года [15], в которой при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) наблюдали образование кратеров на поверхности *c*-Ge, облученного тяжелыми ионами $^{128}\text{Te}^+$ с энергией $E = 20$ кэВ и при дозе $D = 1.0 \times 10^{13}$ ион/см², а также $^{128}\text{Te}^{2+}$ с $E = 40$ кэВ при $D = 0.5 \times 10^{13}$ ион/см². Несколько позднее, в 1982 году, в подробной и самой цитируемой на сегодняшний день публикации по данной тематике [16] была продемонстрирована возможность образования губчатой структуры *P*Ge на подложке *c*-Ge после ее имплантации относительно легкими ионами $^{73}\text{Ge}^+$ с $E = 50\text{--}300$ кэВ при $D = (2.0\text{--}400.0) \times 10^{15}$ ион/см². В той же работе впервые обсужден механизм образования *P*Ge, заключающийся в объединении в приповерхностной области точечных кластерных вакансионных дефектов (кластерно-вакансионный механизм), создаваемых при столкновении ускоренных ионов с атомами облучаемой матрицы *c*-Ge.

Как показано в обзорных работах [1, 17], особенности образования слоев *P*Ge критически зависят от параметров и условий ионной имплантации, в первую очередь от E , D , плотности тока в ионном пучке J , температуры облучаемого материала и др. Цель настоящей работы заключалась в изучении зависимости морфологии поверхностных слоев *P*Ge, сформированных при низкоэнергетической имплантации, от массы ионов металлов и E облучения. Ранее в работе [18], впервые было показано, что имплантация полированных подложек *c*-Ge ионами $^{108}\text{Ag}^+$ с $E = 30$ кэВ при $D = 1.5 \times 10^{17}$ ион/см² приводит к образованию губчатых слоев *P*Ge, состоящих из нанонитей Ge, покрытых наночастицами Ag.

Тогда как в случае имплантации ионами $^{63}\text{Cu}^+$ с энергией 40 кэВ при $D = 1.0 \times 10^{17}$ ион/см² также впервые наблюдали образование трехмерной нейроноподобной сетчатой структуры *P*Ge, в узлах которой локализовались наночастицы Cu [19]. Позднее, при исследовании подложек *c*-Ge, облученных широким рядом относительно легких ионов переходных магнитных металлов Cr⁺, Mn⁺, Fe⁺, Co⁺, Ni⁺ (в порядке возрастания массы согласно периодической таблице химических элементов Д.И. Менделеева) было обнаружено формирование слоев *P*Ge, отличающихся морфологией имплантированной поверхности [20]. Настоящая работа продолжает данные исследования и представляет новые оригинальные результаты по формированию поверхностных слоев *P*Ge различных морфологий при низкоэнергетической имплантации в зависимости от массы ионов металлов и используемой E облучения.

МЕТОДЫ

Для получения наноструктурированного слоя *P*Ge была использована подложка *c*-Ge толщиной 0.5 мм марки ГДГ-45 с кристаллографической ориентацией (111). Ионную имплантацию проводили на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Данный ускоритель был разработан в 1964 г. В.М. Гусевым, руководителем лаборатории ионной бомбардировки Института атомной энергии им. И.В. Курчатова, в рамках государственной программы по электромагнитному разделению изотопов, возглавляемой академиком АН СССР Л.А. Арцимовичем. Начиная с 1966 года был организован серийный выпуск установок типа ИЛУ. Работы по созданию и внедрению методов ионной имплантации по стране на тот момент курировал академик АН СССР А.П. Александров [21]. По предложению академика АН СССР И.К. Завойского, ИЛУ-3 был поставлен и введен в исследовательский процесс в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского КФАН СССР (1972 г.). Данное краткое описание истории создания и использования ускорителя ИЛУ-3 посвящено 80-летию Курчатовского института.

В настоящей работе ионное облучение проводили в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при комнатной температуре облучаемой подложки. С целью использования стабильных условий работы ионного ускорителя для имплантации различными ионами были использованы следующие параметры облучения: $E = 10$ и 40 кэВ для $^{63}\text{Cu}^+$ при $D = 1.0 \times 10^{17}$ ион/см² и $E = 10$ и 30 кэВ для $^{108}\text{Ag}^+$ при $D = 5.0 \times 10^{16}$ ион/см², а также $^{209}\text{Bi}^+$ с $E = 15$ и 35 кэВ при $D = 5.0 \times 10^{16}$ ион/см². Во всех случаях плотность

тока в ионном пучке J составляла 5 мкА/см^2 . Морфология сформированных поверхностей наблюдали и регистрировали с помощью высококоразрешающего сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) при заданном ускоряющем напряжении зондирующих электронов 5 кВ и плотности тока 300 пА . Данный микроскоп был оснащен детектором дифракции отраженных электронов (ДОЭ) HKL NordLys (Oxford Instruments). Достоверность полученных результатов по наблюдению морфологии облученной различными ионами поверхности $c\text{-Ge}$ обусловлена воспроизводимыми измерениями на серии образцов, сформированных в результате нескольких повторных экспериментов по ионной имплантации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В силу особенностей ионной имплантации в процессе облучения распределение внедряемых ионов в обрабатываемом материале неоднородно по глубине образца [22]. Поэтому в настоящей работе было проведено оценочное моделирование профилей распределения соответствующих имплантированных ионов металлов в Ge при энергии ускорения от 10 до 40 кэВ с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 (The Stopping and Range of Ions in Matter). Данная программа позволяет смоделировать статистическое распределение заданных значений на основе метода Монте-Карло. Распыление поверхности облучаемой подложки $c\text{-Ge}$ в данном случае не учитывали. В качестве примера на рис. 1 приведены расчетные кривые для случаев облучения ионами $^{63}\text{Cu}^+$ в Ge, полученные при различных

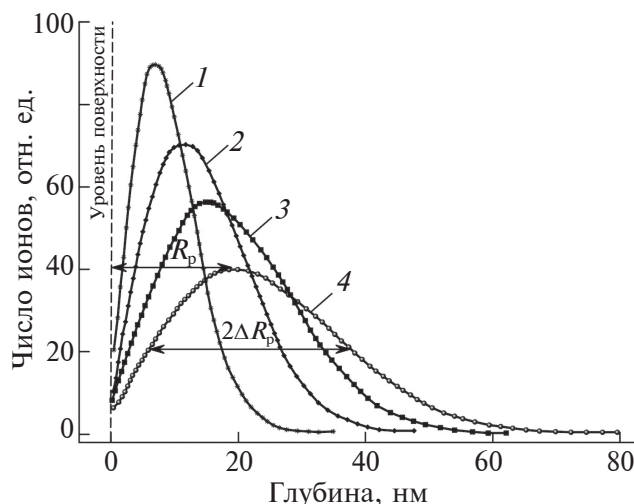


Рис. 1. Концентрационные профили распределения имплантированных ионов $^{63}\text{Cu}^+$ в Ge, облучаемый с $E = 10$ (1), 20 (2), 30 (3) и 40 (4) кэВ.

значениях E . Так, для максимального значения E , установлено, что во время имплантации в приповерхностной области Ge происходит накопление атомов металла с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубинах $R_p \sim 24.3 \text{ нм}$, а разброс пробега ионов от R_p составляет $\Delta R_p \sim 13.1 \text{ нм}$. Толщину имплантированного слоя, как предложено в работе [23], условно оценивали как $R_p + 2\Delta R_p$, т.е. она не превышает 50.5 нм .

На рис. 2 показаны результаты регистрации различных морфологических типов слоев $P\text{Ge}$, сформированных имплантацией ионами $^{63}\text{Cu}^+$ с $E = 10$ и 40 кэВ . По приведенным СЭМ-изображениям обоих образцов при сравнении с гладкой

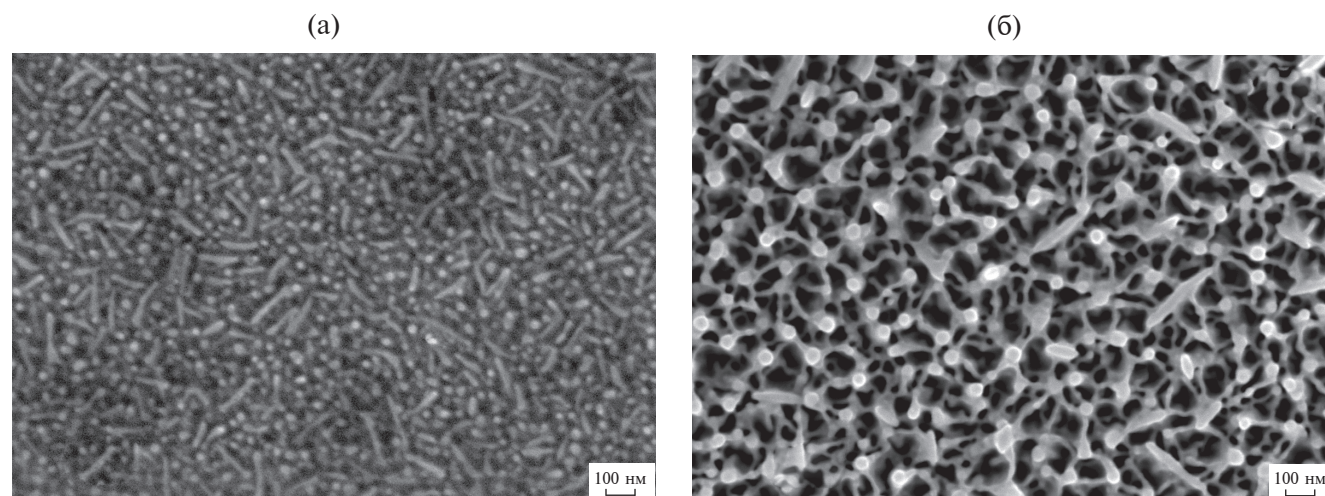


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности $c\text{-Ge}$, имплантированной ионами $^{63}\text{Cu}^+$ при $J = 5 \text{ мкА/см}^2$ и $D = 1.0 \times 10^{17} \text{ ион/см}^2$ с различными значениями E : (а) 10 и (б) 40 кэВ .

необлученной подложкой *c*-Ge (СЭМ-изображение, которой приведено в работе [1]), можно заключить об образовании на поверхности *c*-Ge слоев *P*Ge. Как видно из рис. 2а, поверхность *P*Ge, сформированная при меньшем значении *E*, представляет скопление коротких игольчатых образований, не превышающих длину 150 нм, плотно упакованных с различной ориентацией в тонком (20 нм, как показано на рис. 1) имплантированном слое. Следует отметить, что свободного пространства между порообразующими игольчатыми частицами практически не наблюдали. Данную морфологию *P*Ge можно назвать, как плотноупакованную игольчатого типа.

С другой стороны, при использовании во время облучения *c*-Ge ионов $^{63}\text{Cu}^+$ с $E = 40$ кэВ морфология поверхности имплантированного слоя существенно меняется. Как видно из рис. 2б, структура сформированного слоя *P*Ge представляет собой трехмерную “нейроноподобную” сетку, ранее обнаруженную и подробно описанной для схожих условий ионной имплантации [19].

При облучении *c*-Ge более тяжелым ионом $^{108}\text{Ag}^+$ морфология формируемой поверхности *P*Ge несколько меняется (рис. 3). При малой $E = 10$ кэВ и толщине имплантированного слоя порядка 14 нм образуются игольчатые частицы, хаотично ориентированные в плоскости поверхности образца (рис. 3а) подобно случаю с ионами $^{63}\text{Cu}^+$ (рис. 2а). Однако диаметр игольчатых образований при облучении ионами $^{108}\text{Ag}^+$ оказываются заметно меньше (рис. 3а). При повышении E структура *P*Ge в большей степени выглядит как губчатая, состоящая из переплетающихся нанонитей, как это было заявлено ранее [18].

Наиболее заметные изменения в морфологии *P*Ge, сформированном при различных E , наблюдали при облучении наиболее тяжелыми ионами $^{209}\text{Bi}^+$ (рис. 4). Уже при $E = 15$ кэВ структура поверхностного слоя *P*Ge оказывается губчатой, состоящей из плотноупакованных переплетающихся нанонитей (рис. 4а). С повышением до $E = 35$ кэВ морфология *P*Ge также остается губчатой, однако диаметр нанонитей существенно уменьшается, и нити оказываются разделены между собой достаточно большими пустотами (рис. 4б). В случае иона $^{209}\text{Bi}^+$, нанонити оказываются также более тонкими по сравнению с более плотно упакованными и толстыми нитями в слое *P*Ge, сформированном имплантацией ионами $^{108}\text{Ag}^+$ при $E = 40$ кэВ (рис. 3б).

Согласно данным ДОЭ, все сформированные имплантированные поверхностные слои *P*Ge являются аморфными *a*-Ge. В качестве примера на рис. 5 приведены ДОЭ-изображения поверхности неимплантированной подложки *c*-Ge и образца, облученного ионами $^{63}\text{Cu}^+$. Для исходного *c*-Ge на ДОЭ-изображении (рис. 5а) видны четкие контрастные линии Кикучи, соответствующим структуре монокристалла с ориентацией (100). Дифракционная картина от имплантированного образца состоит из диффузных колец, наблюдаемых по бокам изображения, что указывает на аморфизацию поверхности во время ее облучения (рис. 5б). Вклад в ДОЭ-изображение от имплантируемой примеси в структуре *P*Ge не выделен.

Структурные изменения поверхности Ge под действием ионного облучения изучали в течение последних пятидесяти лет [1]. Однако, несмотря на широкомасштабные исследования и фунда-

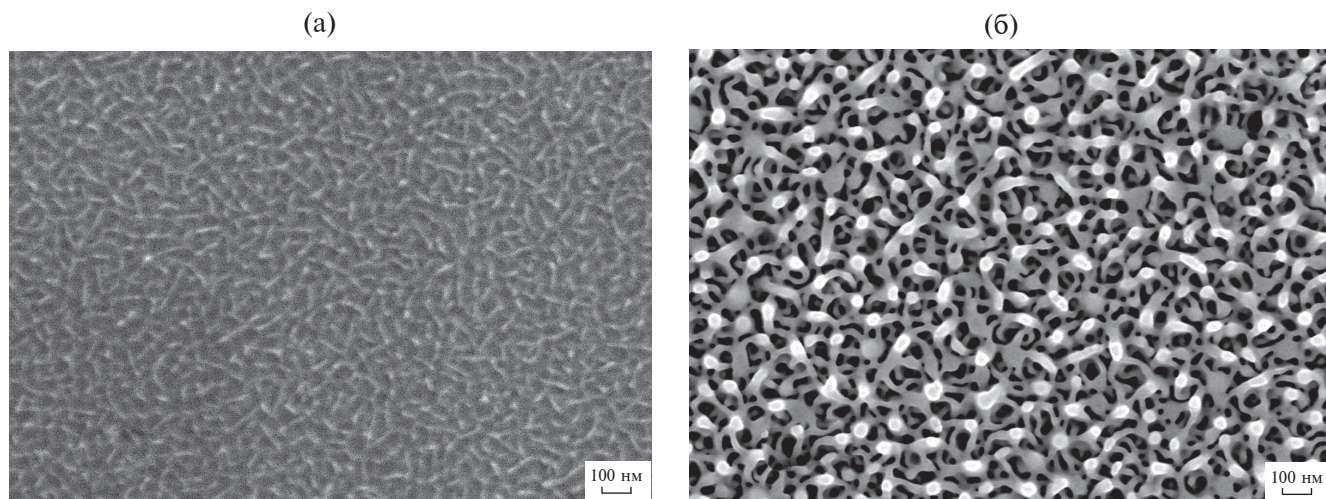


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности *c*-Ge, имплантированной ионами $^{108}\text{Ag}^+$ при $J = 5$ мкА/см² и $D = 5.0 \times 10^{16}$ ион/см² с различными значениями E : (а) 10 и (б) 30 кэВ.

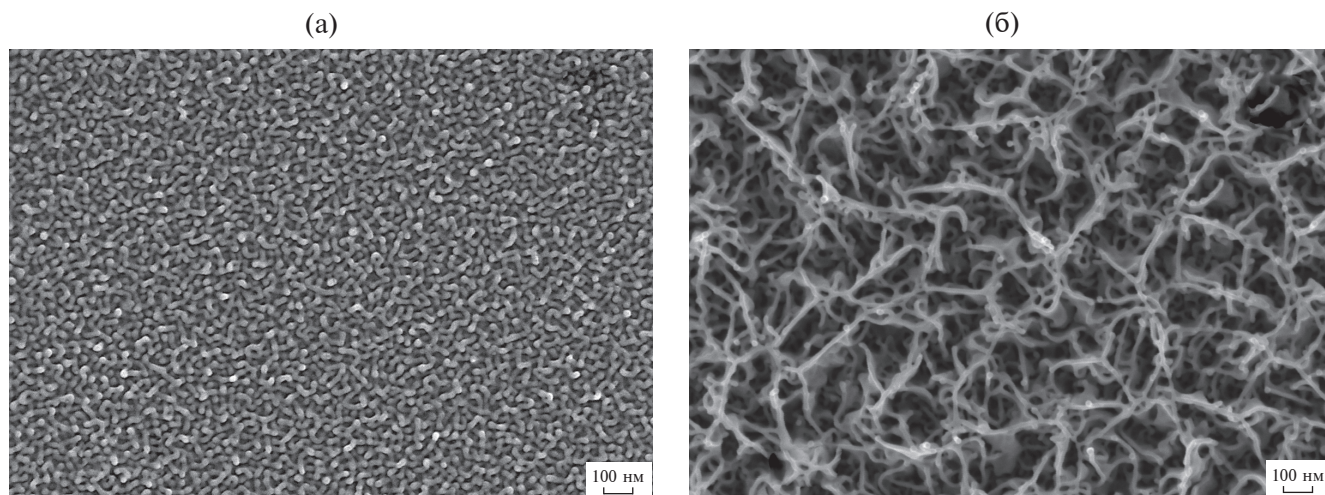


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности *c*-Ge, имплантированной ионами $^{209}\text{Bi}^+$ при $J = 5 \text{ мкА/см}^2$ и $D = 5.0 \times 10^{16} \text{ ион/см}^2$ с различными значениями E : (а) 15 и (б) 35 кэВ.

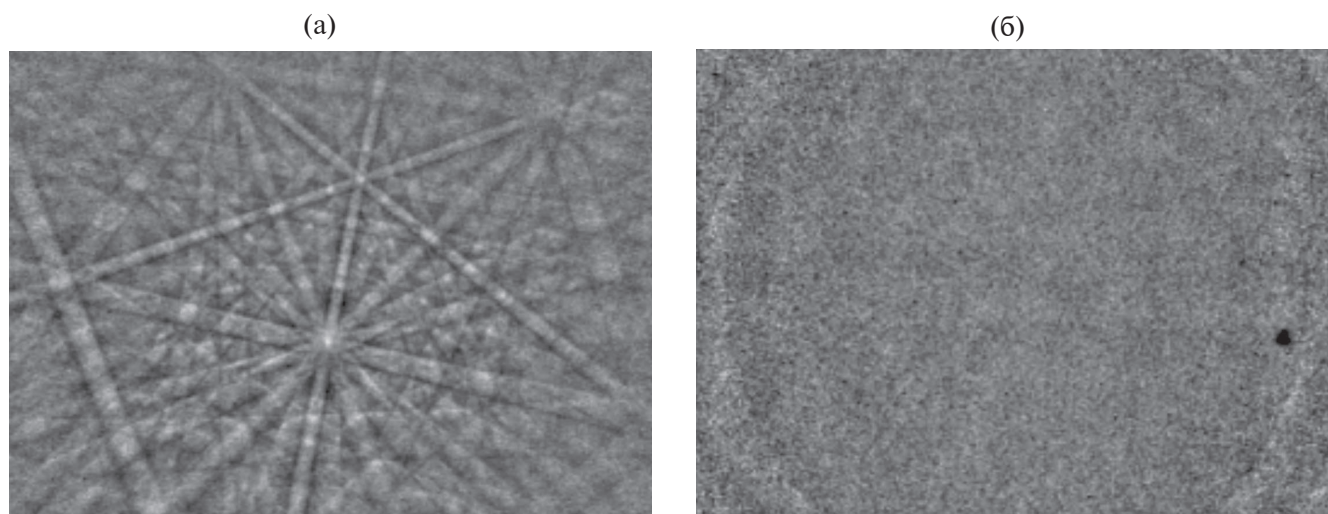


Рис. 5. ДООЭ-изображения поверхности не имплантированного *c*-Ge (а) и *c*-Ge, подвергнутого облучению ионами $^{63}\text{Cu}^+$ (б).

ментальное понимание ряда процессов, сопутствующих явлению наноструктурирования [17], в целом точные механизмы, ответственные за образование *PGe*, остаются до сих пор неустановленными.

К настоящему моменту в научной литературе рассматривают две приоритетные и принципиально отличающиеся модели, позволяющие объяснить образование *PGe* при ионной имплантации *c*-Ge [1]. Первый из механизмов условно называется “кластерно-вакансионный” [24], другой, изначально предложенный для случая облучения металлов, объясняется теорией микровзрывов [25]. Модель, основанная на кластеризации радиационно-генерируемых вакансий в облучаемой матрице, основана на предположении о малоэффективной рекомбинации точечных

дефектов, появление которых приводит к пересыщенному количеству вакансий, объединяющихся в макроскопические пустоты (кластеры), как, например, это обсуждено в работе [26] для случая имплантации ионами $^{73}\text{Ge}^+$ с $E = 300 \text{ кэВ}$ при $D = 4 \times 10^{16} \text{ ион/см}^2$. По мере увеличения дозы облучения концентрация избыточных вакансий увеличивается до некоторой величины, и они сливаются образуя макроскопические объемные и поверхностные пустоты. Было отмечено, что макроскопические пустоты могут существовать не только в кристаллическом, но и непосредственно в аморфном полупроводнике. На рис. 6 приведен фрагмент схематичного изображения, приведенного в работе [17], эволюции модификации поверхности Ge, подвергнутой ионной имплантации, и формирования слоя *PGe*.

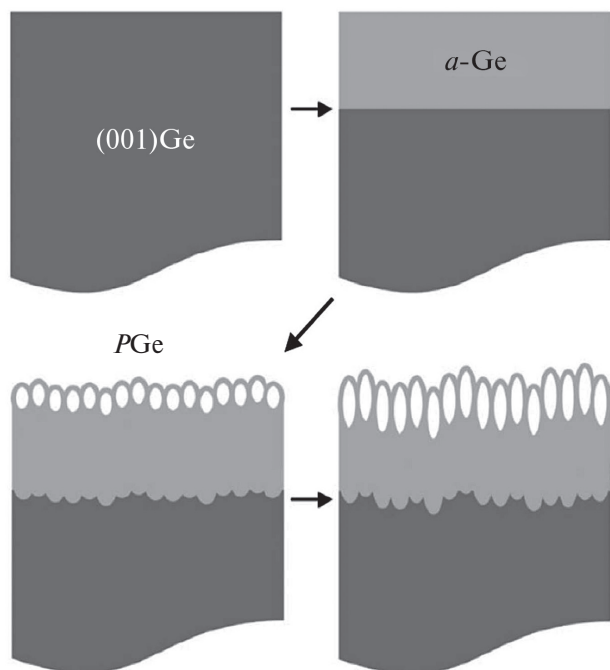


Рис. 6. Фрагмент схемы, приведенной в работе [17], эволюции поверхности при наноструктурировании поверхности *c*-Ge (темно-серый тон) при ионной имплантации с ростом дозы. На определенном этапе облучения происходит аморфизация *a*-Ge (светло-серый тон). Постепенное образование и рост пор обозначены светлыми областями.

Теория микровзрывов [27] предполагает, что поры (пустоты) в облученном Ge возникают в результате появления деформационных волн (волн давления), вызванных перекрытием ионных каскадов. Иными словами, поры являются результатом деформационных микровзрывов в объеме Ge. Модель кластеризации вакансий определяется в целом неэффективностью рекомбинации точечных дефектов и появления вакансий, тогда как способность материала испытывать микровзрывы во время ионной имплантации пучка зависит от массы и энергии ионов, прочности межатомной связи, температуры плавления, атомарной плотности, средней атомной массы и т.д. На рис. 7 приведен фрагмент результата моделирования микровзрывов, возникших при высокоинтенсивном облучении поверхности металлической пленки [27]. Такую модель можно применить и в случае ионной имплантации Ge.

Следует также отметить, что наноструктурирование поверхности при ионной имплантации также происходит и в результате эффективного ее распыления, подробно описанного в работе [28].

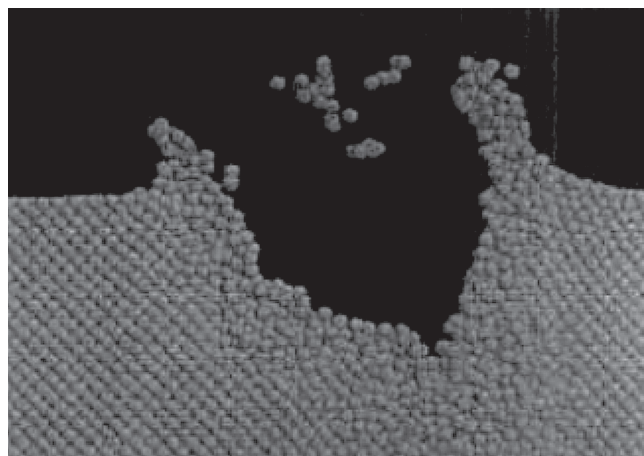


Рис. 7. Фрагмент примера изображения микровзрыва на поверхности пленки Au (атомы серого цвета в виде сфер), облученной ионами $^{197}\text{Au}^+$ при $E = 20$ кэВ.

В развитии теории распыления недавно, в работах [29, 30], был предложен описательный подход для образования нанопористых слоев, особенно для случая при наиболее низких $E < 5$ кэВ имплантации. В этих работах высказано предположение о значимом вкладе локального разогрева облучаемых материалов в области ионных треков вблизи поверхности, что способствует ее эффективному распылению и стимулированию порообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе новые результаты демонстрируют образование тонких аморфных слоев *P*Ge различных морфологий при облучении ионами различных металлов $^{63}\text{Cu}^+$, $^{108}\text{Ag}^+$ и $^{209}\text{Bi}^+$ монокристаллических подложек *c*-Ge при различных значениях $E = 10\text{--}40$ кэВ. Впервые показано, что при малых E облучения, в зависимости от массы ионов, на поверхности *c*-Ge образуются игольчатые нанообразования ($^{63}\text{Cu}^+$ и $^{108}\text{Ag}^+$) или слой плотноупакованных нанонитей ($^{209}\text{Bi}^+$). При высоких E морфология тонких поверхностных слоев нанопористого Ge с ростом массы внедряемого иона меняет свою форму последовательно от трехмерной сетчатой ($^{63}\text{Cu}^+$) до губчатой ($^{108}\text{Ag}^+$ и $^{209}\text{Bi}^+$), образованную отдельными разряженными переплетающимися нанонитями.

Несмотря на продолжающееся развитие различных моделей порообразования, тем не менее пока не удается дать объяснение экспериментально наблюдаемому образованию *P*Ge отличающихся морфологических форм для выбранных условий облучения и в зависимости от массы имплантируемого иона.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания для Федерального исследовательского центра “Казанский научный центр Российской академии наук”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Rogov A.M., Воробьев В.В. Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами. Казань: ФИЦПРЕСС, 2019. 198 с.
2. Rojas E.G., Hensen J., Carstensen J., Föll H., Brendel R. // RCS Transactions. 2011. V. 33. P. 95.
<https://www.doi.org/10.1149/1.3553351>
3. Nowak D., Turkiewicz M., Solnica N. // Coatings. 2019. V. 9. P. 120.
<https://www.doi.org/10.3390/coatings9020120>
4. Zhang Y.-Y., Shin S.-H., Kang H.-J., Jeon S., Hwang S.H., Zhou W., Jeong J.-H., Li X., Kim M. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 546. P. 149083.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149083>
5. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А., Rogov A.M. // Письма ЖТФ. 2023. Т. 49. № 8. С. 10.
<https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2023.08.55129.19446>
6. Uchida G., Nagai K., Habu Y., Hayashi J., Ikebe Y., Hiramatsu M., Narishige R., Itagaki N., Shiratani M., Setsuhara Y. // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 1742.
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-022-05579-z>
7. Гаврилова Т.П., Хантимеров С.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Rogov A.M., Степанов А.Л. // Письма ЖТФ. 2022. Т. 48. № 8. С. 33.
<https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2022.08.52364.19096>
8. Evtugin V.G., Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Kavetsky T.S., Khalilov R.I., Stepanov A.L. // Vacuum. 2019. V. 165. P. 320.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.04.044>
9. Koleva M.E., Dutta M., Fukata N. // Mater. Sci. Engineer. B. 2014. V. 187. P. 102.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mseb.2014.05.008>
10. Zegadi R., Lorrain N., Bodiou L., Guendouz M., Ziet L., Charrier J. // J. Opt. 2021. V. 23. P. 35102.
<https://www.doi.org/10.1088/2040-8986-abdf69>
11. Donovan T.M., Heinemann K. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. № 26. P. 1794.
12. Flamand G., Pooetmans J., Dessein K. // Phys. Stat. Sol. C. 2005. V. 2. № 9. P. 3243.
<https://www.doi.org/10.1002/pssc.200461130>
13. Shieh J., Chen H.L., Ko T.S., Cheng H.C., Chu T.C. // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 13. P. 1121.
<https://www.doi.org/10.1002/adma.200306541>
14. Kartopu G., Bayliss S.C., Hummel R.E., Ekinici Y. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 7. P. 3466.
<https://www.doi.org/10.1063/1.650919>
15. Foti G., Vitali G., Davies J.A. // Rad. Effects. 1977. V. 32. P. 187.
16. Wilson I.H. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 3. P. 1698.
17. Rudawski N.G., Jones K.S. // J. Mater. Res. 2013. V. 28. № 13. P. 1633.
<https://www.doi.org/10.1151/jmr.2013.24>
18. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Vorobev V.V. // Vacuum. 2018. V. 152. P. 200.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.03.030>
19. Rogov A.M., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Романов И.А., Климович И.М., Степанов А.Л. // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 9–10. С. 35.
20. Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L. // Composites Commun. 2020. V. 19. P. 6.
<https://www.doi.org/10.1016/j.coco.2020.01.002>
21. А.П. Александров Документы и воспоминания. К 100-летию со дня рождения. / Ред. Хлопкин Н.С. М.: ИзДАТ, 2003. 456 с.
22. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instr. Meeth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 1818.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
23. Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K. Ion-solid interactions. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1996. 540 p.
24. Darby B.L., Yates B.R., Rudawski N.G., Jones K.S., Elliman R.G. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 5962.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.040>
25. Cawthorne C., Fulton E.J. // Nature. 1967. V. 216. № 11. P. 576.
26. Romano L., Impellizzeri G., Tomasello M.V., Giannazzo F., Spinella C., Grimaldi M.G. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 84314.
27. Ghaly M., Nordlund K., Averback R.S. // Philosoph. Magazin. 1999. V. 79. № 4. P. 795.
28. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний — материал нанoeлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.
29. Kudriavtsev Y., Hernandez-Zanabria A., Salinas C., Asomoza R. // Vacuum. 2020. V. 177. P. 109393.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109393>
30. Kudriavtsev Y., Asomoza R., Hernandez A., Kazantsev D.Y., Ber B.Y., Gorokhov A.N. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2020. V. 38. № 5. P. 53203.
<https://www.doi.org/10.1116/6.0000262>

Ion Implantation: Nanoporous Germanium

A. L. Stepanov^{1, *}, V. I. Nuzhdin¹, V. F. Valeev¹, A. M. Rogov¹, D. A. Kononov¹

¹*Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of the RAS, Kazan, 420029 Russia*

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

The formation of thin surface amorphous layers of nanoporous Ge with various morphology during low-energy high-dose implantation by metal ions of different masses $^{63}\text{Cu}^+$, $^{108}\text{Ag}^+$ and $^{209}\text{Bi}^+$ of monocrystalline *c*-Ge substrates were experimentally demonstrated by high-resolution scanning electron microscopy. Analysis of the crystallographic structure of all nanoporous germanium layers obtained was carried out by reflected backscattering electron diffraction. It was shown that at low irradiation energies, in the case of $^{63}\text{Cu}^+$ and $^{108}\text{Ag}^+$, needle-shaped nanoformations were created on the *c*-Ge surface, constituting a nanoporous Ge layer, while when using $^{209}\text{Bi}^+$, the implanted layer consists of densely packed nanowires. At high energies, the morphology of thin surface layers of nanoporous germanium changes with an increase in the mass of the implanted ions from three-dimensional network to spongy with separate discharged interlacing nanowires. General possible mechanisms of pore formation in Ge during low-energy high-dose ion implantation, such as cluster-vacancy, local thermal microexplosion, and point heating accompanied by melting, are discussed.

Keywords: ion implantation, nanoporous germanium, ion dose and energy, current density, surface morphology, scanning electron microscopy, ion sputtering, ion accelerator, implanted surface, ion penetration depth.

УДК 537.533.74

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ АТМОСФЕРНОГО ОКСИДА НА РАСПЫЛЕНИЕ ИОНОВ И ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ КЛАСТЕРОВ МОНОКРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ ИОНАМИ ЦЕЗИЯ

© 2024 г. Б. Г. Атабаев^{а, *}, Р. Джаббарганов^а, А. С. Халматов^{а, **},
А. З. Рахматов^б, А. И. Камардин^с

^аИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова

Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100125 Узбекистан

^бАО “Фотон”, Узэлтехсаноат, Ташкент, 100000 Узбекистан

^сСпециализированное конструкторское бюро “Академприбор”

Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100125 Узбекистан

*e-mail: atabaev.bg@gmail.com

**e-mail: halmatov281285@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2023 г.

После доработки 29.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Методом сверхвысоковакуумной масс-спектрометрии вторичных ионов впервые исследованы температурные зависимости распыления отрицательно заряженных кластеров кремний–кислород. В диапазоне температур 100–200°C наблюдали рост выхода отрицательно заряженных кластеров субоксида и диоксида кремния, затем, после максимума при 200°C, вплоть до 800°C экспоненциальное уменьшение выхода. При 800°C выход кластеров оксида кремния прекращается, в то время как десорбция субоксида еще происходит. Выход отрицательных ионов кислорода коррелируют с температурными зависимостями выхода кремний-кислородных кластеров и показывают наличие кислорода, адсорбированного на поверхности и растворенного в объеме кристалла кремния. В работе впервые для оценки вклада этих процессов использован сигнал от отрицательно заряженных димеров кремния, представляющих собой адсорбированный атом кремния на атоме кремния, расположенном в узле кристаллической решетки подложки. Обнаружена температурная зависимость термодесорбции отрицательно заряженных тримеров кремния. По нашему мнению, этот сигнал получен от распадного отрицательного кластерного иона поверхностного дефектного центра (P_b -центра), адсорбированного тетрамера кремния, представляющего собой три атома кремния на поверхности подложки, связанных с дополнительным атомом кремния.

Ключевые слова: распыление, вторичная ионная масс-спектрометрия, кластер, кремний-кислород, эмиссия, отрицательный ион, температурный порог.

DOI: 10.31857/S1028096024070127, **EDN:** EUOXVQ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует парадигма четырехступенчатой модели терморазложения атмосферного оксида. Первая ступень — образование мобильных адсорбированных мономеров кремния. Вторая ступень состоит в диффузии мономера к границе островка атмосферного оксида. Третья ступень — реакция мономера кремния с диоксидом кремния на границе чистой (без ок-

сидной) поверхности и островка с образованием субоксида и монооксид кремния как прекурсора к десорбции. Четвертая ступень — десорбция монооксида кремния в газовую фазу. Однако в этой парадигме не учтено зарядовое состояние атмосферного оксида.

Термическое разложение ультратонких оксидных слоев, меньше одного монослоя оксида кремния, может быть ограничено первой ступе-

нию [1, 2], в то время как термическое разложение в термически выращенных толстых слоях, очевидно, ограничивается третьей и четвертой степенями [3–5].

В работе [5] исследована термодесорбция ультратонких слоев оксида кремния на Si(111), изучен механизм десорбции оксида с поверхности. Слои оксидов, образованные в результате различных химических обработок подложки, термически удаляли в сверхвысоковакуумной камере, и процесс удаления исследовали с помощью электронной оже-спектроскопии. Линейное увеличение заполнения пустот в зависимости от квадрата времени показывает, что рост пустот в оксидном слое контролируется реакцией по периметру пустот. Различие в десорбционном поведении разных оксидов объяснено плотностью пустот.

В работе [6] с помощью усовершенствованной системы сбора данных и синхротронного излучения были исследованы зависимости спектров высокого разрешения Si 2*p* от нагрева со скоростями до 100 К/с в диапазоне до нескольких десятков мс. При исследовании элементарных ячеек размером 7×7 поверхности Si(111), окисленной в O₂ при комнатной температуре до образования 1.4 моно-слоя кислорода изменения спектральной формы Si 2*p* позволили провести детальный химический анализ перераспределения кислорода на поверхности и зарождения, роста и реконструкции чистых (без оксидных) областей кремния.

В работе [6] показано схематическое описание процессов, происходящих во время пространственно неомогенной десорбции. Согласно прежней точке зрения, различные каналы реакции с различной энергией активации должны быть обнаружены, когда нагрев образцов происходит с высокой скоростью и кинетика доминирует над термодинамикой. Когда же реконструированная область поверхности кремния окисляется при комнатной температуре, как в настоящей работе, поверхность получает относительные распределения субоксидов с соразмерным весом для метастабильного компонента летучей монооксида кремния Si₂⁺.

Так как активационный процесс и кинетические явления зависят от времени и температуры, переход происходит при более высокой температуре и более высокой скорости нагрева, потому что сокращается время нахождения образца при каждой температуре. Температурные зависимости для четырех состояний окисления Si подобны таковым при медленном нагреве 2.5 К/с. При 1081 К сигнал от Si₂⁺ становится меньше чувстви-

тельности рентгеноэлектронного спектрометра синхротрона, что на ~34 К раньше, чем наблюдалось для сигнала от Si₄⁺ при медленном нагреве.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследована эмиссия отрицательно заряженных кластерных ионов при распылении поверхности Si(111) щелочными ионами цезия. Такой выбор ионов связан с пониженной работой выхода и увеличением чувствительности регистрации отрицательных ионных кластеров оксидов кремния. Ток первичных ионов составлял 1 мкА/см². Остаточное давление при сверхвысоком вакууме составляло ~10⁻⁸ мм рт. ст. (безмасляная откачка). Экспериментальные исследования температурных зависимостей эмиссии распыленных кластеров проводили на специально разработанной нами установке для масс-спектрометрии, позволяющей получить информацию об особенностях вторичной эмиссии отрицательных ионов при бомбардировке косвенно нагреваемых мишеней из различных материалов с положительными ионами. Выбранный метод дает возможность исследовать во время нагрева мишени характеристики как ионных, так и нейтральных составляющих распыления. Погрешность получения экспериментальных результатов определяется шумом вторично-электронного умножителя и составляет 1% интенсивности пика вторичных ионов в масс-спектрах. Подробное описание методики вторичной ионной масс-спектрометрии приводится в [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Впервые методами статической сверхвысоковакуумной (СВВ) масс-спектрометрии, масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) измерены температурные зависимости распыления отрицательно заряженных частиц кремния, кислорода, кластеров кремния и кластеров кремний–кислород атмосферного оксида.

Показано, что с ростом температуры выход ионов кремния из образца достигает насыщения, ионов кислорода — уменьшается экспоненциально, кластеров кремния — увеличивается линейно, кластеров кремний–кислород — экспоненциально уменьшается. Последний экспериментальный факт указывает на термостимулированный процесс распыления атмосферного оксида монокристалла кремния. Поверхность монокристалла кремния после атмосферного окисления при комнатной температуре, согласно механизму Мотта, содержит островки кремния и атмосферного оксида. При бомбардировке ионами цезия проис-

ходит нейтрализация зарядов на окисленной поверхности, и процессы, связанные с полевым механизмом окисления Мотта, прекращаются.

Ранее нами были проведены эксперименты по высокотемпературной (до 1000°C) очистке подложек кремния и увеличению степени кристалличности поверхности методом напыления при комнатной температуре и последующей десорбции в зависимости от толщины тонкой пленки германия [8–13]. Показано, что в случае использования монослойной пленки германия эффективной толщины, равной 3 Å, происходит низкотемпературная очистка атмосферного оксида, что позволяет убрать точечные дефекты поверхности монокристалла кремния.

На основе полученных в настоящей работе экспериментальных результатов (табл. 1), показано, что с ростом температуры выход отрицательных ионов кремния линейно растет в диапазоне 100–400°C и достигает насыщения в диапазоне 400–1000°C.

В настоящее время в связи с развитием полупроводниковой нанотехнологии и производством чипов для суперкомпьютеров проводят фундаментальные и прикладные исследования модели поверхностного термического распада островкового атмосферного оксида кремния в сверхвысоком вакууме [14–19]. Применим островковую модель чистой поверхности в атмосферном оксиде монокристалла кремния. Тогда регистрируемый общий сигнал отрицательных ионов состоит из двух компонент: термодесорбции кремния с чистой поверхности образца и термодесорбции кислорода с атмосферного оксида кремния. По

соотношению сигнала отрицательных ионов кремния и кислорода определяли площадь чистой и окисленной поверхности кремния с учетом степени ионизации, зависящей от энергии сродства к электрону распыляемых атомов.

Первым этапом термического разложения атмосферного оксида является образование адсорбированных атомов кремния и диффузия к границе окисленной области. В настоящей работе впервые для оценки вклада этих процессов использован сигнал от отрицательно заряженных димеров кремния, представляющих собой адсорбированный атом кремния на атоме кремния в узле решетки подложки. Выход димеров кремния резко линейно увеличивается в диапазоне 100–400°C и линейно растет с меньшей скоростью в диапазоне 400–1000°C. Этот результат показывает, что первый этап термического разложения состоит из двух процессов с различными энергиями активации.

Следующим важнейшим результатом является впервые обнаруженная нами температурная зависимость термодесорбции отрицательно заряженных тримеров кремния. По нашему мнению, этот сигнал представляет собой распадный отрицательный кластерный ион поверхностного дефектного центра, так называемого P_b -центра, адсорбированного тетрамера кремния — три атома кремния на поверхности, замкнутых на вершине дополнительным атомом кремния. Этот центр является продуктом окисления поверхности монокристалла кремния, сигнал от этого центра имеет место в нашем эксперименте во всем диапазоне температур от 100–1000°C с одной энергией активации SiO и отражает степень дефектности поверхности за счет окислительных процессов [20].

На рис. 1 показаны температурные зависимости выхода отрицательно заряженных кластеров кремний–кислород. В диапазоне температур 100–200°C наблюдали рост, затем, после максимума при 200–800°C, выход кластеров субоксида и диоксида кремния экспоненциально уменьшается. При 800°C выход кластеров оксида кремния прекращается, в то время как субоксида еще наблюдается. Выход отрицательных ионов кислорода коррелирует с температурными зависимостями выхода кремний–кислородных кластеров и показывает наличие адсорбированного на поверхности и растворенного в объеме кислорода. Следует отметить, что образование отрицательных ионов при распылении атмосферного оксида происходит по механизму разрыва кремний–кислородных связей и зависит от сродства к электрону кремния и кислорода. Таким образом, кремний из оксидного слоя преимущественно распыляется в виде положительных ионов, а кислород — отрицатель-

Таблица 1. Температурные зависимости выхода отрицательных ионов и отрицательно заряженных кластеров кремния при бомбардировке ионами цезия

$T, ^\circ\text{C}$	Si	Si ₂	Si ₃
100	96	20	8
200	103	78	25
300	118	105	37
400	127	115	46
500	129	122	54
600	129	127	62
700	129	134	70
800	129	140	79
900	129	147	89
1000	129	152	103

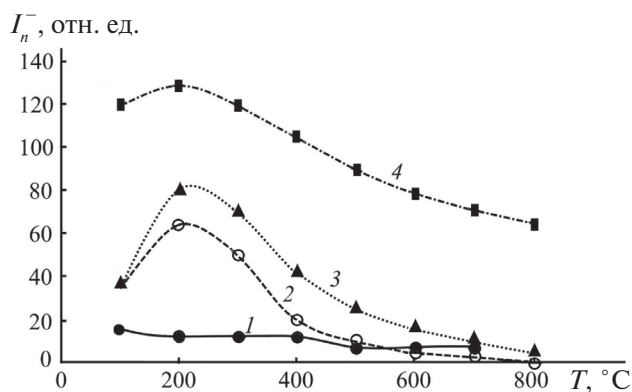


Рис. 1. Температурные зависимости выхода поверхностного оксидного и объемного субоксидного кластеров кремния и кислородных и углеродных примесей (1 — C; 2 — SiO₂; 3 — SiO; 4 — O).

ных, и состав атмосферного оксида представляет собой смесь кремний-кислородных кластеров различной валентности. Наши результаты подтверждены данными о терморазложении атмосферного оксида, полученными из эксперимента, проведенного с использованием синхротронного излучения [6].

Кластер субоксида представляет собой димер кремния с растворенным в объеме междоузельным кислородом. Кластер диоксида кремния является поверхностным кластером атмосферного оксида. Таким образом, согласно результатам масс-спектрометрии, при температуре отжига 800°C происходит разложение и термодесорбция атмосферного оксида.

В нашем случае бомбардировка ионами цезия приводит к имплантации атомов цезия в атмосферный оксид с образованием цезий-кислородных легколетучих соединений и нейтрализацией поверхностного заряда. Последнее обстоятельство прекращает рост атмосферного оксида по полевому механизму Мотта — образование отрицательных ионов кислорода на поверхности и последующей электродиффузией в поле положительных ионов металла или, в нашем случае, междоузельных положительных ионов кремния.

В [6] приведена расшифровка пиков рентгеноэлектронных спектров оксидов кремния при возбуждении синхротронным излучением, соответствующих различным химическим состояниям оксидных кластеров кремния в атмосферном окисле кремния. Степень окисления можно определить по энергетическому положению пика Si 2p. В результате могут быть выявлены следующие состояния: нейтральные атомы кремния SiO (пик 2p³

и 2p¹); субоксидный кластер Si₂O с однозарядным ионом кремния Si₁⁺; метастабильная молекула монооксида кремния SiO с двухзарядным ионом кремния Si₂⁺; промежуточный оксидный кластер Si₂O₃ с трехзарядным ионом кремния Si₃⁺ и, наконец, оксидный кластер SiO₂ с четырехзарядным ионом кремния Si₄⁺.

В настоящей работе в масс-спектрах наблюдали сигналы от отрицательно заряженных кластеров Si₂O и SiO₂, кроме метастабильного кластера монооксида кремния, вклад которого незначителен в спектры химических состояний оксидных кластеров кремния в атмосферном окисле кремния. Вторая причина отсутствия пика отрицательного иона SiO⁻ в масс-спектрах связана высокой вероятностью нейтрализации термодесорбирующих молекул при электронном обмене с поверхностью.

Показанные температурные зависимости десорбции оксидных кластеров (рис. 1), позволяют сделать вывод, что разработанная новая низкотемпературная технология подходит для вакуумно-термической очистки атмосферного оксида поверхности монокристалла кремния за счет нейтрализации заряда оксида и удаления углерода на чистой поверхности монокристалла кремния.

Согласно полученным экспоненциальным температурным зависимостям, процесс десорбции оксидных кластеров можно разделить на три этапа: образование адатомов кремния на реконструированной поверхности; их диффузия к границе атмосферного оксида; последующая термодесорбция легколетучей монооксида кремния.

Нами также исследованы температурные зависимости десорбции углерода, водорода, гидрида кремния и гидроксильного радикала. Впервые методом масс-спектрометрии вторичных ионов экспериментально обнаружено терморазложение оксидной пленки на поверхности монокристалла кремния с участием диффундирующих к окисленной поверхности молекул водорода с химической реакцией с оксидом кремния и образования десорбирующихся отрицательных ионов гидрида кремния с максимумом при 400°C и монотонно уменьшающегося сигнала отрицательных ионов гидроксильного радикала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом масс-спектрометрии вторичных ионов *in situ* показано, что с повышением температуры оксидные кластеры атмосферного оксида

на поверхности монокристалла кремния уменьшаются и при 800°C полностью отсутствуют. В диапазоне температур 100–200°C наблюдается рост выхода отрицательно заряженных кластеров субоксида и диоксида кремния, затем, после максимума при 200°C, вплоть до 800°C выход частиц экспоненциально уменьшается. При 800°C выход кластеров оксида кремния прекращается, в то время выходы субоксида еще происходит. Таким образом, можно сделать вывод, что разработана технология низкотемпературной 800°C вакуумной очистки атмосферного оксида поверхности монокристалла кремния.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson K., Engel T. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 339.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.339>
2. Johnson K.E., Wu P.K., Sander M., Engel T. // Surf. Sci. 1993. V. 290. P. 213.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90705-O](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90705-O)
3. Hibino H., Uematsu M., Watanabe Y.J. // Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 113519.
<https://doi.org/10.1063/1.2397283>
4. Xue K., Xu J.B., Ho H.P. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 485709.
<https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/18/48/485709>
5. Irajizad A., Taghavinia N., Ahadian M., Mashaei A. // Semicond. Sci. Technol. 2000. V. 15. P. 160.
<https://www.doi.org/10.1088/0268-1242/15/2/314>
6. Gallet J.J., Silly M.G., el Kazzi M., Bornel F., Sirotti F., Rochet F. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-017-14532-4>
7. Engstrom J.R., Bonser D.J., Nelson M.M., Engel T. // Surf. Sci. 1991. V. 256. P. 317.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90875-S](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90875-S)
8. Nimatov S.J., Garafutdinova I.A., Atabaev B.G., Rumi D.S. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2001. V. 16. P. 775.
9. Atabaev B.G. Gaipov S. Sharopov U.B. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2007. V. 10. P. 52.
10. Abdullaeva M.K., Atabaev B.G., Djabbarganov R. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1991. V. 62. P. 43.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(91\)95925-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(91)95925-4)
11. Atabaev I., Tin Ch.-Ch., Atabaev B., Saliev T.M., Bakhranov E.N., Matchanov N., Lutpullaev S.L., Zhang J., Saidkhanova N.G., Yuzikaeva F.R., Nuritdinov I., Islomov A., Amanov M.Z., Rusli E., Kumta A. // Mater. Sci. Forum. 2009. V. 600–603. P. 457.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.600-603.457>
12. Rumi D.S., Nimatov S.J., Garafutdinova I.A., Atabaev B.G. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2004. V. 4. P. 82.
13. Atabaev B., Gaipov S.G., Boltaev N.N., Khozhiev Sh.T. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2001. V. 16. P. 737.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27760879>
14. Атабаев Б.Г., Джаббарганов Р., Ахмаджонова М.Х., Назаркулова К.У. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2021. № 3. С. 57.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096021030031>
15. Мустафаев Г.А., Оракова М.М., Нагаплежеева Р.Р. Исследование технологии очистки поверхности пластин кремния в HF-растворах. // Сборник материалов IV Международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы науки и образования в условиях современных вызовов”, Москва, 2021. С. 105.
16. US7452810B2 (United States). Ko K.o, Won J., Um H., Jung J., Park S. Samsung Electronics Co Ltd. // 2008.11.18.
17. US20130316533A1 (United States). Zheng B., Sundarrajan A., Fu X. Applied Materials Inc. // 2014.07.08.
18. US5510277A (United States). Cunningham J.E., Goossen K.W., Jan W.Y., Walker J.A. AT&T Corp. // 1996.04.23
19. IAP 05720 (Узбекистан). Способ дополнительной очистки поверхности монокристаллов кремния, Рысбаев А.С., Хужаниязов Ж. Б., Рахимов А.М., Бекпулатов И.Р. // 30.11.2018.
20. Джаббарганов Р., Атабаев Б.Г., Исаханов З.А., Шаропов У.Б. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 7. С. 87.
<https://www.doi.org/10.1134/S0207352819070047>

The Effect of Atmospheric Oxide Thermodesorption on Negative-Ion Atomic and Cluster Sputtering of Silicon Single Crystal by Cesium Ions

B. G. Atabaev^{1,*}, R. Djabbarganov¹, A. S. Khalmatov^{1,**}, A. Z. Rakhmatov², A. I. Kamardin³

¹*Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

²*“Photon” Company, Uzeltekhsanoat, Tashkent, 100000 Uzbekistan*

³*Specialized Design Bureau “Academpribor”, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

**e-mail: atabaev.bg@gmail.com*

***e-mail: halmatov281285@mail.ru*

The temperature dependences of the sputtering of negative ions of silicon-oxygen clusters were studied for the first time by the method of ultrahigh-vacuum mass spectrometry of secondary ions. In the temperature range of 100–200°C, an increase is observed, then after a maximum at 200°C to 800°C, the yield of negative-ion clusters of suboxide and silicon dioxide decreases exponentially. In this case, the yield of silicon oxide clusters stops, while yields of suboxide are still observed. The yields of negative oxygen ions correlate with the temperature dependences of the yield of silicon–oxygen clusters and show the presence of oxygen adsorbed on the surface and dissolved in the bulk. In this work, for the first time, to assess the contribution of these processes, a signal from negatively charged silicon dimers, which are an adsorbed silicon atom on a silicon atom at a substrate lattice site, was used. We have discovered the temperature dependence of thermal desorption of negatively charged silicon trimers. In our opinion, this signal represents a decay negative cluster ion of a surface defect center, the so-called P_b -center, of an adsorbed silicon tetramer — three silicon atoms on surface, closed at the top by a silicon addition atom.

Keywords: sputtering, secondary ion mass spectrometry, cluster, silicon-oxygen, emission, negative ion, temperature threshold.

УДК 539.211.31

КОЭФФИЦИЕНТЫ ОТРАЖЕНИЯ ЛЕГКИХ ИОНОВ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

© 2024 г. В. П. Афанасьев^{a,*}, Л. Г. Лобанова^{a,**}, В. И. Шульга^{b,***}

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 31.09.2023

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

Представлена аналитическая теория отражения легких ионов от твердых тел, основанная на методе решения задачи упругого рассеяния (метод Освальда–Каспера–Гауклера), успешно апробированном в теории электронного рассеяния. Решение граничной задачи отражения легких ионов от поверхности твердого тела построено на основе метода инвариантного погружения Амбарцумяна. Рассмотрено взаимодействие частиц с аморфными и поликристаллическими мишенями. Получены аналитические формулы расчета интегральных коэффициентов отражения частиц и энергии. Показано, что аналитическое решение удается получить только в рамках малоуглового приближения. Вывод аналитических решений построен на основе распределения отраженных легких ионов по длине пробега с учетом максимального остаточного пробега — “тормозного пути”. Показано, что в рамках аналитической теории коэффициенты отражения определяются двумя безразмерными параметрами: отношением остаточного пробега к транспортному пробегу и параметром экранирования. Проведено сравнение результатов теоретического рассмотрения с данными компьютерного моделирования. Численные расчеты выполнены для случая отражения протонов с начальной энергией $E_0 = 1–10$ кэВ от мишеней Be, C, Si и W для различной геометрии рассеяния. Полученные результаты расчетов коэффициентов отражения частиц и энергии показывают удовлетворительное согласие аналитических расчетов и компьютерного моделирования.

Ключевые слова: легкие ионы, твердое тело, рассеяние протонов, коэффициенты отражения частиц и энергии, аналитическая теория, компьютерное моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096024070133, EDN: EUOGQT

ВВЕДЕНИЕ

Проблема описания отражения легких ионов от поверхности твердых тел возникает при расшифровке сигнала, полученного с помощью различных методик анализа поверхности, таких как спектроскопия резерфордского обратного рассеяния (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS), спектроскопия ионов со средней энергией (Medium Energy Ion Spectroscopy, MEIS), спектроскопия низкоэнергетических ионов (Low Energy Ion Spectroscopy, LEIS) [1–3]. Указанная проблема

актуальна также с точки зрения многих технологических процессов, например, имплантации легких ионов в твердые тела, ионного перемешивания и др. Важное значение эта задача имеет и для решения проблем “первой стенки” установок управляемого термоядерного синтеза [4, 5].

Подробному описанию задач, решаемых в настоящей работе, посвящены монографии, изданные в 1980–90-е годы [4–8]. Картина взаимодействия легких ионов с поверхностью твердого тела, представленная, например, в [5], актуальна и по сей день.

Наибольшее количество проблем, возникающих при теоретическом рассмотрении взаимодействия легких ионов с поверхностями твердых тел, связано с описанием ионного рассеяния. Так, используемые для этого методы, рассмотренные, например, в [5], такие как приближение прямолинейных траекторий (Straight Line Approximation), модель Бете [7] не способны даже качественно описать процесс рассеяния легких ионов с энергиями в несколько сотен или тысяч эВ. Отметим прогресс, который достигнут при экспериментальном изучении данного явления. К настоящему времени к перечню работ, изложенных в [4, 5], можно добавить эксперименты, выполненные на установке “Большой масс-монокроматор МИФИ” [2, 3], а также многочисленные эксперименты по отражению ионов с использованием времяпролетной методики [9]. При интерпретации экспериментальных результатов в основном применяют численные методы, например, моделирование методом Монте-Карло [8].

Целью настоящей работы являлось построение последовательной аналитической теории рассеяния, базирующейся на нескольких безразмерных параметрах, справедливой в широком интервале энергии от 100 эВ до нескольких МэВ и для любой геометрии рассеяния. При построении теории использован метод, многократно и успешно апробированный при количественном решении задач электронного рассеяния [10, 11]. В [12] данный метод, называемый методом Освальда–Каспера–Гауклера, успешно использован для описания дифференциальных по углам и энергиям спектров отраженных от твердых тел протонов. Предметом исследования в настоящей работе являлись интегральные по углам рассеяния и энергиям коэффициенты отражения легких ионов от поверхности твердых тел.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Воспользуемся представленной в [12] функцией распределения отраженных легких ионов по длине пробега в мишени:

$$R(s, \mu_0, \mu, \varphi_0, \varphi) = \frac{|\mu| \mu_0}{(|\mu| + \mu_0)} \sum_{lm} \frac{(2l+1)}{2} \frac{1}{s l_{el}} \times \\ \times \left[\exp(-s(1-x^l)) - \exp(-s) \right] \times \\ \times P_l \left(\mu \mu_0 + (1-\mu^2)^{\frac{1}{2}} (1-\mu_0^2)^{\frac{1}{2}} \cos(\varphi_0 - \varphi) \right), \quad (1)$$

где R — функция отражения ионов; $s = \tau/l_{el}$ — пробег иона в мишени, измеренный в длинах среднего свободного пробега между двумя актами упругого рассеяния $l_{el} = 1/n\sigma_{el}$, n — концентрация

атомов мишени, σ_{el} — полное сечение упругого рассеяния ионов, τ — глубина в мишени; μ_0 — косинус полярного угла θ_0 влета иона в мишень, отсчитываемого от нормали к поверхности, направленной вглубь мишени; μ — косинус полярного угла θ вылета иона из мишени; φ_0 — азимутальный угол влета иона в мишень; φ — азимутальный угол вылета иона из мишени; x^l — коэффициенты разложения нормированного на единицу дифференциального сечения упругого рассеяния ионов $x_{el}(\theta) = \omega_{el}(\theta)/\sigma_{el}$ в ряд по полиномам Лежандра P_l , $x^l = \int_{-1}^1 x_{el}(\mu) P_l(\mu) d\mu$, $\omega_{el}(\theta)$ — дифференциальное сечение упругого рассеяния ионов на угол θ .

Для определения распределения отраженных легких ионов по углам вылета из мишени необходимо проинтегрировать уравнение (1) по всем возможным длинам траектории — от $s = 0$ до $s = R_0$,

где $R_0 = \int_0^{E_0} \frac{dE}{\bar{\epsilon}(E)}$ — остаточный пробег иона или

тормозной путь; $\bar{\epsilon}(E)$ — средние потери энергии иона на единице длины; E_0 — начальная энергия иона. Таким образом, получим выражение для углового распределения отраженных ионов:

$$R(\mu_0, \mu, \varphi_0, \varphi) = \int_0^{R_0} R\left(\frac{\tau}{l_{el}}, \mu_0, \mu, \varphi_0, \varphi\right) d\tau = \\ = \frac{|\mu| \mu_0}{(|\mu| + \mu_0)} \exp\left(\frac{-A}{|\mu|}\right) \sum_{lm} \frac{(2l+1)}{2} S_l P_l \times \\ \times \left(\mu \mu_0 + (1-\mu^2)^{\frac{1}{2}} (1-\mu_0^2)^{\frac{1}{2}} \cos(\varphi_0 - \varphi) \right), \quad (2)$$

где $\exp(-A/|\mu|)$ нужна для учета перезарядки ионов при отрыве от поверхности мишени (если рассматривают суммарный по зарядовым фракциям состав отраженных ионов, то данный процесс не учитывают), A — подгоночный параметр; $S_l = \text{Ei}(-(1-x^l)\zeta) - \text{Ei}(-\zeta) - \ln(1-x^l)$ для $l > 0$; $S_0 = C - \text{Ei}(-\zeta) + \ln(\zeta)$, Ei — интегральная экспонента [13], C — постоянная Эйлера, $\zeta = R_0/l_{el} = \sigma^*/(1-x^1)$; $\sigma^* = R_0/l_{tr}$; l_{tr} — транспортная длина пробега ионов.

Отметим, что безразмерный параметр $\zeta \gg 1$, например, для случая отражения протонов с начальной энергией 1 кэВ от вольфрама $\zeta_w \approx 2.21 \times 10^6$; от бериллия $\zeta_{Be} \approx 4.656 \times 10^4$. С ростом начальной энергии протонов величина ζ заметно изменяется, оставаясь большой, например, при начальной энергии протонов 50 кэВ $\zeta_w = 8.481 \times 10^4$; $\zeta_{Be} = 882.413$. Это обстоятельство необходимо учитывать при выполнении расчетов.

Для определения коэффициента отражения частиц $R_N(\mu_0)$ необходимо проинтегрировать распределение (2) по всем углам вылета ионов из мишени, что приводит к формуле:

$$R_N(\mu_0) = \frac{1}{\mu_0} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{-1} R(\mu_0, \mu, \varphi_0, \varphi) d\mu = \sum_l S_l C_l(\mu_0) P_l(\mu_0), \quad (3)$$

где $C_l(\mu_0) = \pi(2l+1) \int_0^{-1} \frac{|\mu|}{(|\mu| + \mu_0)} P_l(\mu) d\mu$.

Коэффициент отражения энергии определяется формулой:

$$R_E(\mu_0) = \frac{1}{(\mu_0 E_0)} \int_0^{R_0} ds \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{-1} R(s, \mu_0, \mu, \varphi_0, \varphi) \bar{E} s d\mu. \quad (4)$$

Подставив (1) в (4), находим:

$$R_E(\mu_0) = C_0(\mu_0)(1 - \zeta^{-1}) + \sum_{l=1}^{\infty} C_l(\mu_0) P_l(\mu_0) \frac{1}{\zeta} \times \left[\frac{1}{(1 - x')} \left\{ 1 - \exp(-\zeta(1 - x')) \right\} - 1 \right]. \quad (5)$$

СРАВНЕНИЕ С ЧИСЛЕННЫМ МОДЕЛИРОВАНИЕМ

Результаты аналитического рассмотрения отражения ионов от поверхности твердого тела были сопоставлены с данными компьютерного моделирования. Как и в [12], моделирование было выполнено методом Монте-Карло с помощью программы OKSANA, основанной на приближении парных столкновений [14, 15]. Мишень считали аморфной, а ее поверхность плоской. В качестве межатомного потенциала использовали потенциал Кг–С [8]. Электронное торможение задавали в модели непрерывного замедления, значения средних электронных потерь энергии на единице пути $(-dE/dx)_e$ брали из базы данных SRIM [16]. Расчеты проведены для мишеней Ве, С, Си и W, бомбардируемых протонами с начальной энергией $E_0 = 1-10$ кэВ, угол падения частиц θ изменялся от 0 (нормальное падение) до 88° .

На рис. 1 показаны угловые зависимости коэффициента отражения частиц для начальной энергии протонов 1 кэВ. При аналитическом расчете величины R_N для углов падения $\theta_0 \rightarrow 90^\circ$ в формуле для определения величины C_l (уравнение (3)) возникает логарифмическая расходимость. По этой причине на рис. 1 область углов падения, близких к 90° , не представлена. Из рисунка видно, что результаты аналитического расчета удовлетвори-

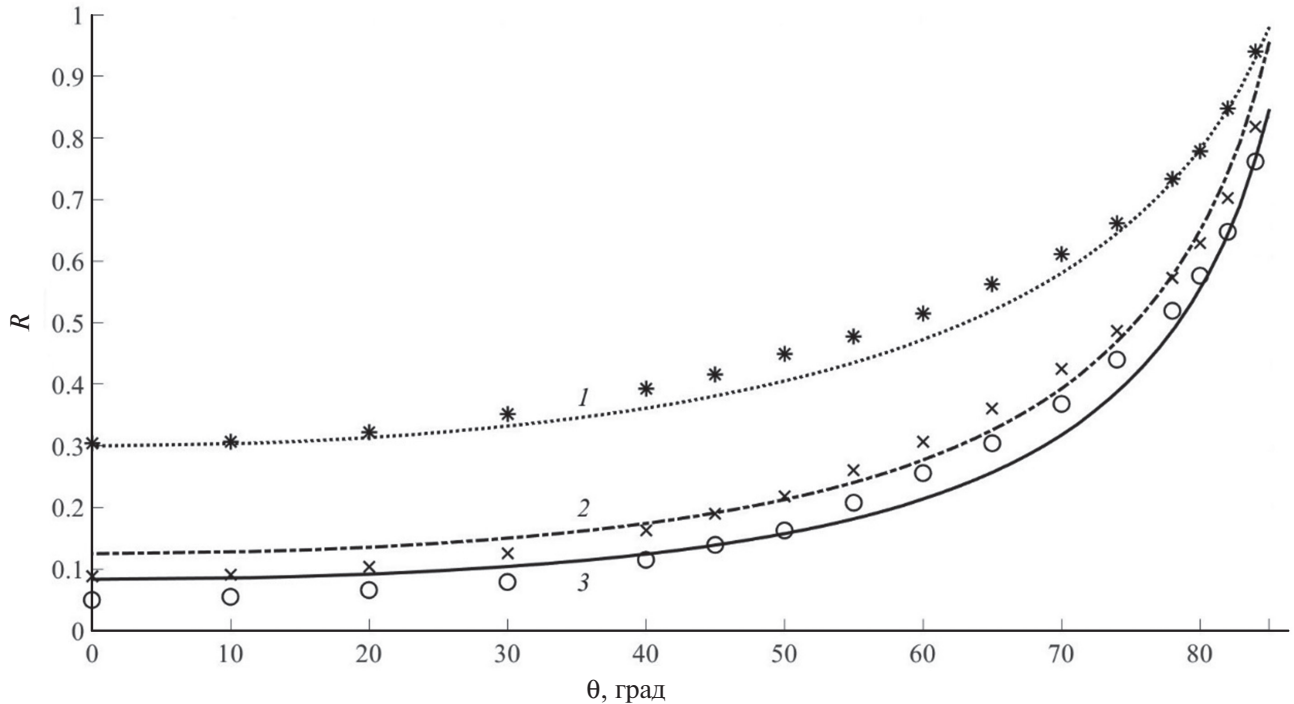


Рис. 1. Коэффициенты отражения частиц R_N как функция угла падения пучка протонов с начальной энергией $E_0 = 1$ кэВ на медь (1); углерод (2); бериллий (3). Линии — расчет по формуле (3); символы — моделирование.

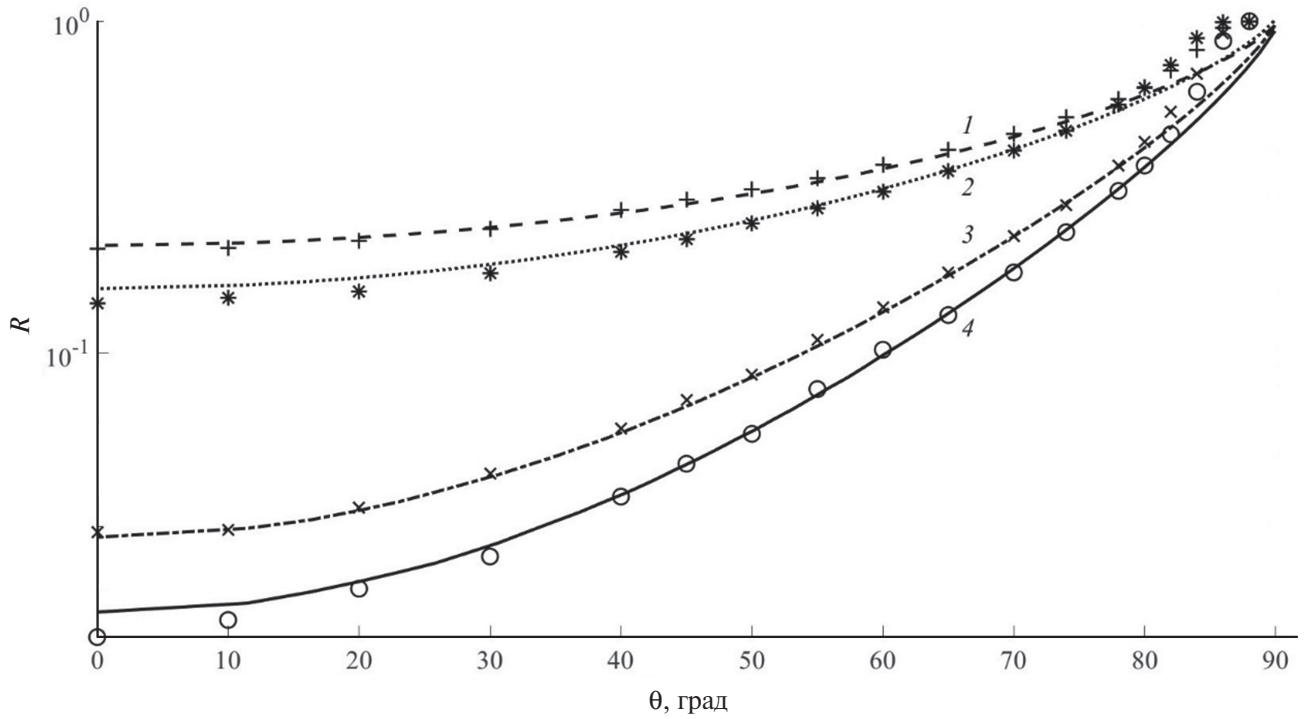


Рис. 2. Коэффициенты отражения энергии R_E как функция угла падения пучка протонов с начальной энергией $E_0 = 1$ кэВ на вольфрам (1); медь (2); углерод (3); бериллий (4). Линии — расчет по формуле (5); символы — моделирование.

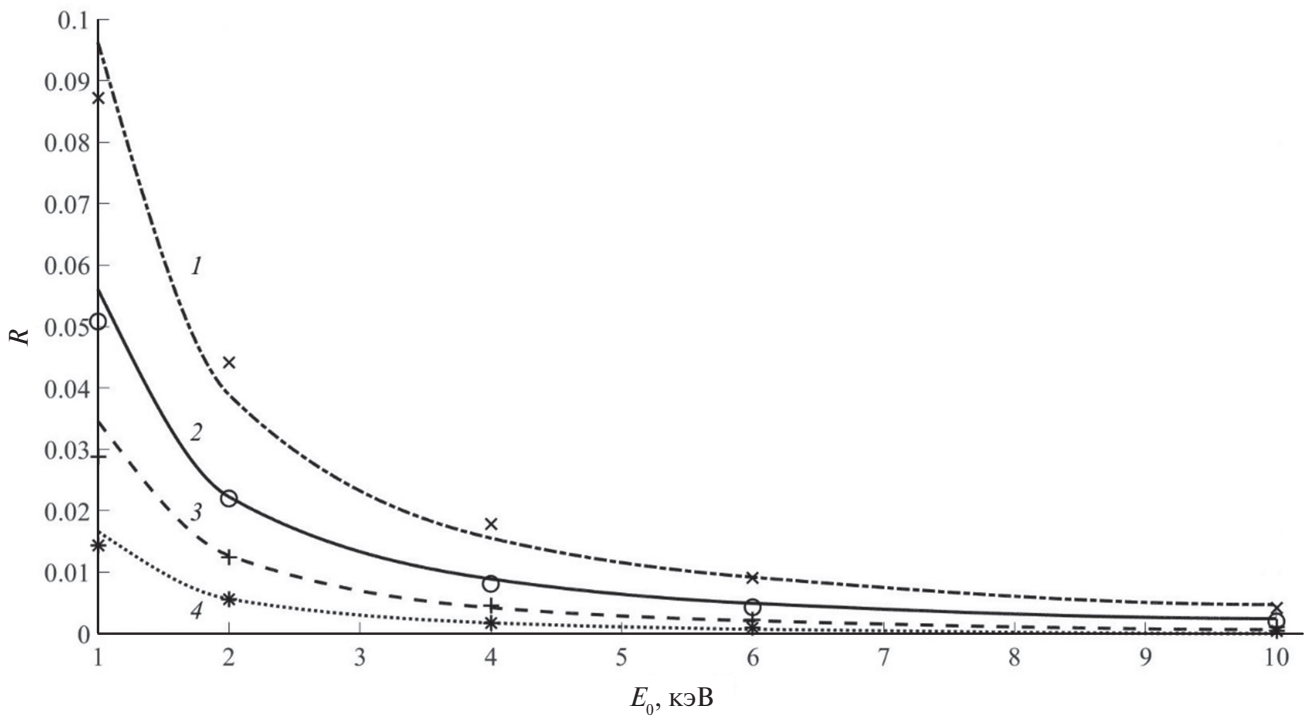


Рис. 3. Коэффициенты отражения частиц R_N (1, 2) и энергии R_E (3, 4) как функция начальной энергии пучка протонов E_0 при падении пучка под углом $\theta_0 = 0^\circ$ на бериллий (2, 4) и углерод (1, 3). Линии — расчет по формулам (3) и (5); символы — моделирование.

тельно согласуются с данными компьютерного моделирования. При углах падения, близких к 90° , моделирование дает значения $R_N = 1$.

Угловые зависимости коэффициента отражения энергии R_E показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что аналитические расчеты демонстрируют плавное, без перегибов, стремление к единице при $\theta \rightarrow 90^\circ$, в то время как результаты моделирования указывают на существование плато R_E при значениях, близких к 1. Точного совпадения R_E с единицей не наблюдается, так как передача энергии атомам мишени происходит даже при больших углах падения. Такое плато отмечали во многих расчетах, оно связано с полным отражением частиц от поверхности ($R_N = 1$) в условиях сильного взаимного затенения атомов при скользящем падении [5]. При углах $\theta < 83^\circ$ имеет место хорошее соответствие аналитических расчетов (формула (5)) и компьютерного моделирования.

На рис. 3 в качестве примера показаны энергетические зависимости коэффициентов отражения частиц и энергии для протонов, падающих на бериллиевую и углеродную мишени. Как и выше, аналитические расчеты проводились по формулам (3) и (5). Отметим хорошее согласие аналитических результатов с данными компьютерного моделирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены аналитические формулы для расчета коэффициентов отражения частиц R_N и энергии R_E . Для расчета необходимо знать параметр $\zeta = R_0/l_{cl} = R_0/(l_{tr}(1 - x^1)) = \sigma^*/(1 - x^1)$, зависящий от средней длины свободного пробега ионов между упругими соударениями l_{cl} и остаточного пробега R_0 , определяемого начальной энергией пучка ионов E_0 и средними потерями энергии ионов на единице длины $\bar{\epsilon}(E)$. Необходимые для определения параметра ζ данные имеются в литературе: величину транспортного пробега ионов l_{tr} надежнее всего определить, используя транспортное сечение Фирсова [19]. Значения остаточного пробега R_0 однозначно связаны со средними потерями энергии ионов на единице длины $\bar{\epsilon}(E)$, которые подробно табулированы [16, 20]. Знание дифференциального сечения упругого рассеяния ионов $\omega_{cl}(\theta)$ необходимо для расчета коэффициентов разложения сечения в ряд по полиномам Лежандра — x^l . Надежных апробированных данных по величине $\omega_{cl}(\theta)$ не удастся найти в современной литературе. В настоящей работе использовано сечение, определенное в первом борновском приближении на основе потенциала Kr—C.

В настоящей работе аналитические расчеты коэффициентов отражения частиц и энергии сверены с результатами численного моделирования. Сравнение показало, что аналитическая теория (формулы (3) и (5)) удовлетворительно описывает интегральные характеристики рассеяния легких ионов поверхностью твердых тел.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2023–0016.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы утверждают, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машкова Е.С., Молчанов В.А. Применение рассеяния ионов для анализа твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1995. 174 с.
2. Булгадарян Д.Г., Синельников Д.Н., Ефимов Н.Е., Курнаев В.А. // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 6. С. 903.
<https://www.doi.org/10.31857/S036767652006006X>
3. Bulgadaryan D., Kolodko D., Kurnayev V., Sinelnikov D. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 748. № 1. P. 012016.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/748/1/012016>
4. Курнаев В.А., Машкова Е.С., Молчанов В.А. Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. М.: Энергоатомиздат, 1985. 192 с.
5. Mashkova E.S., Molchanov V.A. Medium energy ion reflection from solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
6. Калашиников Н.П., Ремизович В.С., Рязанов М.И. Столкновения быстрых заряженных частиц в твердых телах. М.: Атомиздат, 1980. 272 с.
7. Рязанов М.И., Тилинин И.С. Исследование поверхности по обратному рассеянию частиц. М.: Энергоатомиздат, 1985. 150 с.
8. Экиштайн В. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 319 с.
9. Markin S.N., Primetzhofner D., Spitz M., Bauer P. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 20. P. 205105.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205105>
10. Salvat-Pujol F., Werner W.S.M. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 19. P. 195416.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195416>
11. Afanas'ev V.P., Efremenko D.S., Kaplya P.S. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2016. V. 210. P. 16.
<https://www.doi.org/10.1016/j.elspec.2016.04.006>
12. Афанасьев В.П., Лобанова Л.Г., Шульга В.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.

2023. № 1. С. 86.
<https://www.doi.org/10.31857/S102809602301003X>
13. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М.: Наука, 1968. 344 с.
 14. Shulga V.I. // Radiat. Eff. 1984. V. 82. P. 169.
<https://www.doi.org/10.1080/00337578408215770>
 15. Shulga V.I., Eckstein W. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 145. № 4. P. 492.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00626-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00626-0)
 16. Ziegler J.F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 136–138. P. 141.
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00664-2](https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00664-2)
<http://www.srim.org>
 17. Koborov N. N., Kurnaev V. A., Telkovsky V. G., Zhabrev G. I. // Radiat. Eff. Defects Solids. 1983. V. 69. № 1–2. P. 135.
<https://www.doi.org/10.1080/00337578308221731>
 18. Tabata T., Ito R., Itikawa Y., Itoh N., Morita K. // Atomic Data Nucl. Data Tables. 1983. V. 28. № 3. P. 493.
[https://www.doi.org/10.1016/0092-640X\(83\)90004-9](https://www.doi.org/10.1016/0092-640X(83)90004-9)
 19. Фурсов О.Б. // ЖЭТФ. 1958. Т. 34. С. 447.
 20. Berger M.J., Coursey J.S., Zucker M.A., Chang J. // NIST Standard Reference Database 124. Last Update to Data Content: July 2017. NISTIR 4999.
<https://www.doi.org/10.18434/T4NC7P>

Coefficients of Light-Ion Reflection from a Solid Surface

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

¹National Research University “MPEI”, Moscow, 111250 Russia

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

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

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

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

An analytical theory of the reflection of light ions from solids is presented. The theory is based on the method of solving the elastic scattering problem (the Oswald–Kasper–Gauckler method), successfully tested in the theory of electron scattering. The solution of a boundary value problem for light ion reflection from solids based on the invariant imbedding method is constructed. Particle interaction with amorphous and polycrystalline samples is considered. Analytical formulas for calculating the integral reflection coefficients of particles and energy are obtained. It is shown that an analytical solution can be obtained only within the framework of a small-angle approximation. Obtained analytical solutions are based on the path length distribution function taking into account the maximum residual range. It was shown that within the framework of an analytical theory the reflection coefficients are determined by two dimensionless parameters — the ratio of the residual range to the transport path length and the screening parameter. The results of theoretical consideration are compared with the data of computer simulation. Numerical calculations are performed for the case of reflection of protons with initial energy $E_0 = 1–10$ keV from Be, C, Cu and W targets for different scattering geometries. The results of the calculated integral reflection coefficients of particles and energy show the satisfactory agreement between analytics and computer simulation.

Keywords: light ions, solids, scattering of protons, integral particle and energy reflection coefficients, analytical theory, computer simulation.

УДК 539.25:538.911:548.74:669

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2024 г. С. Г. Меньшикова*

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: svetlmensh@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 09.02.2024 г.

Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции выполнены исследования структуры высокоэнтропийного субмикроструктурного AlNiCoFeCr сплава эквиатомного состава, полученного методом дуговой плавки. Сплав состоит из твердого раствора замещения с упаковкой компонентов, соответствующей структуре, на основе искаженной объемно-центрированной кубической решетки типа B2, средний размер зерен этой фазы составил 120 нм. Исследована стабильность сплава при повышении температуры. При нагреве сплава до 1650°C и последующем затвердевании в структуре отмечено увеличение размера зерна фазы B2 и выделение по границам зерен нескольких фаз с различной морфологией. Исследовано влияние высокого давления на структуру сплава после закалки из жидкой фазы. Структура образца, полученного при затвердевании после нагрева до 1650°C под давлением 5 ГПа, отлична от структуры сплава, полученного при температуре 1650°C методом дуговой плавки. В сплаве формируется смесь фаз типов A1 (объемно-центрированная кубическая) и A2 (гранецентрированная кубическая). Сплав обладает высокой твердостью, значение которой в зависимости от выбранных условий получения варьируется от 4.8 до 5.5 ГПа.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, расплав, высокая температура, высокое давление, структура, твердость, электронная микроскопия высокого разрешения, фаза.

DOI: 10.31857/S1028096024070146, **EDN:** EUKBJO

ВВЕДЕНИЕ

Конструкционные материалы, используемые в различных областях промышленности, должны быть не только прочными, но и пластичными, а также устойчивыми к разрушению. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) [1–10], а также среднеэнтропийные сплавы (СЭС, подгруппа ВЭС) [11] представляют собой особый класс многоэлементных сплавов с превосходным комплексом свойств, в том числе механических, которые обуславливают широкие перспективы применения ВЭС в атомной энергетике, нефтехимии и других областях. Главной отличительной особенностью ВЭС от традиционных сплавов является то, что сплавы имеют высокую энтропию смешения. Обычно ВЭС содержат не менее 5 элементов, количество каждого из которых составляет 5–35 ат. %.

Как правило, в таких сплавах содержание одного элемента доминирует над остальными, что в итоге придает материалу сочетание высокой прочности и пластичности при нагрузке. Такие материалы отличаются высокими показателями ударной вязкости. Высокоэнтропийные сплавы обычно представляют собой однофазный, стабильный, термодинамически устойчивый и высокопрочный твердый раствор замещения с хаотичным расположением атомов элементов, чаще с гранецентрированной кубической (ГЦК) или объемно-центрированной кубической (ОЦК) кристаллической решеткой. Предположительно, искажение решетки из-за легирования разнородными атомами является одной из причин высокой стабильности структуры твердых растворов при высоких температурах.

Получение ВЭС возможно несколькими методами: обычный метод литья с большим количеством переплавов [12], метод проволоочно-дугового аддитивного производства [13], метод вакуумно-дугового плавления [14, 15], метод горячего изостатического прессования [16], метод механической обработки в высокоэнергетической шаровой мельнице [17], метод лазерного плакирования [18] и др. Анализ результатов, представленных в литературе, позволяет заключить, что наиболее часто в качестве способа выплавки ВЭС используют вакуумно-дуговое плавление. Переплав проводят от 3 до 5 раз для повышения однородности химического состава сплава. Разливку ведут преимущественно в атмосфере аргона. Следует отметить, что каких-либо свидетельств о глобальных недостатках других видов выплавки, не имеется. Основными факторами, которые влияют на свойства получаемых ВЭС, являются количество переплавов готового сплава, что влияет на его химическую гомогенность, способ охлаждения (охлаждение воздухом или водой), скорость охлаждения и т.д.

ВЭС системы Al–Ni–Co–Fe–Cr могут иметь различный фазовый состав в зависимости от концентрации элементов. По мере увеличения концентрации алюминия их структура трансформируется из ГЦК через смешанную ГЦК+ОЦК в ОЦК [19, 20]. Помимо простых фаз ГЦК и ОЦК, в ВЭС данной системы часто наблюдают образование σ -фазы (обогащена в основном Cr), которая существенно влияет на механические свойства сплавов [13, 21].

Полезные свойства, в частности физико-механические, а также структуру материалов можно варьировать и видоизменять, используя экстремальные воздействия или их сочетание. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в различных режимах [22]; высокое давление (~ 10 ГПа и выше), в том числе интенсивная пластическая деформация [23]; высокие и низкие температуры [24] и т.п. или комбинация воздействий [25] позволяют получать уникальные материалы. В частности, в результате синтеза в условиях экстремальных воздействий могут быть получены полимеры, обладающие высокой прочностью, новые полупроводниковые материалы для чипов высокого быстродействия, новые устойчивые кристаллические структуры из хорошо известных веществ с новыми необычными физическими свойствами, новые сверхпроводники, работающие при комнатной температуре, электропроводящие полимеры и др.

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбран сплав эквиатомного состава AlNiCoFeCr как один из типичных модельных ВЭС данной системы и перспективных в использовании. Исследование влияния высокого давления на формирование структуры при заливке жидких сплавов AlNiCoFeCr и их свойства в литературе отсутствуют. Поэтому настоящее исследование является актуальным.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав эквиатомного состава AlNiCoFeCr выплавляли в указанной последовательности в атмосфере высокочистого аргона методом дуговой плавки с нерасходуемым электродом в виде небольших слитков диаметром 20 и высотой 10 мм (рис. 1) из пяти компонентов чистотой 99.999%. Заполнение печного пространства аргоном проводили после двойного вакуумирования рабочей камеры. Для улучшения химической однородности слитков переплавляли пятикратно. Полученный образец рассматривали как исходный. При использовании метода дуговой плавки после добавления каждого последующего элемента происходит интенсивное перемешивание смеси, обеспечивается высокая скорость охлаждения расплава, т.е. структура сплава формируется в неравновесных условиях.



Рис. 1. Исходный слиток AlNiCoFeCr, полученный методом дуговой плавки.

Изучали структуру исходного слитка, а также слитка после его плавления, нагрева до 1650°C и последующего затвердевания в условиях нормального атмосферного давления и под высоким давлением. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) [26] в условиях нормального атмосферного давления нагрев от комнатной температуры до 1650°C проводили со скоростью 20°C/мин, выдерживали 10 мин при 1650°C, далее охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1°C/с. Блок-схема и принцип действия ДТА представлены на рис. 2. Отслеживали разность температур между образцом и эталонным материалом (вольфрамом) по времени или температуре, температура образца программируется в заданной атмосфере. По кривым ДТА изучали структурно-фазовые превращения, происходящие в образце при изменении температуры. Исследование выполняли в защитной атмосфере высокочистого гелия после предварительного вакуумирования рабочей камеры установки. Образцы под высоким давлением 5 ГПа получали в камере высокого

давления типа “Тороид” (рис. 3) [27]. Схема эксперимента под высоким давлением следующая: установление давления → импульсный нагрев → выдержка при установленных давлении и температуре → охлаждение без сброса давления до комнатной температуры → уменьшение высокого давления до атмосферного. В качестве среды, передающей давление, использовали алгетский камень. Нагрев и плавление образца проводили пропусканием переменного тока через образец, помещенный в тигель из гексагонального нитрида бора. Скорость охлаждения расплава для исследуемого сплава в камере составляла 1000°C/с.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа на установке “Дрон-6” с использованием излучения $\text{CoK}\alpha$. Для обработки рентгенограмм (определения фазового состава, параметров решеток, пространственной группы фаз) использовали программу PHAN из пакета MIS&A [28]. В программу вводили профили рентгенограмм исследуемых образцов,

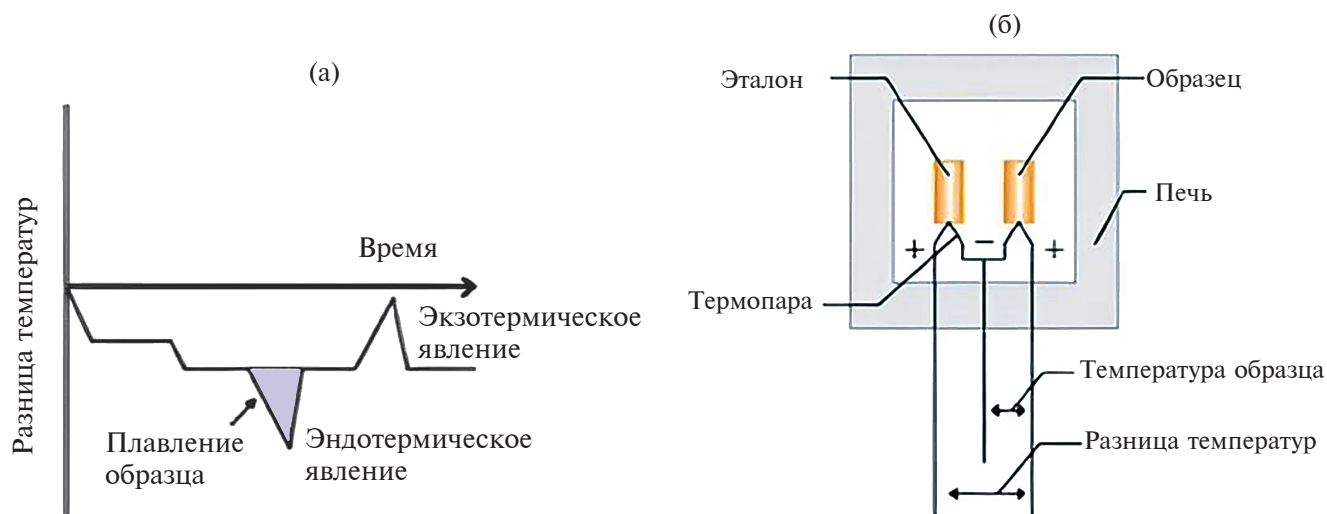


Рис. 2. Схематичный вид графика зависимости изменения разности температур ΔT от времени, зарегистрированной дифференциальной термопарой при использовании ДТА (а); схема измерений ДТА (б) [26].

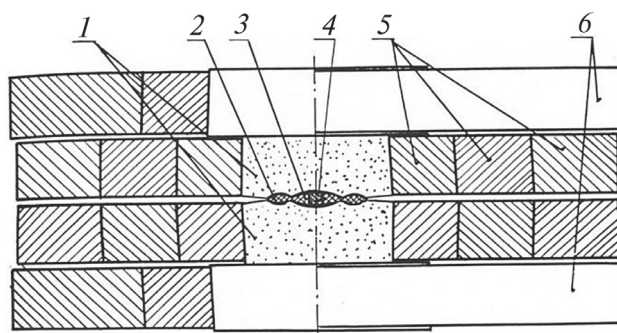


Рис. 3. Схема камеры типа “Тороид”: 1 — твердое вещество; 2 — тороидальная полость; 3 — центральная часть в виде чечевицы; 4 — нагреватель и образец; 5 — стальные кольца; 6 — опорные плиты.

проводили их обработку и анализ. Для исследования структуры, определения химического, элементного состава, морфологии и размера структурных составляющих каждого образца использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) со стандартным детектором DBS (детектор направленного обратного рассеяния) ABS/CBS. Ошибка в определении процентного содержания элементов в образцах не более 5%. Измерения твердости H_V выполняли на твердомере “ПМТ-3М”. Нагрузка на индентор составляла 100 г при выдержке 10 с. Значения H_V усредняли по 20 измерениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры исходного слитка $Al_{20}Ni_{20}Co_{20}Fe_{20}Cr_{20}$ и после нагрева до $1650^\circ C$ с последующим охлаждением в условиях нормального атмосферного давления

Методом растровой электронной микроскопии обнаружено, что исходный слиток имеет кристаллическую структуру (рис. 4а) со средним размером зерен 120 нм (1 на рис. 4а). Согласно данным рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, в зернах присутствуют все элементы сплава: алюминий, никель, кобальт, железо, хром (по 20 ат. % каждого). В материал в межзеренном пространстве также входят все элементы сплава, но в других количествах: 22 ат. % алюминия, 17 ат. % никеля, 19 ат. % кобальта, 20 ат. % железа, 22 ат. % хрома. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, исходный слиток имеет упаковку компонентами, соответствующую структуре фазы, на основе искаженной ОЦК-решетки моноалюминиды никеля NiAl (типа B2) с периодом решетки 0.2870–0.2883 нм и пространственной группой $Pm-3m$. На рис. 4б линии этой фазы отмечены кружками.

При нагреве слитка до $1650^\circ C$ и последующем охлаждении со скоростью $1^\circ C/s$ до комнатной температуры на термограммах охлаждения фиксируются два экзотермических процесса, происходящих в образце: при температурах ~ 600 и $\sim 1400^\circ C$ (рис. 5). Данный цикл нагрев–последующее охлаждение приводят к изменению в структуре (рис. 6), по сравнению с исходным образцом (рис. 4). Происходит замена структуры исходного однофазного твердого раствора структурой, сформированной равноосными, равномерно распределенными зернами фазы типа B2 среднего размера ~ 30 мкм (1 на рис. 6а), состоящих из субзерен со средним размером 350 нм (1 на рис. 6б), с выделением по границам фазы типа B2

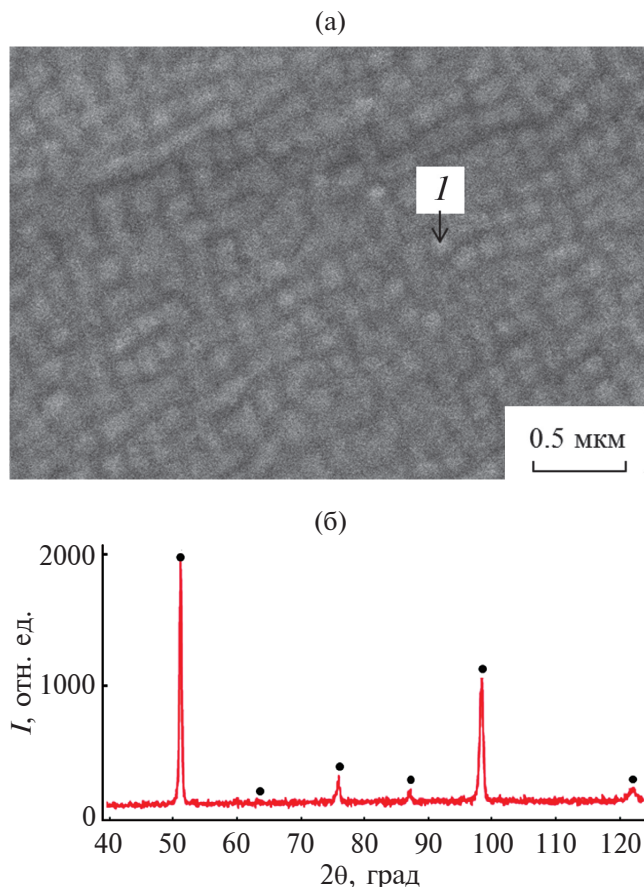


Рис. 4. Структура (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) исходного слитка $AlNiCoFeCr$. На рентгенограмме кружками показаны отражения, относящиеся к фазе моноалюминиды никеля NiAl.

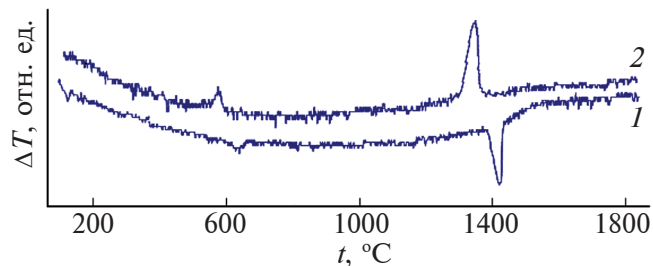


Рис. 5. Термограммы ДТА сплава $Al_{20}Ni_{20}Co_{20}Fe_{20}Cr_{20}$, полученные при нагреве (1) и последующем охлаждении (2).

интерметаллидных фаз различной морфологии, типа структуры и химического состава (рис. 6в). Отметим, что все фазы обогащены несколькими элементами, что определяет выраженную модуляцию элементного и фазового состава по объему сплава. В табл. 1 представлен элементный состав интерметаллидных фаз, локализующихся вблизи зерен матрицы (фазы типа B2) в трех различных областях (рис. 6в). Из табл. 1 видно, что фаза № 1 (точка 1 на рис. 6в) обогащена хромом. В фазе

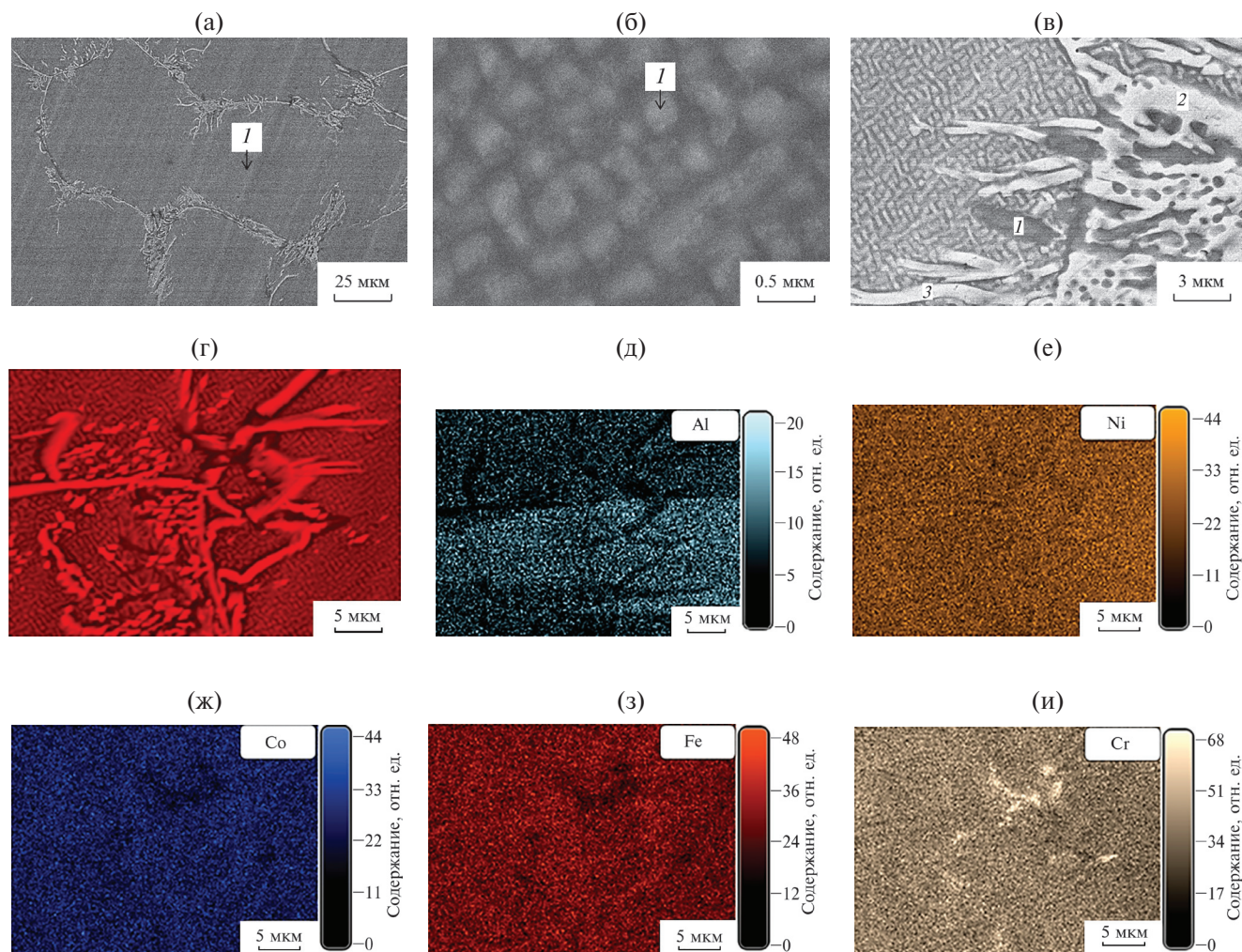


Рис. 6. Морфология (а–в) и концентрационные карты распределения фазы, содержащей Cr, Fe, Co, Ni (г, красным) и каждого из элементов (д–и) в образце, полученном после нагрева до 1650°C с последующим охлаждением при давлении 10^5 Па со скоростью 1°C/с.

Таблица 1. Элементный состав выбранных точек исходного сплава, нагретого до 1650°C с последующим охлаждением со скоростью 1°C/с до комнатной температуры

Номер фазы, область образца на рис. 6в	Содержание элементов, ат. %				
	Al	Ni	Co	Fe	Cr
№ 1, точка 1	14	14	15	16	41
№ 2, точка 2	11	15	22	26	26
№ 2, точка 3	12	18	23	25	23

№ 2 (точки 2 и 3 на рис. 6в) преимущественно обогащена каким-то одним элементом не зафиксировано. По всей видимости, фаза № 2 кристаллизуется из расплава первой, на термодиаграмме охлаждения началу кристаллизации этой фазы соответствует температура 1400°C, далее,

при температуре 600°C, кристаллизуется фаза № 1. Состав и температура кристаллизации фазы № 1 позволяют предположить, что она относится к σ -фазам или родственными им соединениям. Как правило, σ -фазы образуются переходными металлами и имеют тетрагональную или сложную

ромбоэдрические элементарные ячейки, структура которых характеризуется наличием плотноупакованных атомов, смещенных по отношению друг к другу и расположенных на относительно больших расстояниях. Такие фазы (соединения) называются топологически плотноупакованными. Основная проблема заключается в том, что для σ -фаз невозможно установить определенный состав. Области существования σ -фаз по концентрации и по температуре зависят от положения элементов в периодической таблице Д.И. Менделеева. В большинстве случаев σ -фаза является причиной охрупчивания сплавов, уменьшает их пластичность и прочность. На рис. 6г–6и представлены концентрационные карты распределения всех элементов в образце. Анализ концентрационных карт показал, что никель, кобальт и железо распределены в объеме сплава квазиравномерно, алюминий и хром — неравномерно.

*Исследование структуры слитка
 $Al_{20}Ni_{20}Co_{20}Fe_{20}Cr_{20}$ после затвердевания его
расплава под высоким давлением 5 ГПа*

Исходный образец импульсно плавил в камере типа “Тороид” при постоянном высоком давлении 5 ГПа. Затем нагревали до температуры 1650°C и выдерживали 1 мин. Далее охлаждали со скоростью 1000°C/с до комнатной температуры без сброса давления. Полученный образец представлял собой цилиндр высотой 3 и диаметром 2 мм. Методом растровой электронной микроскопии обнаружено, что морфология образца (рис. 7а) существенно отличается от рассмотренных выше исходного образца, а также образца, нагретого до 1650°C и охлажденного в условиях нормального атмосферного давления. Из рис. 7а видно, в структуре полученного образца четко выделяются отдельные фазы различной морфологии. Первоначально из расплава формируется фаза правильной геометрической формы — в сечении это шестиугольники (1 на рис. 7а). В состав фазы входят следующие элементы сплава: 60 ат. % хрома, 20 ат. % железа, 14 ат. % кобальта, 6 ат. % никеля, таким образом, фаза обогащена хромом. Также в структуре образца присутствуют образования сложной геометрической формы, состоящие из нескольких фаз. Все формирующиеся фазы являются многокомпонентными. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 7б), в образце формируется смешанная структура типов А1 (ромбы) и А2 (квадраты). В выбранных условиях исследования точный стехиометрический состав формирующихся фаз указать не представляется возможным. Однако, так как структура однородна по объему, выбрали произвольную область и рассмотрели распределение

элементов в образце. На рис. 7в–7з представлены концентрационные карты распределения каждого элемента в этой области. Как видно из рис. 7в–7з, алюминий распределен равномерно, железо и кобальт — квазиравномерно, никель и хром — неравномерно. Следует отметить, что повышение давления до 8 ГПа при прочих равных условиях, что и в случае с 5 ГПа, не приводит к каким-то существенным изменениям. Структура идентична образцу, полученному при 5 ГПа. Таким образом, высокие давления, только с одновременным увеличением скорости охлаждения, приводят к изменениям в структуре исходного сплава.

На рис. 8 представлена гистограмма твердости образцов (H_V). Твердость исходного слитка высокая, ~5000 МПа, выше, чем, например, у некоторых сортов стали [29]. Как было показано выше, слиток имеет упаковку компонентами, соответствующую структуре типа В2 на основе искаженной ОЦК-решетки моноалюминид никеля NiAl. Характерными признаками сплавов Ni–Al являются высокая энергия упорядочения, большое различие атомных размеров и электронного строения. Моноалюминид никеля NiAl и твердые растворы на его основе обладают высокой степенью упорядоченности, сохраняющейся во всей температурно-концентрационной области их существования вплоть до температуры плавления, которая составляет 1638°C [30]. Известно, что моноалюминид никеля NiAl плавится, находясь в упорядоченном состоянии [31]. Считается, что температура разупорядочения интерметаллида NiAl выше его температуры плавления. Наличие смешанной ковалентной, ионной и металлической межатомных связей в NiAl определяет большой объем элементарной ячейки и большой вектор Бюргерса. Уменьшение независимых эквивалентных систем скольжения, сложность реакций взаимодействия дислокаций друг с другом, с границами разного рода и дефектами упаковки обуславливает локализацию скольжения, затрудняет передачу деформации через границу. При нагреве слитка $Al_{20}Ni_{20}Co_{20}Fe_{20}Cr_{20}$ в интервале от комнатной до 1650°C из исходного очень прочного твердого раствора выделяются фазы, что приводит при последующем охлаждении до комнатной температуры к уменьшению значения твердости, до 4800 МПа, т.е. связано с морфологическими особенностями сформировавшегося слитка. При затвердевании под высоким давлением 5 ГПа средняя твердость образца немного выше, чем в предыдущих двух образцах, и составляет 5500 МПа, что объясняется формированием структуры, состоящей из смеси твердых многокомпонентных фаз.

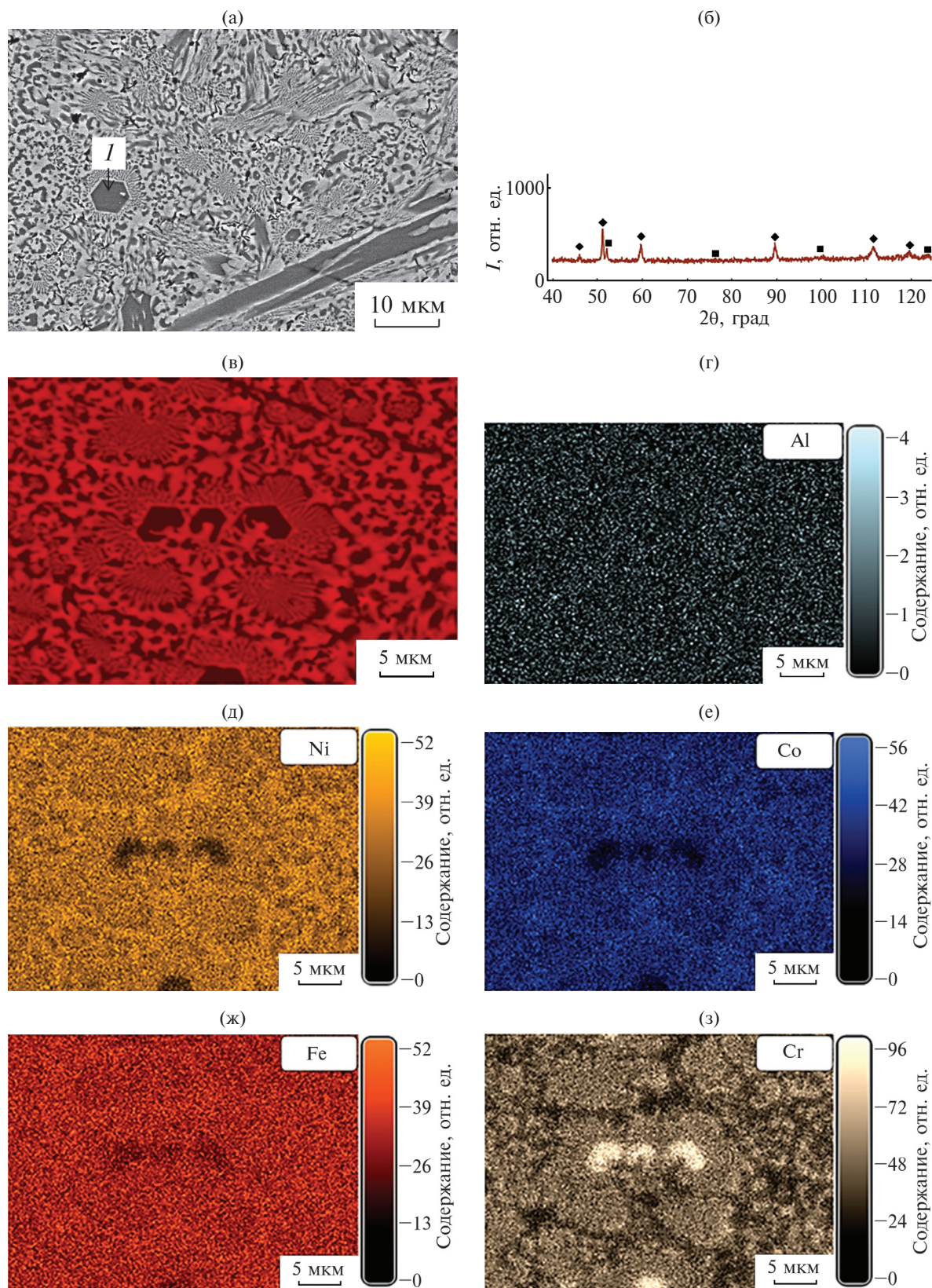


Рис. 7. Морфология (а), рентгеновская дифрактограмма (б) и концентрационные карты распределения фазы, содержащей Cr, Fe, Co, Ni (в, красным) и каждого из элементов (г–з) в образце $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}$, полученном после нагрева до 1650°C с последующим охлаждением при 5 ГПа со скоростью $1000^\circ\text{C}/\text{с}$. На рентгенограмме ромбами и квадратами отмечены отражения, относящиеся к фазам типа Al1 и A2 соответственно.

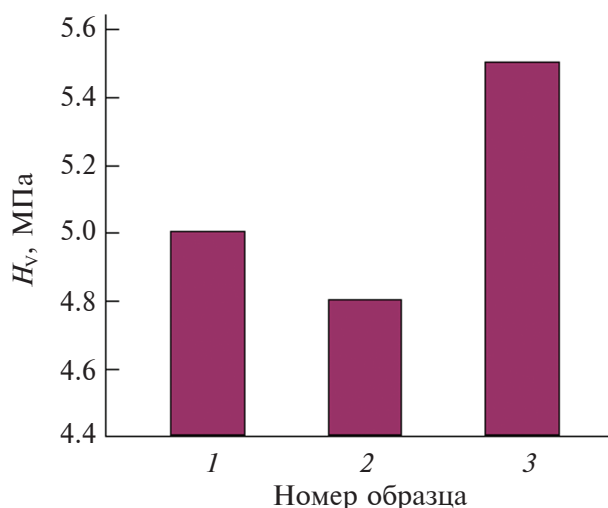


Рис. 8. Микротвердость H_v исходного образца (1), образца после нагрева и последующего охлаждения (2), образца после обработки высоким давлением (3).

ВЫВОДЫ

Исследована структура высокоэнтروпийного сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}$ на исходном образце и после его нагрева до 1650°C с последующим затвердеванием. Обнаружено, что исходный слиток состоит из твердого раствора замещения с упаковкой компонентов, соответствующей структуре типа В2 на основе искаженной ОЦК решетки, имеет кристаллическую структуру со средним размером зерен 120 нм. При нагреве слитка до 1650°C и последующем затвердевании, в структуре происходит замена исходного однофазного твердого раствора структурой, сформированной равноосными, равномерными зернами В2 фазы со средним размером ~ 30 мкм, состоящих из субзерен со средним размером 350 нм, с выделением по границам В2 фазы интерметаллидных фаз различной морфологии, типом структуры и химическим составом.

Исследована структура и твердость высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}$ после термобарической обработки. В структуре полученного при затвердевании от температуры 1650°C образца под давлением 5 ГПа выделяются отдельные фазы различной морфологии, присутствуют образования сложной геометрической формы, состоящие из нескольких фаз.

Среднее значение твердости образца после термобарической обработки (после нагрева до температуры 1650°C и охлаждения под давлением 5 ГПа) выше (5500 МПа), чем в исходном образце (5000 МПа) и после нагрева до 1650°C с последующим затвердеванием без повышенного давления (4800 МПа).

Таким образом, сплавы типа AlNiCoFeCr могут быть как твердыми растворами, так и представлять собой смесь фаз. В зависимости от состава, микроструктуры и соответствующих свойств, высокоэнтропийные сплавы, на примере рассмотренного в настоящей работе, имеют большой потенциал для использования в качестве жаропрочных материалов; покрытий, требующих высокой твердости и высокой износостойкости; а также коррозионностойких материалов с высокой прочностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Проекта РНФ (№ 22–22–00674). Исследования методом электронной микроскопии выполнены на оборудовании ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск. Образцы под высоким давлением получены в ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк. Автор выражает искреннюю признательность д.ф.-м.н., академику РАН В.В. Бражкину за оказанное содействие в получении образцов в камере типа “Тороид”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lim X. // Nature. 2016. V. 533. № 7603. P. 306.
<https://www.doi.org/10.1038/533306a>
2. Li Z., Pradeep K.G., Deng Y., Raabe D., Tazan C.C. // Nature. 2016. V. 534. № 7606. P. 227.
<https://www.doi.org/10.1038/nature17981>
3. Shaysultanov D., Stepanov N., Malopheyev S., Vysotskiy I., Sanin V., Mironov S., Kaibyshev R., Salishchev G., Zharebtsov S. // Materials Characterization. 2018. V. 145. P. 353.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.063>
4. Su Y., Luo S., Wang Z. // J. Alloys Compd. 2020. V. 842. P. 155823.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155823>
5. Shen Q., Kong X., Chen X. // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 74. P. 136.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.037>
6. Sistla H.R., Newkirk J.W., Liou F.F. // Mater. Design. 2015. V. 81. P. 113.

- <https://www.doi.org/10.1016/J.MATDES.2015.05.027>
7. *Gali A., George E.P.* // *Intermetallics*. 2013. V. 39. P. 74.
<https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.018>
8. *Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B.* // *Mater. Sci. Engineer. A*. 2004. V. 375. P. 213.
<https://www.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
9. *Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C., Miracle D.B.* // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. № 5. P. 61.
<https://www.doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2012.11.032>
10. *Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B.* // *Intermetallics*. 2011. V. 19. P. 698.
<https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>
11. *Zhang R., Zhao Sh., Ding J., Chong Y., Jia T., Ophus C., Asta M., Ritchie R.O., Minor A.M.* // *Nature*. 2020. V. 581. № 21. P. 283.
<https://www.doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>
12. *Шмидт О.Ю.* // *Литейное производство. Большая советская энциклопедия: в 66 т. (65 т. и 1 доп.)*. М.: Наука, 1926–1947.
13. *Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Панченко И.А.* // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021. Т. 5. № 1. С. 68.
<https://www.doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-68-74>
14. *Singh S., Wanderka N., Murty B.S., Glatzel U., Banhart J.* // *Acta Materialia*. 2011. V. 59. P. 182.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.023>
15. *Ren B., Liu Z.X., Li D.M., Shi L., Cai B., Wang M.X.* // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 493. P. 148.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.183>
16. *Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В., Турбин П.В.* // *Нanomатериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учебное пособие*. Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009. 209 с.
17. *Suryanarayana C., Ivanov E., Boldyrev V.V.* // *Mater. Sci. Engineer. A*. 2001. V. 304. P. 151.
[https://www.doi.org/10.1016/s0921-5093\(00\)01465-9](https://www.doi.org/10.1016/s0921-5093(00)01465-9)
18. *Hsu C.Y., Yeh J.W., Chen S.K. and Shun T.T.* // *Metall. Mater. Trans. A*. 2004. V. 35. P. 1465.
<https://www.doi.org/10.1007/s11661-004-0254-x>
19. *Godlewska E.M., Mitoraj-Królikowska M., Czerski J. Jawańska M., Gein S., Hecht U.* // *Front. Mater.* 2020. V. 7. P. 566336.
<https://www.doi.org/10.3389/fmats.2020.566336>
20. *Zhang Y., Zuo T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P.* // *Prog. Mater. Sci.* 2014. V. 61. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
21. *Uporov S.A., Ryltsev R.E., Bykov V.A., Estemirova S. Kh., Zamyatin D.A.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 820. P. 153228.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153228>
22. *Боровинская И., Громов А., Левашов Е.* // *Краткая энциклопедия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. История, теория, технология и продукты*. Elsevier Science, 2017.
23. *Menshikova S.G., Chitchev N.M., Brazhkin V.V.* // *Materialia*. 2023. V. 28. P. 101713.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101713>
24. *Гинзбург В.Л.* // *УФН*. 1969. Т. 97. № 4. С. 601.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0097.196904b.0601>
25. *Гринкевич В.А., Шевченко Т.Н., Краев М.В., Краева В.С., Бондарев С.В.* // *Обработка материалов давлением*. 2013. № 4. С. 79.
26. *Ситникова В.Е., Пономарева А.А., Успенская М.В.* // *Методы термического анализа. Практикум*. СПб: Университет ИТМО, 2021. 152 с.
27. *Бражкин В.В.* Влияние высокого давления на затвердевание металлических расплавов (Pb, In, Cu, двойные сплавы на основе меди): Дис. ... канд. физико-математических наук: 01.04.07. Москва: МФТИ, 1987. 150 с.
28. *Векилова Г.В., Иванов А.Н., Ягодкин Ю.Д.* Дифракционные и микроскопические методы и приборы для анализа наночастиц и наноматериалов: учебное пособие. М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. 145 с.
29. *Плюснин О., Петрова Г., Таланцева О., Плотников А., Чалов Д.* // *Справочник по металлопрокату*, 2012. 191 с.
30. *Лякишев Н.П.* // *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник*. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
31. *Шайсултанов Д.Г.* Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X = Mn, V, Mo и V, Al и Cu): Дис. ... канд. технических наук: 05.16.01. Белгород: НИУ БелГУ, 2015. 142 с.

Study of the Evolution of the Structure of a High-Entropy $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}$ Alloy under the Action of High Pressures and Temperatures

S. G. Menshikova*

Udmurt Federal Research Center of the UB RAS, Izhevsk, 426067 Russia

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

Electron microscopic and X-ray studies of the structure of a high-entropy submicrocrystalline AlNiCoFeCr alloy of equiatomic composition obtained by arc melting were performed. The alloy consists of a substitutional solid solution with a packing of components corresponding to the B2 structure based on a distorted bcc lattice. The average grain size of the B2 phase is 120 nm. The stability of the alloy with increasing temperature was studied. When the alloy is heated to 1650°C and subsequent solidification, an increase in the grain size of the B2 phase and the separation of several phases with different morphologies along the grain boundaries are noted in the structure. The effect of high pressure on the structure of the alloy after quenching from the liquid phase was studied. The structure of the sample obtained upon solidification at a temperature of 1650°C under a pressure of 5 GPa is different from the structure of the alloy obtained at a temperature of 1650°C by arc melting. Under thermobaric conditions, a structure of mixed phases of A1 and A2 types is formed in the alloy. The alloy has high hardness, the value of which, depending on the selected production conditions, varies from 4.8 to 5.5 GPa.

Keywords: high-entropy alloy, melt, high temperature, high pressure, structure, hardness, high-resolution microscopy, phase.

УДК 537.6

СТАБИЛЬНОСТЬ МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ 2D-МАГНЕТИКОВ В РАМКАХ МЕТОДА ГАМИЛЬТОНИАНА ЗАСЕЛЕННОСТИ ОРБИТАЛЕЙ В КРИСТАЛЛЕ

© 2024 г. Л. И. Кушук^a, Д. К. Веретимус^a, П. В. Лега^{a, b, d},
А. Ю. Антоненкова^d, А. И. Карцев^{a, c, d, *}

^aМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, 105005 Россия

^bИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Москва, 125009 Россия

^cВычислительный центр ДВО РАН, Хабаровск, 680000 Россия

^dРоссийский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

*e-mail: karec1@gmail.com

Поступила в редакцию 21.01.2024 г.

После доработки 25.02.2024 г.

Принята к публикации 25.02.2024 г.

Исследованы плотности электронных состояний в квазидвумерных нитридах ванадия в рамках теории функционала плотности и метода гамильтониана заселенности орбиталей. Проведен анализ вклада различных орбитальных пар и их влияния на стабильность магнитной подсистемы этих соединений с использованием алгоритма гамильтониана заселенности орбиталей в кристалле (crystal orbital Hamilton population — СОНР). Результаты расчетов и их анализ позволяют предположить, что формирование дальнего магнитного порядка играет роль в структурной стабилизации магнитных квазидвумерных нитридов переходных металлов. Сравнение кривых СОНР для различных нитридов ванадия показывает, что стехиометрия азота в соединениях V_xN_y влияет на электронные свойства и природу химической связи при переходе в ферромагнитное состояние. Данные расчеты значения полной энергии доказывают структурно-стабилизирующий эффект дальнего магнитного упорядочения в квазидвумерных соединениях ванадия с азотом.

Ключевые слова: теория функционала плотности, двумерный магнетизм, плотность состояний, гамильтониан заселенности орбиталей в кристалле.

DOI: 10.31857/S1028096024070151, **EDN:** EUHRKK

ВВЕДЕНИЕ

Двумерные материалы представляют большой интерес для науки и техники [1–3]. Сравнительно недавно был открыт новый класс двумерных материалов, в которых спиновая подсистема проявляет ферромагнетизм при толщине порядка одного или нескольких атомных слоев, что противоречит теоретическим представлениям о низкоразмерном магнетизме, опирающимся на теорему Мермина–Вагнера [3–6]. Было установлено, что такие материалы проявляют дальний магнитный порядок при сравнительно высоких температурах и могут быть легко получены путем отслаивания одного или нескольких атомных слоев подобно тому, как получают монослои гра-

фена [7, 8]. Полученные результаты могут найти применение в нанотехнологиях и низкоразмерной физике [9, 10].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были выбраны новые перспективные соединения — магнитные квазидвумерные нитриды ванадия (V_2N , VN , VN_2). Расчеты проводили с помощью программного комплекса Quantum ESPRESSO [11] с использованием поправки Хаббарда (DFT+U) [12, 13]. Поправка Хаббарда $U = 4.15$ эВ была вычислена методом линейного отклика при использовании суперъячейки 4×4 [14, 15]. Было выбрано обобщенное градиентное приближение

(GGA) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [16]. Тип использованного псевдопотенциала — PAW. В качестве способа учета дисперсионных взаимодействий была выбрана модель Гримме (DFT-D3) [17]. Поскольку ванадий — переходный металл, были выбраны высокие значения энергии для обрезки волновых функций и электронной плотности — 60 и 480 Ry соответственно. Для задания точек в обратном пространстве решетки была использована однородная сетка Монкхорста–Пака размером $12 \times 12 \times 1$ и $4 \times 4 \times 1$ для примитивной ячейки и суперъячейки соответственно. Пороги сходимости по энергии и силам в цикле самосогласования и при релаксации структуры были выбраны 10^{-7} Ry и 10^{-6} Ry/ат. ед. соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках работы были изучены наиболее стабильные квазидвумерные кристаллические модификации соединений VN (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), VN_2 ($P\bar{6}m2$), V_2N ($P\bar{3}m1$), представленные на рис. 1. Эти модификации получаются путем выделения

атомных слоев из объемного соединения с ГЦК-решеткой VN ($Fm\bar{3}m$), лежащих в его базисной плоскости (100) и в плоскости (111), центрированными атомами V и N соответственно. На этом же рисунке показаны полученные двумерные элементарные ячейки, используемые в расчетах квазидвумерных соединений. Необходимо пояснить, что после проведения процедуры релаксации структур выделенных слоев с отличной от объемной фазы стехиометрией атомы с оборванными химическими связями смещаются из своих первоначальных положений в объемном прототипе B1–VN. Такие изменения кристаллической структуры приводят к образованию квазидвумерных соединений с разным типом симметрии в зависимости от центрирования атомной плоскости среза — 1Н- и 1Т-фазы.

Для определения связывающих и разрыхляющих межатомных взаимодействий в рассматриваемых соединениях был использован алгоритм гамильтониана заселенности орбиталей в кристалле (crystal orbital Hamilton population — COHP) [18]. Суть метода заключается в анализе зависимости энергии (E) от гамильтониана заселенности орби-

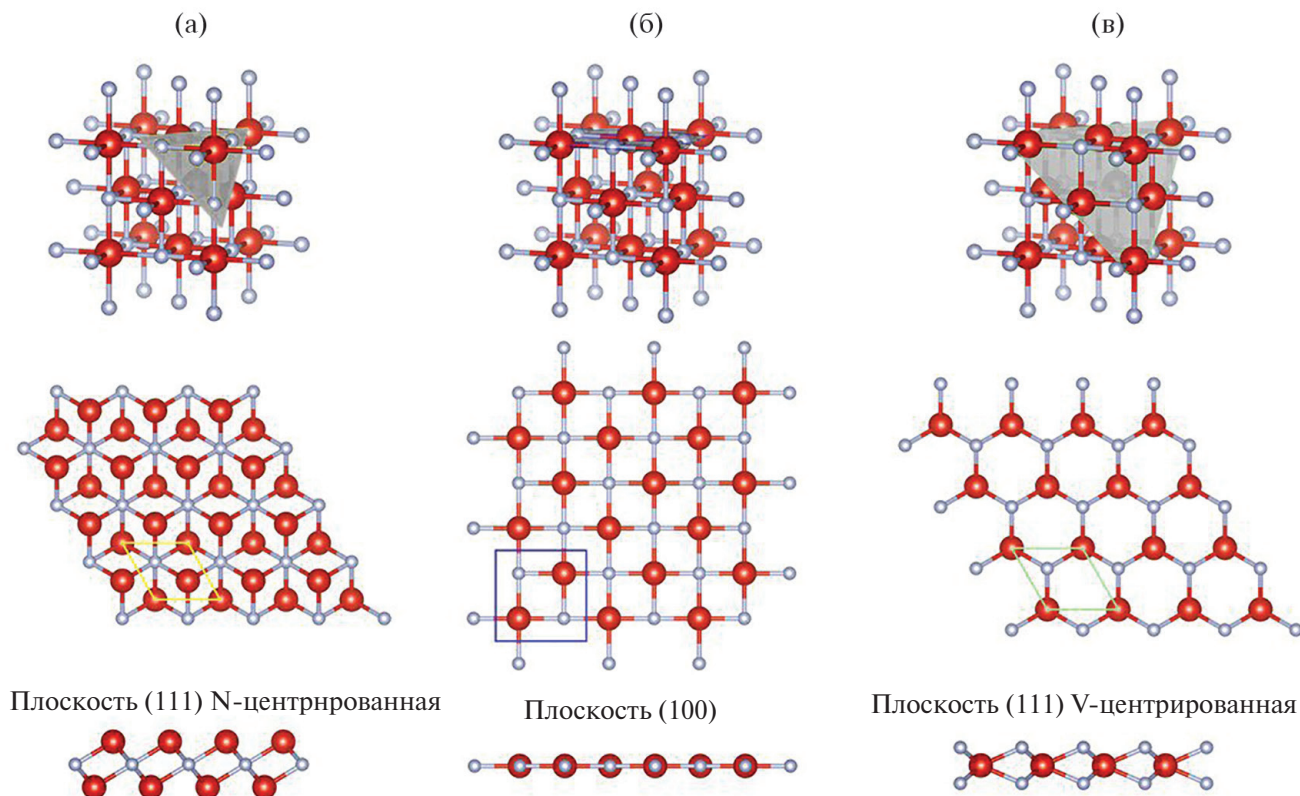


Рис. 1. Расчетные структуры двумерных нитридов ванадия в основном состоянии, полученные путем релаксации кристаллической структуры, и соответствующие им кристаллографические плоскости в объемной структуре VN: а — V_2N , гексагональная решетка, 1Т-фаза; б — VN, тетрагональная решетка, α -фаза; в — VN_2 , гексагональная решетка, 1Н-фаза. Средний ряд — вид сверху, нижний — вид сбоку. Выделены атомные плоскости и соответствующие элементарные ячейки. Атомы ванадия и азота обозначены крупными и мелкими шариками соответственно.

талей в кристалле, где для заполненных состояний (т.е. лежащих ниже уровня Ферми) отрицательные собственные значения гамильтониана будут говорить о связывающем характере межатомных взаимодействий, а положительные — о разрыхляющем. Для удобства при анализе полученных зависимостей использовано графическое представление (кривые CONP), где в каждом случае

ноль по оси ординат отсчитывается от энергии Ферми, а вместо значений CONP представлены значения $-\text{CONP}$. Таким образом, связывающие состояния будут лежать справа от нуля по оси абсцисс, а разрыхляющие — слева. Для каждого соединения была рассчитана кривая $-\text{CONP}$ в случаях немагнитного и спин-поляризованного состояний.

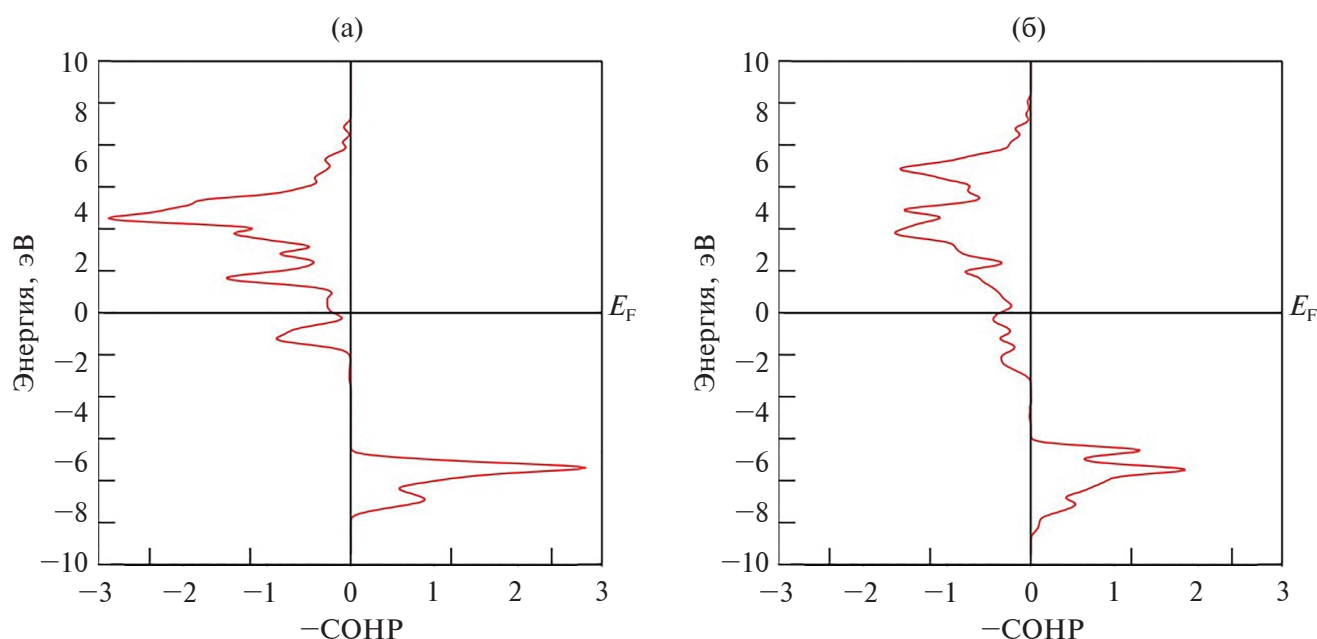


Рис. 2. Кривая $-\text{CONP}$ для V_2N : а — немагнитное состояние; б — ферромагнитное состояние (суммарное значение для состояний спин-вверх и спин-вниз).

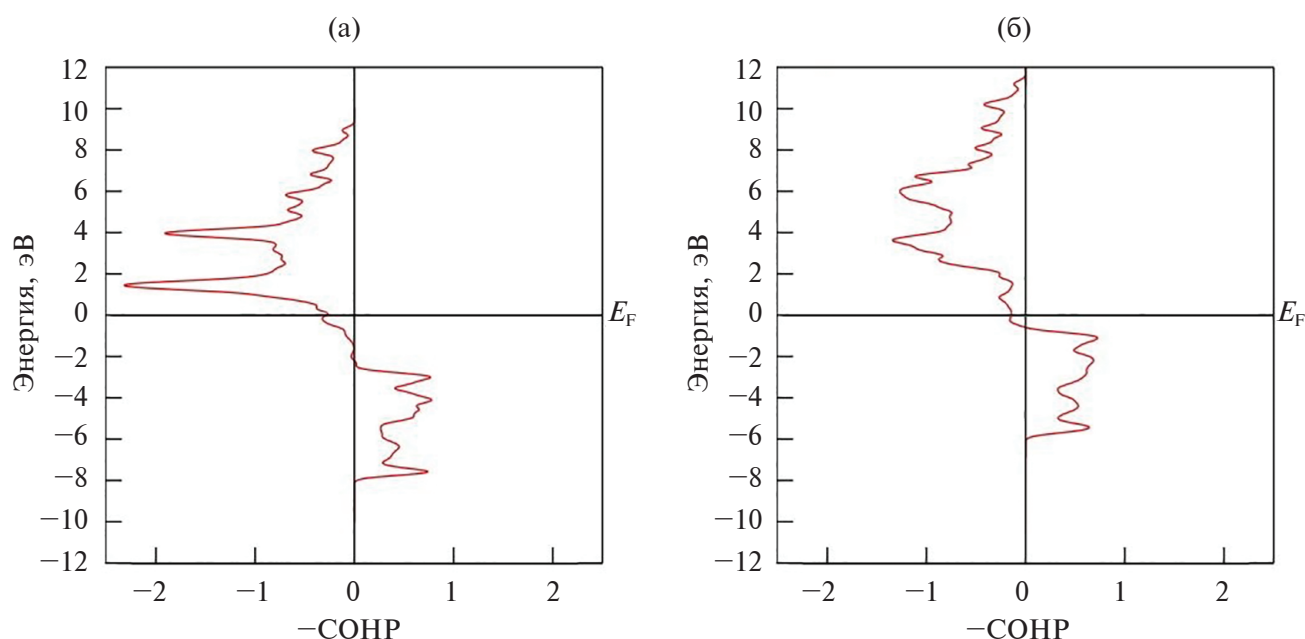


Рис. 3. Кривая $-\text{CONP}$ для VN : а — немагнитное состояние; б — ферромагнитное состояние (суммарное значение для состояний спин-вверх и спин-вниз).

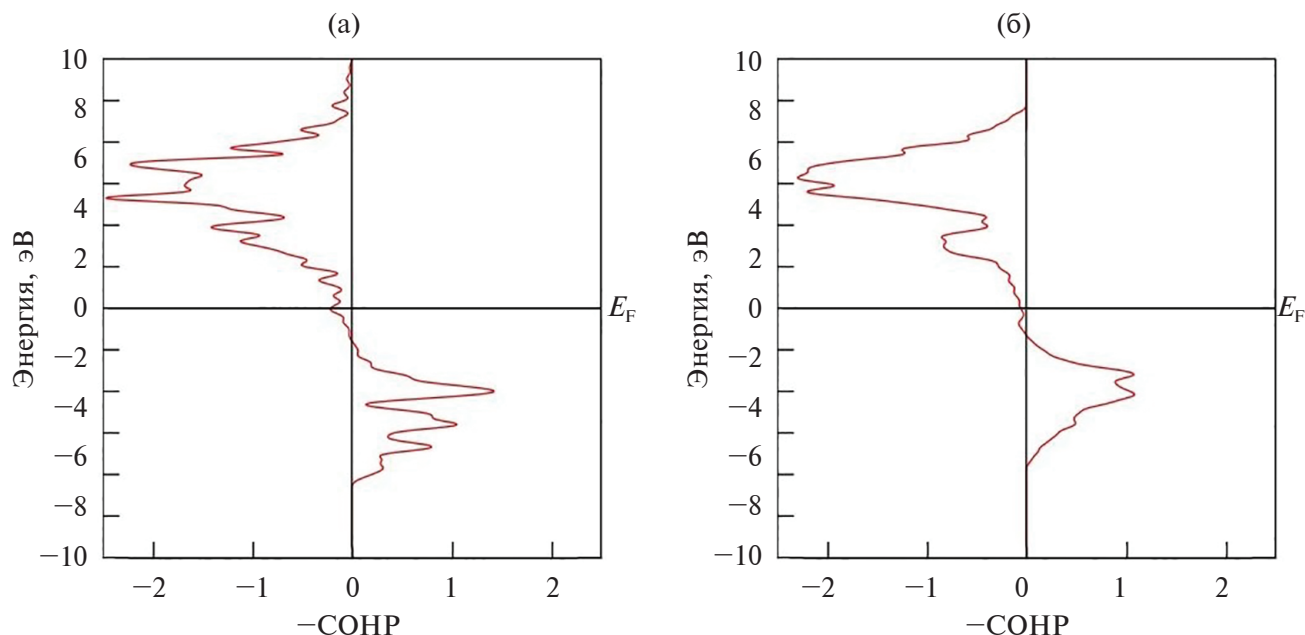


Рис. 4. Кривая $-\text{COHP}$ для VN_2 : а — немагнитное состояние; б — ферромагнитное состояние (суммарное значение для состояний спин-вверх и спин-вниз).

На рис. 2 представлены две кривые $-\text{COHP}$ — для немагнитного и ферромагнитного монослоя V_2N . В данном случае переход в ферромагнитное состояние позволяет устранить пик разрыхляющих взаимодействий вблизи энергии Ферми, что говорит о небольшом повышении стабильности V_2N . При переходе в ферромагнитное состояние энергия системы уменьшилась на 0.29 эВ на формульную единицу, что подтверждает влияние разрыхляющих межатомных взаимодействий на стабильность соединения.

Аналогичным образом ведет себя кривая $-\text{COHP}$ для VN (рис. 3). При переходе в ферромагнитное состояние VN большая часть разрыхляющих состояний исчезает, что говорит о существенном уменьшении энергии системы, которое в случае VN составило 1.58 эВ на формульную единицу. От соединения VN можно ожидать существенного увеличения стабильности при переходе в ферромагнитное состояние.

Последняя расчетная кривая $-\text{COHP}$, относящаяся к VN_2 , представлена на рис. 4. Характер изменения расчетных данных свидетельствует о том, что разрыхляющие состояния исчезают: при переходе в ферромагнитное состояние зависимость не только меняет вид (что ярко выражено на пиках COHP), но и сдвигается вертикально. Благодаря этому часть состояний, противодействующих стабильности электронной подсистемы соединения, исчезает. В случае VN_2 переход

в ферромагнитное состояние сопровождается уменьшением полной энергии системы на 0.28 эВ на формульную единицу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение кривых $-\text{COHP}$ для различных нитридов ванадия позволило сделать вывод о влиянии стехиометрии азота по отношению к ванадию в соединениях V_xN_y на электронные свойства и характер химических связей при переходе в ферромагнитное состояние. Полученные кривые $-\text{COHP}$ и значения полной энергии позволяют говорить о структурно-стабилизирующей роли дальнего магнитного упорядочения в квазидвумерных соединениях ванадия с азотом. Можно заключить, что отсутствие разрыхляющих связей в рамках анализа методом COHP является одним из универсальных предикторов стабильности квазидвумерных магнетиков, в том числе и с существенным вкладом химической связи металлического типа [19]. Продемонстрированный подход может быть обобщен на более широкий класс структур низкоразмерных магнетиков, таких как карбиды, оксиды и халькогениды переходных металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты получены с использованием вычислительных ресурсов ЦКП “Центр данных ДВО РАН” (г. Хабаровск) [20] и оборудования

ЦКП “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН (<https://www.cc.dvo.ru>). Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22–23–01189).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahapatra P.L., Tromer R., Pandey P. et al. // *Small*. 2022. V. 18. № 27. P. 2201667.
<https://doi.org/10.1002/sml.202201667>
2. Ghosh S.K., Mandal D. // *2D Nanomaterials for Energy Applications: Graphene and Beyond*. Elsevier, 2020. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/C2018-0-00152-8>
3. Cortie D.L., Causer G.L., Rule K.C. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 18. P. 1901414.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201901414>
4. Coronado E. // *Nat. Rev. Mater.* 2020. V. 5. P. 87.
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0146-8>
5. Pramanik A., Kumbhakar P., Negedu S.D., Tiwary C.S. // *Opt. Lett.* 2022. V. 47. № 19. P. 4965.
<https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-47-19-4965>
6. Moradi Z., Vaezzadeh M., Saeidi M. // *Phys. Chem. C*. 2023. V. 127. № 25. P. 12243.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01954>
7. Park J.G. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2016. V. 28. № 30. P. 301001.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/30/301001>
8. Negedu S.D., Karstev A., Palit M., Pandey P., Emmanuel O.F., Roy A.K., Das G.P., Ajayan M.P., Kumbhakar P., Tiwary C.S. // *J. Phys. Chem. C*. 2022. V. 126. № 30. P. 12545.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02102>
9. Mazaev P.V., Koledov V.V., Shavrov V.G. et al. // *J. Commun. Technol. Electron.* 2016. V. 61. P. 630.
<https://doi.org/10.1134/S1064226916060176>
10. Lega P., Kuchin D.S., Koledov V.V., Sampath V., Zhikharev A.M., Shavrov V.G. // *Mater. Sci. Forum*. 2016. V. 845. P. 142.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.845.142>
11. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017. V. 29. № 46. P. 465901.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
12. Sihi A., Pandey S.K. // *Eur. Phys. J. B*. 2020. V. 93. P. 9.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2019-100500-8>
13. Şaşıoğlu E., Friedrich C., Blügel S. // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 83. № 12. P. 121101(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.121101>
14. Kartsev A., Feyta O.D., Bondarenko N., Kvashnin A.G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 9. P. 5262.
<https://doi.org/10.1039/C8CP07165A>
15. Kartsev A., Malkovsky S., Chibisov A. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 11. P. 2967.
<https://doi.org/10.3390/nano11112967>
16. Prandini G., Marrazzo A., Castelli I.E., Mounet N., Marzari N. // *npj Comput. Mater.* 2018. V. 4. № 1. P. 72.
<https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2>
17. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. № 15. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
18. Maintz S., Deringer V.L., Tchougréeff A.L., Dronskowski R. // *J. Comput. Chem.* 2016. V. 37. № 11. P. 1030.
<https://doi.org/10.1002/jcc.24300>
19. Landrum G.A., Dronskowski R. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. № 9. P. 1560.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000502\)39:9%3C1560::AID-ANIE1560%3E3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000502)39:9%3C1560::AID-ANIE1560%3E3.0.CO;2-T)
20. Сорокин А.А., Макогонов С.В., Королев С.П. // Научно-техническая информация. Сер. 1. Организация и методика информационной работы. 2017. № 12. С. 14.

Stability of the Magnetic Subsystem of 2D Magnets from the Method of the Crystal Orbital Hamilton Population

L. I. Kushchuk¹, D. K. Veretimus¹, P. V. Lega^{1, 2, 4}, A. Yu. Antonenkova⁴, A. I. Kartsev^{3, 2, 4, *}

¹*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia*

²*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, Moscow, 125009 Russia*

³*Computing Center Far Eastern Branch RAS, Khabarovsk, 680000 Russia*

⁴*RUDN University, Moscow, 117198 Russia*

**e-mail: karec1@gmail.com*

The densities of electronic states in quasi-two-dimensional vanadium nitrides have been studied using density functional theory and the method of the crystal orbital Hamilton population. The contribution of various orbital pairs and their influence on the stability of the magnetic subsystem of these compounds has been analyzed using the crystal orbital Hamilton population (COHP) algorithm. The calculation results and their analysis suggest that the formation of long-range magnetic order plays a role in the structural stabilization of magnetic quasi-two-dimensional transition metal nitrides. Comparing –COHP curves for different vanadium nitrides shows that the nitrogen stoichiometry in V_xN_y compounds affects the electronic properties and the nature of the chemical bond during the transition to the ferromagnetic state. Calculation data and total energies prove the structure-stabilizing effect of long-range magnetic ordering in quasi-two-dimensional vanadium-nitrogen compounds.

Keywords: density functional theory, two-dimensional magnetism, density of states, crystal orbital Hamilton population.