

ISSN 1028-0960

Номер 12

Декабрь 2024



# ПОВЕРХНОСТЬ

**Рентгеновские, синхротронные  
и нейтронные исследования**



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

## Номер 12, 2024

---

Высокоразрешающая рентгеновская микрооптика: технологии и материалы И. И. Лятун, П. Н. Медведская, А. С. Коротков, С. А. Шевырталов, С. С. Лятун, А. А. Снигирев	3
Мультиспектральный узкополосный источник терагерцевого излучения на основе молекулярного кристалла RbAP и перестраиваемого фильтра из метаматериала А. С. Синько, Н. Н. Козлова, В. Л. Маноменова, Е. Б. Руднева, А. Э. Волошин, Н. Е. Новикова, Ф. А. Кожевников, М. Р. Конникова, А. П. Шкуринов	13
Исследование конвекции Марангони при бесконтактном росте кристалла в условиях микрогравитации А. Э. Волошин, Е. Б. Руднева, В. Л. Маноменова, А. И. Простомолов, Н. А. Верезуб	29
Исследование пленки нитрида кремния, в которую имплантированы ионы цинка В. В. Привезенцев, А. А. Фирсов, В. С. Куликаускас, Д. А. Киселев, Б. Р. Сенатулин	38
Зависимость магнитных и магнитоимпедансных свойств образцов аморфных сплавов на основе Fe от их формы. Влияние толщины стеклянной оболочки в случае микропроводов Н. С. Перов, В. В. Родионова, С. В. Самченко, В. В. Молоканов	46
Активация поверхности материалов на основе полилактида низкотемпературной плазмой тлеющего разряда, поддерживаемого в потоке смеси газов Ar/воздух с добавлением паров диэтиламина А. Г. Коржова, А. А. Брюзина, У. В. Хомутова, О. А. Лапуть, И. В. Васенина, Д. А. Зуза, С. Г. Туякова, И. А. Курзина	53
Модификация поверхности инструментальной стали порошками В <sub>4</sub> С–Al под воздействием импульсного лазера А. Б. Лупсанов, У. Л. Мишигдоржийн, А. А. Машанов, А. С. Милонов, А. В. Номоев	64
Роль радиационных дефектов в решетках галлия и азота в компенсации проводимости <i>n</i> -GaN В. В. Козловский, А. Э. Васильев, А. А. Лебедев, Е. Е. Журкин, М. Е. Левинштейн, А. М. Стрельчук, Д. А. Малевский, А. В. Сахаров, А. Е. Николаев	72
Электронно-пучковая модификация боридных диффузионных слоев на поверхности сталей 45 и У10 С. А. Лысых, П. В. Москвин, М. С. Воробьев, В. Н. Корнопольцев, У. Л. Мишигдоржийн, Ю. П. Хараев, А. С. Милонов	78
Индукционные магнитным полем квантовые фазовые переходы в квазидвумерной электронной системе в квантовых ямах GaAs различной ширины А. А. Капустин, С. И. Дорожкин, И. Б. Федоров	86
Метод опорного слоя Gd для случая двух рефлектометрических экспериментов Е. С. Никова, Ю. А. Саламатов, Е. А. Кравцов	94
Времяпролетный нейтронный рефлектометр для компактного источника нейtronов DARIA: численное моделирование методом Монте-Карло Н. А. Григорьева, Н. А. Коваленко, С. В. Григорьев	102
Система аварийного контроля потерь пучка на основе индукционных датчиков тока для линейного ускорителя проекта DARIA С. А. Гаврилов, В. А. Гайдаш, А. И. Титов	118

---

---

# Contents

---

No. 12, 2024

---

High-Resolution X-Ray Micro-Optics: Technologies and Materials <i>I. Lyatun, P. Medvedskaya, A. Korotkov, S. Shevyrtalov, S. Lyatun, A. Snigirev</i>	3
Narrowband Multispectral Terahertz Radiation Source on the Base of RbAP Molecular Crystal and Metamaterial Tunable Filter <i>A. S. Sinko, N. N. Kozlova, V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, A. E. Voloshin, N. E. Novikova, Ph. A. Kozhevnikov, M. R. Konnikova, A. P. Shkurinov</i>	13
Investigation of Marangoni Convection during Contactless Crystal Growth in Microgravity Conditions <i>A. E. Voloshin, E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub</i>	29
Study of Zinc Implanted Silicon Nitride Film <i>V. V. Privezentsev, A. A. Firsov, V. S. Kulikauskas, D. A. Kiselev, B. R. Senatulin</i>	38
Dependence of Magnetic and Magnetoimpedance Properties of Samples of Amorphous Fe-Based Alloys on Their Shape. Influence of the Glass Shell Thickness in the Case of Microwires <i>N. S. Perov, V. V. Rodionova, S. V. Samchenko, V. V. Molokanov</i>	46
Activation of the Polylactic Acid Surface by the Glow Discharge Low-Temperature Plasma in Ar/Air Gas Mixture Flows with the Addition of Diethylamine Vapor <i>A. G. Korzhova, A. A. Bryuzgina, U. V. Khomutova, O. A. Laput, I. V. Vasenina, D. A. Zuza, S. G. Tuyakova, I. A. Kurzina</i>	53
Modification of the Tool Steel Surface with $B_4C$ —Al Powders under the Influence of Pulsed Laser <i>A. B. Lupsanov, U. L. Mishigdorzhiiyn, A. A. Mashanov, A. S. Milonov, A. V. Nomoev</i>	64
Effect of Radiation-Induced Defects in Gallium and Nitrogen Lattices on <i>n</i> -GaN Conductivity Compensation <i>V. V. Kozlovski, A. E. Vasil'ev, A. A. Lebedev, E. E. Zhurkin, M. E. Levinstein, A. M. Strelchuk, D. A. Malevsky, A. V. Sakharov, A. E. Nikolaev</i>	72
Electron Beam Modification of Boride Diffusion Layers on the Surface of Steels 45 and U10 <i>S. A. Lysykh, P. V. Moskvin, M. S. Vorobyov, V. N. Kornopoltsev, U. L. Mishigdorzhiiyn, Yu. P. Kharaev, A. S. Milonov</i>	78
Magnetic Field-Induced Quantum Phase Transitions in a Quasi-Two-Dimensional Electron System in GaAs Quantum Wells of Different Widths <i>A. A. Kapustin, S. I. Dorozhkin, I. B. Fedorov</i>	86
Gd Reference Layer Method for the Case of Two Reflectometry Experiments <i>E. S. Nikova, Yu. A. Salamatov, E. A. Kravtsov</i>	94
Time-of-Flight Neutron Reflectometer for Compact Neutron Source DARIA: Monte-Carlo Simulations <i>N. A. Grigoryeva, N. A. Kovalenko, S. V. Grigoriev</i>	102
An Emergency Beam Loss Monitoring System Based on Beam Current Transformers for the Linear Accelerator of the DARIA Project <i>S. A. Gavrilov, V. A. Gaydash, A. I. Titov</i>	118

---

УДК 535-34

## ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРООПТИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

© 2024 г. И. И. Лятун<sup>a,\*</sup>, П. Н. Медведская<sup>a</sup>, А. С. Коротков<sup>a</sup>, С. А. Шевырталов<sup>a</sup>,  
С. С. Лятун<sup>a</sup>, А. А. Снигирев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Международный научно-исследовательский центр “Когерентная рентгеновская оптика  
для установок Мегасайенс”,

Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, 236041 Россия

\*e-mail: ivanlyatun@gmail.com

Поступила в редакцию 11.02.2024 г.

После доработки 28.04.2024 г.

Принята к публикации 28.04.2024 г.

Представлены перспективы использования рентгеновских высокоразрешающих микролинз для задач корегентной визуализации. Рассмотрены современные технологии и методы микрообработки для изготовления 2D-микролинз на примере лазерных систем, ионно-лучевой литографии и аддитивных технологий. Произведены оценки эффективности разных материалов для приложений рентгеновской микрооптики и выполнена оптимизация временных затрат для изготовления микрообъектива с разрешением 100 нм с использованием систем ионно-лучевой литографии.

**Ключевые слова:** рентгеновская преломляющая микрооптика, параболические микролинзы, ионно-лучевая литография, высокоразрешающий микрообъектив, алмаз.

**DOI:** 10.31857/S1028096024120013, **EDN:** QXMLSD

### ВВЕДЕНИЕ

Синхротронное излучение активно используется для решения передовых научно-исследовательских задач в различных областях науки и техники. Синхротронные источники нового поколения активно эксплуатируют преломляющую рентгеновскую оптику, которая позволяет эффективно решать задачи управления пучками жесткого рентгеновского излучения [1, 2]. Варьирование материала, формы преломляющей поверхности и количество индивидуальных линз позволяет легко адаптировать оптику для решения задач в энергетическом диапазоне от 2 до 200 кэВ с сохранением универсальности схемы для широкого круга приложений [3]. Одной из главных характеристик составных преломляющих линз (рис. 1) (compound refractive lens) является их разрешающая способность:

$$d_{\text{lim}} = 1.22 \lambda F / A_{\text{eff}}, \quad (1)$$

$$F = \frac{R}{2N\delta} + L/6, \quad (2)$$

где  $\lambda$  — длина волны излучения,  $F$  — фокусное расстояние толстой линзы,  $A_{\text{eff}}$  — эффективная апертура,  $R$  — радиус кривизны параболического профиля линзы,  $N$  — количество двояковогнутых линз,  $\delta$  — декремент показателя преломления ( $n=1 - \delta + i\beta$ ) материала линзы,  $\beta$  — характеристика поглощения рентгеновского излучения,  $L$  — длина составной преломляющей линзы [4]. Эффективная (рабочая) апертура рентгеновских линз определяется поглощением излучения в материале, из которого они изготовлены, поэтому для получения большей светосилы линзы используют материалы с большим коэффициентом  $\delta/\beta$  (рис. 2а). Вопрос подбора оптимальных материалов для высокоразрешающей оптики рассмотрен подробно далее. Общая длина составной линзы может быть выражена через ее физическую апертуру следующим образом:

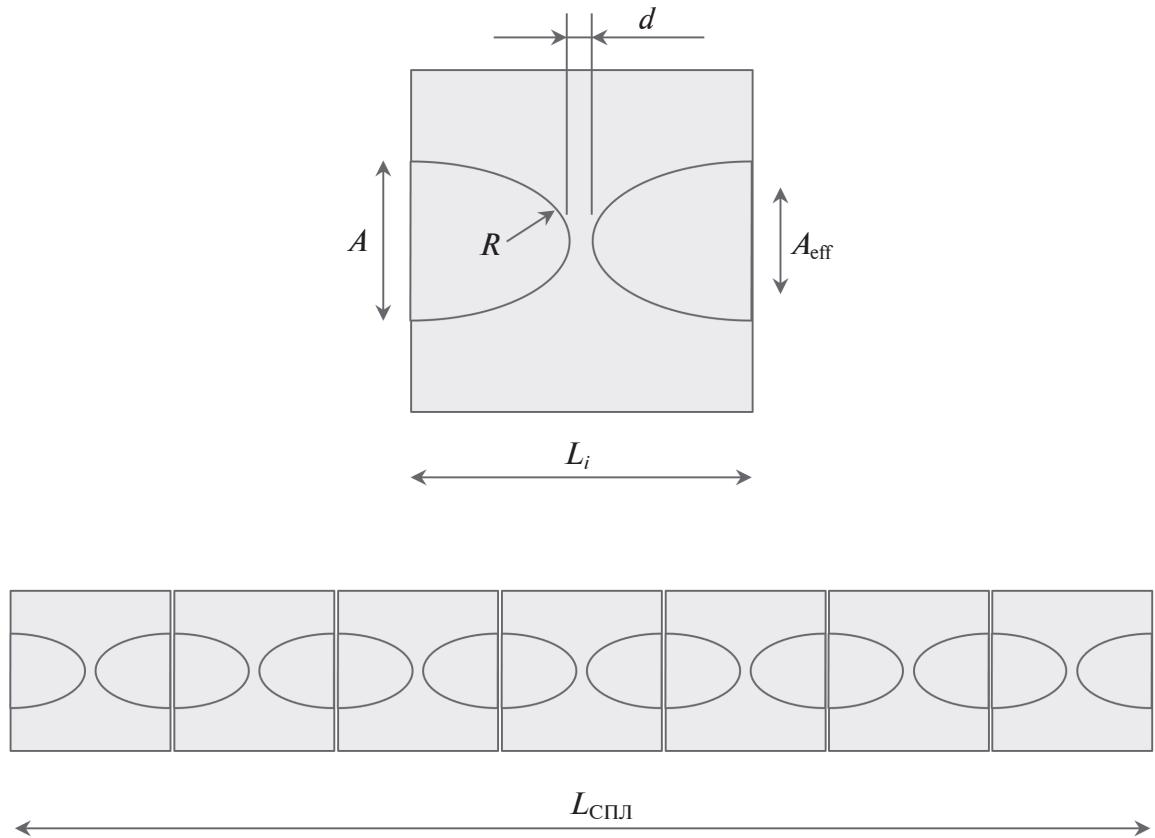


Рис. 1. Схема преломляющей и составной линз.

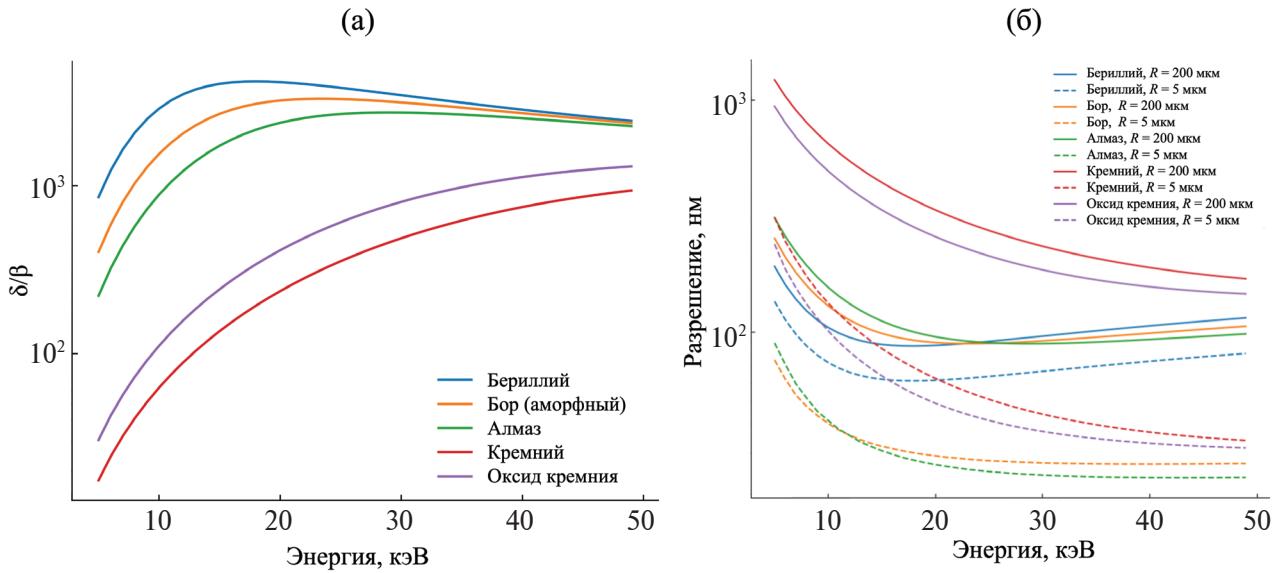


Рис. 2. Сравнение оптических характеристик материалов рентгеновской оптики (а), оптические характеристики составной преломляющей линзы в зависимости от радиуса кривизны параболического профиля (б).

$$L = \left( \frac{A^2}{4R} + d \right) N. \quad (3)$$

Очевидно, что малый радиус кривизны параболического профиля линзы обеспечивает меньшее фокусное расстояние (2), это позволяет получить большую числовую апертуру и разрешение, близкое к дифракционно-ограниченному разрешению. Однако рекордные значения разрешения требуют большого количества линз с малым фокусным расстоянием, что, с одной стороны, ведет к увеличению общей длины составной преломляющей линзы (3). С другой стороны, при увеличении числа линз эффективная апертура неизбежно уменьшается за счет фотопоглощения. Поэтому для получения предельного разрешения резонно оптимизировать размер рабочей апертуры линз  $A$ , делая ее сопоставимой с эффективной апертурой объектива  $A_{\text{eff}}$ . Для приложений нанофокусировки целесообразнее использовать преломляющие линзы с малыми радиусами. Экспериментально было показано, что применение микрооптики является многообещающим для высокоразрешающей рентгеновской микроскопии [5, 6].

На рис. 2б представлены оценки предельной разрешающей способности составной преломляющей линзы для основных материалов в диапазоне энергии 5–50 кэВ. Для оценок были использованы следующие параметры линзы: был выбран рабочий отрезок (расстояние от последнего элемента объектива до исследуемого образца, далее WD) 5 мм, радиус кривизны  $R = 200$  мкм (стандартный) и для микрооптики 5 мкм, рабочая

апертура  $A = 880$  мкм и для микрооптики 30 мкм. Для берилля (представлен как эталон) выбран минимальный радиус кривизны 50 мкм, поскольку большая часть технологий микрообработки металлов не применима в лабораторных условиях из-за высокой токсичности берилля. Поэтому ограничения бериллиевой оптики сегодня определены технологией изготовления металлического пуансона ( $R_{\min} = 50$  мкм), применяемого для формирования параболического углубления в металле. Анализируя полученное предельное разрешение для 12 кэВ для нескольких перспективных материалов, можно заметить, что уменьшение радиуса кривизны от 200 до 5 мкм позволяет повысить разрешение в два–пять раз.

В табл. 1 представлены оценки оптических характеристик перспективных рентгеноаморфных материалов на примере диоксида кремния и бора, выбор которых обусловлен задачей минимизации формирования спектральной структуры и дифракционных потерь в объективе. Дополнительным преимуществом рассматриваемых материалов является их более низкая стоимость и доступность по сравнению с синтетическим алмазом и бериллием. Оценка оптических характеристик составной преломляющей линзы была выполнена для рентгеновских микролинз с радиусом кривизны  $R = 5$  мкм и фиксированным фокусным расстоянием  $F = 1$  см. Компактная микрооптика с малым радиусом кривизны по сравнению с классическими линзами ( $R > 50$  мкм) имеет большую числовую апертуру объектива [2]. Расчет эффективной апертуры был выполнен с исполь-

**Таблица 1.** Предельные оптические характеристики составных преломляющих линз с радиусом кривизны  $R = 5$  мкм

Материалы	Энергия, кэВ	
	12	20
Бор (B) $\rho = 2.6$ г/см <sup>3</sup>	$A_{\text{eff}} = 45$ мкм $d_{\lim} = 28$ нм $N = 85$ шт.	$A_{\text{eff}} = 40$ мкм $d_{\lim} = 28$ нм $N = 290$ шт.
Алмаз (C) $\rho = 3.5$ г/см <sup>3</sup>	$A_{\text{eff}} = 35$ мкм $d_{\lim} = 36$ нм $N = 51$ шт.	$A_{\text{eff}} = 36$ мкм $d_{\lim} = 21$ нм $N = 155$ шт.
Оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) $\rho = 2.2$ г/см <sup>3</sup>	$A_{\text{eff}} = 12.5$ мкм $d_{\lim} = 101$ нм $N = 85$ шт.	$A_{\text{eff}} = 14.3$ мкм $d_{\lim} = 53$ нм $N = 280$ шт.
Кремний (Si) $\rho = 2.3$ г/см <sup>3</sup>	$A_{\text{eff}} = 9.4$ мкм $d_{\lim} = 134$ нм $N = 79$ шт.	$A_{\text{eff}} = 10.9$ мкм $d_{\lim} = 69$ нм $N = 260$ шт.

зованием онлайн-калькулятора [7]. Из представленных оценок видно, что микрообъектив из оксида кремния за счет меньшего среднего атомного номера по сравнению с чистым кремнием позволяет получить разрешение в ~1.3 раза лучше при практически том же количестве линз. Также стоит отметить, что малая эффективная апертура линз из  $\text{SiO}_2$  ~12–15 мкм позволяет изготавливать оптику с меньшей физической апертурой, что сокращает общее время изготовления объектива с нанометровым разрешением. Еще одним перспективным материалом для рентгеновской оптики является аморфный бор [8]: его оптические характеристики в среднем в три раза лучше, чем оксида кремния, за счет большой эффективной апертуры ~40–45 мкм в энергетическом диапазоне 12–20 кэВ.

Видно, что материал с высокой оптической плотностью (алмаз) наиболее эффективен для высокоразрешающих линз и дает выигрыш в разрешающей способности в два–три раза по сравнению с другими материалами. Для достижения разрешения 35 нм требуется 51 алмазная двояковогнутая микролинза при эффективной апертуре микрообъектива ~35 мкм. Следовательно, для преломляющей оптики высокого разрешения с дифракционным пределом в десятки нанометров не требуются объективы с большой физической апертурой, и целесообразно изготовление компактных микрообъективов с малыми радиусами кривизны из материалов с большим коэффициентом  $\delta/\beta$ . Очевидно, что для производства высокоразрешающих линз с микронным радиусом кривизны требуются специальные технологии микро- и нанообработки материалов, позволяющие изготавливать точные параболические вогнутые профили с высоким качеством рабочей поверхности.

## ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ 2D МИКРОЛИНЗ

Существует большое количество технологий микро- и нанообработки материалов, включая оптическую и электронно-лучевую литографию, которые активно используются для изготовленияnanoструктур и микро- и наноустройств, в том числе для рентгенооптических приложений [2, 9]. Однако основная часть технологий отработана только для определенных материалов, поэтому часть существующих методов не применима к широкому спектру материалов при изготовлении сложных трехмерных микро- и nanoструктур, включая элементы рентгеновской оптики для двумерной фокусировки. Очевидно, что для производства микрооптики ( $R < 5$  мкм) требу-

ются технологии, в которых обрабатывающий “зонд” имеет радиус кривизны, не превышающий ~1 мкм. Для коротковолнового рентгеновского излучения, в отличие от видимого диапазона длин волн, требуется более высокое качество рабочей поверхности микролинзы. Для достижения предельного разрешения необходимо не менее 50 двояковогнутых преломляющих линз при  $R = 5$  мкм (табл. 1), а общая фазовая ошибка  $\sigma_z$  составной преломляющей линзы не должна превышать фазовый сдвиг на  $\pi/2$ . Для соответствия более жесткому требованию — критерию Марешала о допустимых aberrациях волнового фронта — необходимо, чтобы верхний предел среднеквадратичного отклонения накопленных ошибок профиля для линз был  $\sigma_z < \lambda/14\delta$ . В случае алмаза для энергии 12 кэВ фазовый сдвиг на  $\pi$  составляет ~10 мкм. Для большинства материалов  $\lambda/14\delta$  будет составлять ~2–4 мкм в энергетическом диапазоне 12–20 кэВ. Соответственно, для 50 алмазных микролинз верхний предел среднеквадратичного отклонения ошибки параболического профиля должен быть менее 20–40 нм в случае двояковогнутых линз. Стоит отметить, что при сборке линз в макрообъектив предъявляют также высокие требования — необходима субмикронная точность их совмещения в ортогональном направлении к оптической оси объектива. Высокая точность сборки микрообъектива обусловлена необходимостью сохранения рабочей апертуры линз и, как следствие, разрешающей способности и эффективности микрообъектива. Требования к точности изготовления рентгеновской микрооптики в три–пять раз превышают требования к оптике видимого света. Поэтому используемые технологии для оптики видимого света не могут быть применимы для составных преломляющих линз в равной степени, как и методы метрологии.

Для получения высокоразрешающей преломляющей микрооптики стоит рассматривать только особо точные и прецизионные технологии микрообработки материалов и современные аддитивные технологии. Среди аддитивных технологий первичным требованиям удовлетворяет технология двухфотонной полимеризации с разрешением ~100 нм. Использование полимерной печати для высокоразрешающей рентгеновской оптики было продемонстрировано в [10, 11]. Все работы объединяют использование полимеров, структура которых под воздействием ионизационного рентгеновского излучения деградирует при значительных дозах [5], что приводит к неконтролируемому изменению формы микролинз и, как следствие, к накоплению aberrаций в макрообъективе. К недостаткам технологии двух-

фотонной полимеризации стоит отнести создание оптически неоднородного структурированного объема линзы в виде воксельей полимера. Такая структура неизбежно проявляется в когерентном рентгеновском излучении в виде спеклов. Среди классических методов микрообработки для задач рентгеновской оптики стоит рассматривать только “острофокусные” методы прецизионной обработки. К таким системам нельзя отнести классические лазерные системы резки, так как средний размер области взаимодействия излучения с материалом, как правило, превышает несколько микрометров, а предельное достижимое качество обработки поверхности определяется временем воздействия излучения и для рентгеновской оптики составляет  $\sigma_{rms} \sim 0.3$  мкм [12]. Альтернативой для изготовления высокоразрешающих рентгеновских микролинз является метод прямого переноса дизайна в материал — метод ионно-лучевой литографии на основе современных систем сфокусированного ионного пучка. Данный метод имеет ряд дополнительных преимуществ по сравнению с другими методами микрообработки — высокое пространственное разрешение современных ионных колонн на базе жидкокристаллического ионного источника  $\sim 2\text{--}5$  нм. Ионное распыление позволяет выполнять обработку таких особо твердых материалов, как алмаз [13]. Благодаря ионно-лучевой литографии появляется возможность создавать и корректировать сложные криволинейные 3D-поверхности с нанометровой точностью: ошибка профиля линзы менее 100 нм, шероховатость поверхности менее 30 нм. Высокое качество рабочей поверхности микролинз, выполненных с помощью ионно-лучевой литографии, обеспечивают благодаря использованию малых токов  $\sim 3\text{--}7$  нА из жидкокристаллического ионного ( $Ga^+$ ) источника. Изготовление микролинз с апертурой 20–30 мкм и радиусом кривизны 3–5 мкм составляло несколько часов, причем основная поправка времени связана с малым радиусом кривизны линзы. Оптимизация процесса травления линз за счет увеличения тока на системах ионно-лучевой литографии приводит к увеличению размера фокального пятна, снижению качества поверхности и невозможности получения линз с  $R < 3$  мкм. В рамках поиска более производительных систем ионного профилирования, а также улучшения качества поверхности и повышения скорости физико-химического травления разными газами были рассмотрены системы плазменных сфокусированных ионных пучков (plasma focused ion beam), позволяющих использовать такие газы, как O, Ar, N, Xe и другие. Однако в случае травления алмаза галлиевые источники не уступают

в скорости травления кислородным [14]. Также стоит отметить, что средний размер фокального пятна в системе плазменного сфокусированного ионного пучка примерно в пять раз больше по сравнению с классическими системами  $Ga^+$ , что будет приводить к меньшей детализации профиля линзы при сохранении скорости травления [15]. Скорость травления  $Y_v$  разных материалов, в том числе и композитных, зависит от характеристик падающего иона, материала мишени и вычисляется по следующей формуле [16]:

$$Y_v = \frac{W Y}{\rho N_A N_m n e}, \quad (4)$$

где  $W$  — молекулярная масса [г/моль],  $Y$  — скорость распыления (sputtering yield) [ат./ион],  $\rho$  — плотность материала [г/см<sup>3</sup>],  $N_A$  — число Авогадро [моль<sup>-1</sup>],  $N_m$  — число атомов в молекуле,  $n$  — заряд падающих ионов,  $e$  — заряд электрона [Кл]. Скорость распыления  $Y$  рассчитывали при помощи моделирования методом Монте-Карло процесса травления с использованием программы The Stopping and Range Ions in Matter (SRIM) [17]. Как правило, скорость травления указывается как отношение объема удаленного материала [мкм<sup>3</sup>] при заряде пучка 1 нКл. Если  $Y_v$  умножить на ток ионного пучка, то размерность скорости распыления можно представить как [мкм<sup>3</sup>/с] либо перевести в [мкм<sup>3</sup>/мин], что более удобно для определения затраченного времени для изготовления линзы. Расчеты скоростей травления проводили для источника ионов  $Ga^+$  с ускоряющим напряжением 30 кВ и током 3 нА, результаты представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что интерес представляют материалы на основе кремния и бора, поскольку по сравнению с алмазом дают выигрыш в скорости травления в 6 и 1.3 раза соответственно.

При изготовлении микролинз методом ионно-лучевой литографии также стоит учитывать необходимость удаления переосажденного слоя, образующегося при получении вогнутого параболического углубления. Стоит отметить, что для таких материалов, как кремний, оксид кремния и бор, удаление переосажденного слоя без изменения профиля линзы является сложной технологической задачей [4]. Микрообработка материалов с большой шириной запрещенной зоны возможна с помощью метода ионно-лучевой литографии при использовании дополнительных токопроводящих масок, покрытий и других методов, применяемых в электронной микроскопии. Токопроводящие покрытия могут быть легко удалены вместе с переосажденным слоем. Можно заключить, что для изготовления высокоразре-

**Таблица 2.** Скорости травления материалов

Материал	Скорость травления	
	мкм <sup>3</sup> /нКл	мкм <sup>3</sup> /мин
Бор (B)	0.08	13.88
Алмаз (C)	0.06	11.04
Оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ )	0.37	66.42
Кремний (Si)	0.26	47.22

шающей микрооптики классические системы ионно-лучевой литографии с  $\text{Ga}^+$  наиболее перспективны и универсальны.

## МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРООПТИКИ

Выбор материалов для преломляющей оптики является сложной проблемой. Это связано с использованием линз на современных дифракционно-ограниченных когерентных источниках, в том числе для решения задач визуализации фазово-контрастных объектов. Известно, что бериллий и алмаз являются наиболее распространенными материалами для изготовления рентгеновских преломляющих линз и окон. Однако зернистые структуры бериллия и CVD-алмаза (CVD — chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы) при освещении когерентным излучением приводят к формированию спеклов и дополнительному диффузному рассеянию в режиме рентгеновской микроскопии и фокусировки излучения [12, 18]. Высококачественный синтетический алмаз, несмотря на успешное применение для задач изготовления термо- и радиационно-нагруженных сплиттеров, окон и линз, формирует глитчи (дифракционные потери интенсивности) [19]. Поэтому для улучшения характеристик рентгеновской оптики требуются материалы, которые в когерентном рентгеновском излучении не будут формировать спеклы, глитчи и будут обладать минимальным рассеянием. Такие материалы можно назвать рентгеноаморфными — в них нарушен дальний порядок и проявляются изотропные оптические свойства на микроуровне. Однако аморфные материалы, как правило, имеют меньшую плотность в сравнении с кристаллическими, что приводит к необходимости компенсации этой разности большим количеством линз в составной преломляющей линзе [2].

Изготовление алмазной микрооптики с радиусом кривизны менее 5 мкм и апертурой 20 мкм

было впервые продемонстрировано на основе двулучевой (сфокусированный ионный пучок—растровый электронный микроскоп) системы с галлиевым источником ионов [13]. Дальнейшее развитие технологии [6] позволило изготовить полулинзу из более перспективного материала — нанополидисперсного алмаза — с радиусом кривизны 4 мкм [20]. Возможность получения микрооптики из аморфных материалов была продемонстрирована на примере борного стекла: апертура линзы  $A$  составила 15 мкм и радиус закругления  $R = 2.7$  мкм. Также была продемонстрирована возможность создания линзы из монокристаллического кремния при  $A = 15$  мкм и  $R = 2.3$  мкм, время травления полулинзы составило 1.5 ч [4]. Все микролинзы изготавливали с использованием сфокусированного ионного пучка  $\text{Ga}^+$  с энергией 30 кВ при токе 3 нА на двухлучевой установке Zeiss Crossbeam 540. Шероховатость оптических поверхностей линз и ошибка формы при данных параметрах колонны составили менее 30 и  $\sim 50$ –100 нм соответственно.

Для технологии изготовления высокоразрешающего микрообъектива методом ионно-лучевой литографии представляет интерес оценка скорости травления линз. Для расчетов использованы лучшие достигнутые параметры:  $A = 30$  мкм,  $R = 3$  мкм,  $d = 2$  мкм. В качестве целевого значения разрешения микрообъектива было выбрано значение  $d_{\text{lim}} = 100$  нм для энергии 12 кэВ. Для оценки разрешающей способности объектива была использована физическая апертура  $A = 30$  мкм для алмаза и бора, так как эффективная апертура превышает 50 мкм, а для  $\text{SiO}_2$  и Si апертура линзы была равна  $A_{\text{eff}}$ . Объем материала составной преломляющей линзы, который нужно удалить методом ионно-лучевой литографии, для  $N$  микролинз можно рассчитать по формуле:

$$V_{\text{СПЛ}} = \pi \frac{A^4}{32R} N. \quad (5)$$

Используя формулу (1) и данные о скорости распыления материалов из табл. 3, оценили пара-

**Таблица 3.** Параметры составных преломляющих линз и оценка времени изготовления

Материал	$d_{\text{lim}}$ , нм	$N$ , шт.	$A_{\text{eff}}$ , мкм	WD, мм	Объем материала, мкм <sup>3</sup>	Время травления, ч
Бор (B)	97	21	71	22	$5.6 \times 10^5$	668
Алмаз (C)	96	13	54	23	$3.4 \times 10^5$	520
Оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ )	97	55	12	7	$3.7 \times 10^4$	9
Кремний (Si)	111	100	6	2	$5.8 \times 10^3$	2

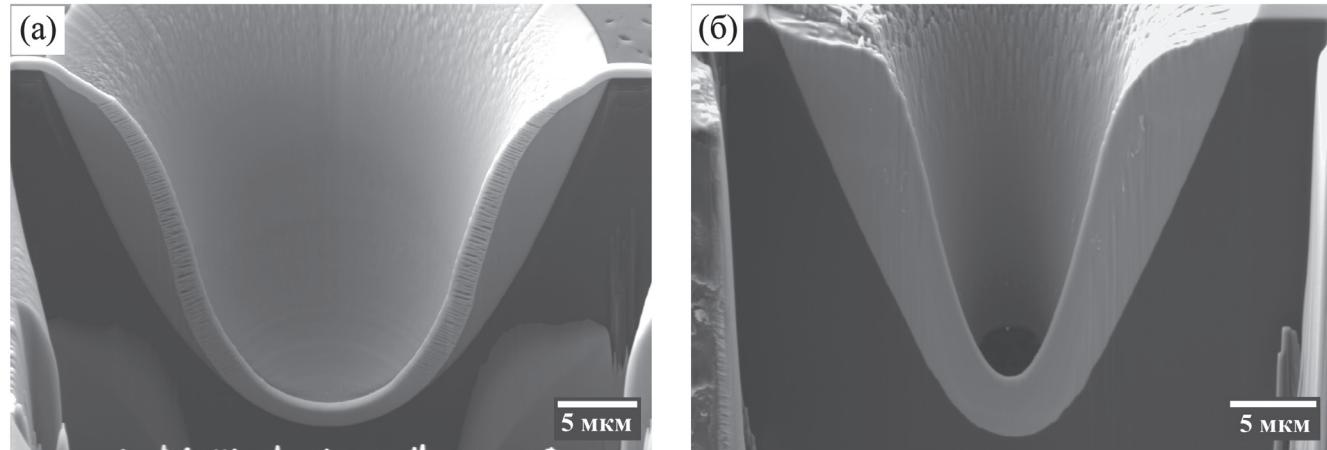
WD — расстояние от последнего элемента объектива до исследуемого образца.

метры составных преломляющих линз из разных материалов, а также время их изготовления.

Принимая во внимание воспроизведимую ошибку профиля изготовления линзы методом ионно-лучевой литографии на уровне  $\sim 50$ – $100$  нм, можно оценить максимальное количество двояковогнутых линз  $\sim 15$ – $50$  шт. (для алмаза 15–30 шт.). Стоит также обратить внимание на то, что сборка микрообъектива с использованием двулучевых систем происходит в ручном режиме с использованием микроманипуляторов, поэтому выбор материала в пользу алмаза и бора оправдан, так как это сокращает количество линз для сборки. Малая эффективная апертура для  $\text{SiO}_2$  и Si и больше количество линз будет приводить к меньшей светосиле

объектива, что ограничивает применение объектива в области энергии менее 20 кэВ.

Для оптимизации производительности ионно-лучевой литографии была применена система газовой химии (gas assisted etching), которая позволяет повысить качество и скорость травления [21]. Экспериментальное исследование было выполнено при изготовлении алмазных полулинз с током пучка 3 нА, в качестве прекурсора была использована вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Полученные линзы с апертурой 35.8 и 27.9 мкм и радиусами 5.9 и 3.3 мкм соответственно показаны на рис. 3. В табл. 4 представлены основные параметры полученных линз.



**Рис. 3.** Изготовление алмазной микролинзы методом ионно-лучевой литографии с применением газовой химии (светлые участки — переосажденный материал), радиус кривизны линзы: а — 5.9; б — 3.3 мкм.

**Таблица 4.** Параметры линз и оценка времени изготовления с применением газовой химии

$R$ , мкм	$A$ , мкм	Глубина ( $H$ ), мкм	Отношение размеров	Время <sub>теор</sub> , ч	Время <sub>эксп</sub> , ч	Время <sub>теор</sub> /Время <sub>эксп</sub>
5.9	35.8	27.3	1.3	20.7	9	2.3
3.3	27.9	29.5	0.9	13.6	6	2.2

**Таблица 5.** Параметры алмазного микрообъектива и оценка времени изготовления

$A$ , мкм	$A_{\text{eff}}$ , мкм	$N$ , шт.	$d_{\text{lim}}$ , нм	$F$ , мм	Время, ч
10	32	38	99	7.9	19
15	39	25	100	11.9	63
20	45	19	99	15.7	150
25	50	15	100	20.0	289
30	54	13	96	23.0	520
35	59	11	98	27.1	815

Применение газовой химии для изготовления алмазной микрооптики позволяет сократить время в 2.2 раза. Однако стоит отметить, что штатная система газовой химии не позволяет поддерживать стабильное рабочее давление на протяжении всего времени травления линз на уровне  $\sim 2 \times 10^{-5}$  мбар. По окончании травления каждой линзы давление в рабочей камере составляло  $\sim 5 \times 10^{-6}$  мбар, и восстановление рабочего давления происходило только через несколько часов и носило непостоянный характер. Это приводит к нестабильной скорости травления линзы на разных этапах, что достаточно сложно учесть при создании набора линз с минимальными отклонениями от идеального параболического профиля.

Снижать временные затраты нужно за счет уменьшения физической апертуры линзы, так как она определяет общий объем и время травления. В табл. 5 представлены оценки количества микролинз и временные оценки их изготовления для решения задачи получения микрообъектива с дифракционным разрешением 100 нм. В качестве разумного предела стоит принять ограничение по количеству линз до 30 шт., как было отмечено выше. Соответственно, более оптимальным по временными затратам будет травление микролинз с апертурой 20–25 мкм в количестве  $\sim 20$  шт.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход на новое поколение микрооптики представляет перспективу для современных дифракционно-ограниченных синхротронных источников, особенно в контексте приложений высокоразрешающей когерентной рентгеновской визуализации и микроскопии. В работе рассмотрены современные технологии, применимые

для изготовления высокоразрешающих рентгеновских микрообъективов с разрешением около 30–100 нм.

Из рассмотренных методов изготовления микрооптики особо выделяется метод ионно-лучевой литографии, реализованный на современных двулучевых системах. Он позволяет не только проводить микрообработку материалов любой твердости, но и обеспечивать контроль качества и формы профиля линз с нанометровой точностью. С использованием систем микроманипуляторов появляется возможность собирать микрообъективы с необходимой точностью на двулучевых установках. Метод ионно-лучевой литографии на базе колонны  $\text{Ga}^+$  в сочетании с системой газовой химии позволяет изготовить набор алмазных микролинз с предельным разрешением около 100 нм за 100–300 ч.

В работе также рассмотрены и обсуждены возможности использования аморфных материалов для рентгеновской микрооптики на примере бора и оксида кремния. Эти материалы позволяют решить проблемы формирования спеклов и дифракционных потерь. Для повышения оптических свойств и скорости травления методом ионно-лучевой литографии наибольший интерес представляет аморфный бор. Однако для макрообъектива с разрешающей способностью 100 нм требуется в 1.6 раза больше линз, что приводит к увеличению времени изготовления в 1.3 раза из-за более высокого коэффициента распыления бора. Скорость травления бора равна скорости травления алмаза. Следует отметить, что нерешенной проблемой для аморфных материалов остается удаление переосажденного слоя.

Отличной альтернативой для рентгеновской высокоразрешающей микрооптики являются нанополидисперсный и монокристаллический

алмаз. Эти материалы обладают высокой оптической плотностью и легко обрабатываются методом ионно-лучевой литографии, что позволяет получать линзы с максимальной ошибкой профиля около 50–100 нм [20]. Алмазная микрооптика обещает быть перспективной, поскольку ее дифракционный предел разрешения составляет менее 50 нм. Компактные размеры микролинз позволяют создавать ультракомпактные высокоразрешающие оптические схемы, в которых образец и объектив могут быть расположены на одной подложке.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00422, <https://rscf.ru/project/23-22-00422/>). Экспериментальная работа по созданию микролинз выполнена на двулучевой системе Zeiss CrossBeam 540, которая входит в состав уникальной научной установки “Научно-образовательный многофункциональный комплекс подготовки и проведения синхротронных исследований” (SynchrotronLike).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Snigirev A., Snigireva I., Lengeler B., Kohn V. // Nature. 1996. V. 384. № 6604. P. 49.  
<https://doi.org/10.1038/384049a0>
2. Roth T., Alianelli L., Lengeler D., Snigirev A., Seiboth F. // MRS Bull. 2017. V. 42. № 6. P. 430.  
<https://doi.org/10.1557/mrs.2017.117>
3. Snigirev A., Snigireva I. // Comptes Rendus Physique. 2008. V. 9. № 5–6. P. 507.  
<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2008.02.003>
4. Medvedskaya P., Lyatun I., Golubenko K., Yunkin V., Snigireva I., Snigirev A. // Proc. SPIE. EUV and X-ray Optics, Sources, Instrumentation. 2021. V. 117760I. P. 84.  
<https://doi.org/10.1117/12.2589310>
5. Barannikov A., Polikarpov M., Ershov P., Bessonov V., Abrashitova K., Snigireva I., Yunkin V., Bourenkov G., Schneider T., Fedyanin A.A., Snigirev A. // J. Synchr. Radiat. 2019. V. 26. № 3. P. 714–719.  
<https://doi.org/10.1107/S1600577519001656>
6. Medvedskaya P., Lyatun I., Shevyrtalov S., Korotkov A., Polikarpov M., Snigireva I., Yunkin V., Snigirev A. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2299. P. 060011.  
<https://doi.org/10.1063/5.0030736>
7. X-Ray Optics Calculator IMT RAS. Chernogolovka, 2010. [http://nano.iptm.ru/xcalc/xcalc\\_mysql/crl\\_par.php](http://nano.iptm.ru/xcalc/xcalc_mysql/crl_par.php). Cited 07 December 2023
8. Kobayashi V. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 4392.  
<https://doi.org/10.1007/BF00551937>
9. Snigireva I., Polikarpov M., Snigirev A. // Synchr. Radiat. News. 2021. V. 34. № 6. P. 12.  
<https://doi.org/10.1080/08940886.2021.2022387>
10. Sanli U.T., Rodgers G., Zdora M.-C., Qi P., Garrevoet J., Falch K. V., Müller B., David C., Vila-Comamala J. // Light: Sci. Applications. 2023. V. 12. № 1. P. 107.  
<https://doi.org/10.1038/s41377-023-01157-8>
11. Petrov A., Bessonov V., Abrashitova K., Kokareva N., Safronov K., Barannikov A., Ershov P., Klimova N., Lyatun I., Yunkin V., Polikarpov M., Snigireva I., Fedyanin A., Snigirev A. // Opt. Express. 2017. V. 25. № 13. P. 14173.  
<https://doi.org/10.1364/OE.25.014173>
12. Polikarpov M., Kononenko T., Ralchenko V., Ashkinazi E., Konov V., Ershov P., Kuznetsov S., Yunkin V., Snigireva I., Polikarpov V., Snigirev A. // Proc. SPIE. Advances in X-Ray/EUV Optics and Components XI. 2016. P. 99630Q.  
<https://doi.org/10.1117/12.2238029>
13. Medvedskaya P., Lyatun I., Shevyrtalov S., Polikarpov M., Snigireva I., Yunkin V., Snigirev A. // Opt. Express. 2020. V. 28. № 4. P. 4773.  
<https://doi.org/10.1364/OE.384647>
14. Brogden V., Johnson C., Rue C., Graham J., Langworthy K., Golledge J., McMorran B. // Adv. Mater. Sci. Engin. 2021. V. 2021. P. 8842777.  
<https://doi.org/10.1155/2021/8842777>
15. Burnett T., Kelley R., Winiarski B., Contreras L., Daly M., Gholinia A., Burke M.G., Withers P.J. // Ultramicroscopy. 2016. V. 161. P. 119.  
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.11.001>
16. Fu J., Joshi S. B., Catchmark J.M. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2008. V. 26. № 3. P. 422.  
<https://doi.org/10.1116/1.2902962>
17. Ziegler J.F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 219. P. 1027.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.208>
18. Lyatun I., Ershov P., Snigireva I., Snigirev A. // J. Synchr. Radiat. 2020. V. 27. № 1. P. 44.  
<https://doi.org/10.1107/S1600577519015625>
19. Polikarpov M., Emerich H., Klimova N., Snigireva I., Savin V., Snigirev A. // Phys. Stat. Sol. B. 2018. V. 255. № 1. P. 1700229.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.201700229>
20. Snigireva I., Irifune T., Shinmei T., Medvedskaya P., Shevyrtalov S., Bourenkov G., Polikarpov M., Rashchenko S., Snigirev A., Lyatun I. // Proc. SPIE. Advances in X-Ray/EUV Optics and Components XVI. 2021. V. 11837. P. 8.  
<https://doi.org/10.1117/12.2594675>
21. Adams D.P., Vasile M.J., Mayer T.M., Hodges V.C. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. V. 21. № 6. P. 2334.  
<https://doi.org/10.1116/1.1619421>

## HIGH-RESOLUTION X-RAY MICRO-OPTICS: TECHNOLOGIES AND MATERIALS

I. Lyatun<sup>1,\*</sup>, P. Medvedskaya<sup>1</sup>, A. Korotkov<sup>1</sup>, S. Shevyrtalov<sup>1</sup>, S. Lyatun<sup>1</sup>, A. Snigirev<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>International Research Center “Coherent X-ray Optics for Megascience Facilities”,  
Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia*

\*e-mail: ivanlyatun@gmail.com

The prospects for using high-resolution X-ray micro-lenses for coherent visualization tasks are discussed. Modern technologies and methods of micro-processing for the manufacture of 2D microlenses are considered using laser systems, ion-beam lithography and additive technologies as an example. The efficiency of various materials for X-ray micro-optics applications is evaluated and the time spent on manufacturing 100 nm resolution micro objectives using ion-beam lithography system is optimized.

**Keywords:** X-ray refractive micro-optics, parabolic micro-lenses, ion-beam lithography, high-resolution imaging, diamond.

УДК 535.24, 548.5

# МУЛЬТИСПЕКТРАЛЬНЫЙ УЗКОПОЛОСНЫЙ ИСТОЧНИК ТЕРАГЕРЦЕВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА RbAP И ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО ФИЛЬТРА ИЗ МЕТАМАТЕРИАЛА

© 2024 г. А. С. Синько<sup>a, b, \*</sup>, Н. Н. Козлова<sup>b</sup>, В. Л. Маноменова<sup>b</sup>, Е. Б. Руднева<sup>b</sup>,  
А. Э. Волошин<sup>b, c, d</sup>, Н. Е. Новикова<sup>b</sup>, Ф. А. Кожевников<sup>a</sup>, М. Р. Конникова<sup>a, b</sup>, А. П. Шкуринов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 19991 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

<sup>c</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: as.sinjko@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 12.07.2024 г.

После доработки 15.09.2024 г.

Принята к публикации 15.09.2024 г.

В работе исследуется новый тип источника терагерцевого излучения на базе молекулярного кристалла гидрофталата рубидия (RbAP) и перестраиваемого метаматериала, выполняющего функцию фильтра. Высокая добротность колебательного отклика решетки кристалла RbAP в терагерцевом диапазоне частот позволяет осуществлять генерацию узкополосного терагерцевого излучения одновременно на нескольких частотах с высокой спектральной яркостью и пиковой мощностью. Возбуждение кристалла осуществляется одиночными фемтосекундными лазерными импульсами. Переключение между отдельными сгенерированными спектральными линиями реализуется с помощью планарного метаматериала, линии поглощения которого зависят от поляризации падающего на него излучения. Разработанный источник позволяет осуществлять динамическую перестройку спектральной линии излучения, что делает его более универсальным и эффективным по сравнению с традиционными узкополосными источниками, такими как, например, квантовые каскадные лазеры.

**Ключевые слова:** терагерцевое излучение, молекулярный кристалл, планарный метаматериал, терагерцевая спектроскопия, нелинейно-оптическая генерация.

DOI: 10.31857/S1028096024120028, EDN: QXJBKE

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день терагерцевое излучение уже имеет огромное количество приложений, из которых можно выделить спектроскопию сре-ды, вращательный и колебательный резонансный отклик, которой попадает в терагерцевый диапазон частот [1], 2D- и 3D-визуализацию материалов [2, 3], неинвазивную медицинскую диагностику [4].

В последние годы узкополосные терагерцевые источники становятся востребованными в различных областях фотоники, таких как: создание

компактных лазеров на свободных электронах, где использование терагерцевого диапазона частот открывает путь к более высокой напряженности поля для ускорения и торможения электронов со значительным превышением порога повреждения в зависимости от центральной частоты и длительности импульса [5]; разработка узкополосных источников для повышения эффективности частотно-селективной терагерцевой резонансной нелинейной спектроскопии [6].

Для получения узкополосного излучения в нелинейно-оптических кристаллах применяются методы квазифазового согласования (например,

периодически поляризованный ниобат лития). Особенностью таких методов является большая чувствительность к качеству создаваемой структуры. Альтернативой является использование монокристаллических нелинейных сред в схемах с генерацией терагерцевого излучения на разностной частоте, для которых существенной сложностью выступает выбор источников возбуждающего излучения с высокими требованиями к стабильности центральной частоты и к ширине линии. Другими источниками узкополосного терагерцевого излучения являются квантово-какадные лазеры и лазеры на свободных электронах, а также газовые лазеры. Расширение ряда доступных узкополосных перестраиваемых источников терагерцевого излучения является важной прикладной задачей.

Среди всех твердотельных кристаллических материалов наибольшими значениями нелинейно-оптических коэффициентов обладают молекулярные кристаллы. Кристаллы солей фталевой кислоты  $C_6H_4COOH \cdot COOM$  ( $M = K, Rb, Na, Cs, Tl, NH_4$ ) (MAP) достаточно давно и успешно используются в качестве электрооптических модуляторов [7–9], анализаторов [10], а также эффективных монохроматоров мягкого рентгеновского излучения [11, 12]. Наибольшее распространение получили кристаллы гидрофталата калия (КАР). Данные кристаллы, а также и другие кристаллы этого семейства (гидрофталаты рубидия, таллия, цезия и так далее) исследовались разными группами в разное время: были изучены их параметры комбинационного рассеяния [13, 14], нелинейно-оптические [15, 16], акустооптические [17] и пьезоэлектрические [8, 9] свойства. Однако на сегодняшний день кристаллы кислых солей фталевой кислоты практически не изучены в терагерцевом диапазоне частот. Ранее в работах [18, 19], посвященных исследованию молекулярного кристалла GUHP, мы показали возможность создания на основе такого кристалла когерентного добротного источника узкополосного терагерцевого излучения, для которого в роли накачки выступают одиночные сверхкороткие импульсы лазерного излучения. В качестве важного критерия возможности узкополосной генерации терагерцевого излучения в кристалле было предложено наличие колебательных фононных мод, обладающих высокой добротностью, что необходимо для преобладания процессов генерации над процессами диссипации, а также их одновременная ИК- и КР-активность, что предопределяет отсутствие центра симметрии в структуре кристалла. Экспериментально было получено [18, 19], что в источнике, удовлетво-

ряющем выбранным критериям, удается создать терагерцевое излучение с энергией в импульсе, превышающей энергию излучения стандартного терагерцевого квантово-каскадного лазера [20, 21] при сопоставимой ширине спектральной линии. Таким образом, нецентросимметричные молекулярные кристаллы априори являются потенциальными источниками терагерцевого излучения. Под выбранные критерии прекрасно подходят многие кристаллы гидрофталатов щелочных металлов. Например, в кристаллах КАР были обнаружены добротные колебательные моды на частотах в ТГц-диапазоне [13], а также продемонстрированы нелинейные эффекты третьего порядка [14]. Возможность генерации терагерцевого излучения в гидрофталатах щелочных металлов впервые была продемонстрирована на примере кристалла NaAP [22], однако никаких особенностей, связанных с фононным откликом в данном спектральном диапазоне, обнаружено не было. Начиная цикл работ по изучению кристаллов гидрофталатов щелочных металлов, в качестве первого объекта исследования мы выбрали кристалл гидрофталата рубидия  $C_6H_4COOH \cdot COORb$  (RbAP).

Кристаллы группы MAP являются полуорганическими молекулярными кристаллами, состоящими из органического аниона ортофталевой кислоты и катиона щелочного металла, что делает это семейство кристаллов в некоторой степени родственным кристаллу GUHP. В то же время кристаллы MAP принадлежат ромбической сингонии и в зависимости от сорта катиона  $M^+$  относятся к разным пространственным группам симметрии: точечная группа симметрии гидрофталатов калия и рубидия —  $mm2$  (пр. гр.  $P2_{1}ca$ ), а гидрофталатов цезия и аммония —  $mmm$  (пр. гр.  $Pbca$ ). Правила отбора для тензоров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, связанные с симметрией колебаний решетки и симметрией самой среды, позволяют однозначно связать свойства центросимметричности и ИК-/КР-активности колебаний решетки. Центросимметричные кристаллические системы обладают колебательными модами, которые не могут быть одновременно ИК- и КР-активными. В то же время нецентросимметричные системы могут обладать колебательными модами с одновременной ИК- и КР-активностью [23, 24]. Таким образом, нецентросимметричный молекулярный кристалл с высокой добротностью фононных резонансов не просто среда, обладающая квадратичной нелинейной восприимчивостью, но и потенциальный источник узкополосного терагерцевого излучения, работа которого обуславливается колебательной динамикой решетки.

Дизайн структуры молекулярного кристалла является комплексной проблемой. Точное прогнозирование одночастотного режима узкополосной генерации в таких кристаллах, соответственно, является отдельной задачей.

Одним из перспективных вариантов выделения нужной частоты терагерцевой волны может быть использование планарных метаструктур в качестве фильтрующих элементов (назовем их метафильтрами). Действительно, если в случае, например, кристалла GUHP [18, 19] в каждом выделенном направлении источник проявляет только одну колебательную моду в диапазоне 0.2–2 ТГц, то это совсем не гарантирует, что и для других узкополосных молекулярно-кристаллических источников с фемтосекундной лазерной накачкой ожидается одночастотный режим генерации. Мы это увидим на примере объекта настоящего исследования — кристалла RbAP. В таком случае создание и использование метаструктур для подавления отдельных линий генерации и пропускания требуемых линий является оптимальным решением. Научные направления, связанные с созданием искусственных оптических структур, используемых в терагерцевом диапазоне, активно развиваются в последние годы [25–28]. Важным преимуществом такого метафильтра будет возможность его спектральной перестройки, которая может происходить за счет чувствительности метафильтра к поляризации терагерцевого импульса [29], внешней лазерной или электрической накачки и последующей инжекции свободных носителей заряда в область зазора метаструктуры, а также за счет фазового перехода диэлектрических пленок, выступающих в качестве подложки для метаструктуры [30, 31].

В этой работе впервые демонстрируется возможность генерации узкополосного терагерцевого излучения в молекулярном кристалле RbAP, возбуждаемого сверхкороткими одночными лазерными импульсами. Предлагается новый тип узкополосного источника, в котором впервые используется пассивный перестраиваемый метафильтр для выделения сгенерированных в RbAP спектральных линий излучения. Спектр пропускания планарного метафильтра зависит от поляризации падающей волны. Использование перестраиваемого метафильтра в сочетании с мультиспектральными узкополосными источниками на базе молекулярных кристаллов открывает путь к разработке нового класса перестраиваемых узкополосных источников терагерцевого излучения.

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

### *Рост кристаллов*

Для выращивания кристаллов гидрофталата рубидия использовали соль  $C_6H_4COOH \cdot COORb$  марки ОСЧ и трижды дистиллированную воду. Кристаллы выращивали методом снижения температуры на неподвижных платформах в стандартных ростовых установках объемом 1.5 л. Кристаллизационные растворы предварительно перегревали и фильтровали через фильтр с диаметром пор 10 мкм для очистки от механических примесей. Контроль и поддержание температуры осуществляли с помощью ПИД-регулятора с точностью  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ .

### *Методы исследования оптических и терагерцевых свойств кристаллов*

Для исследования спектральных характеристик пропускания выращенных кристаллов в УФ-видимом-БИК диапазоне используется автоматический спектрофотометр Shimadzu UV-Vis-NIR UV-3600, позволяющий регистрировать спектры пропускания образцов в диапазоне длин волн 185–3300 нм.

В экспериментах по исследованию спектральных свойств пропускания в терагерцевом диапазоне частот кристаллов гидрофталатов щелочных металлов также использовался терагерцевый спектрометр TeraSmart (© MenloSystems) с антennами © Fraunhofer IIS в качестве приемников и источников. Отличительной особенностью данного спектрометра является использование полупроводниковых антенн с волоконной лазерной накачкой. По техническому паспорту спектральный диапазон данной установки составляет более 6 ТГц, динамический диапазон более 100 дБ, частотное разрешение менее 1.2 ГГц. Из-за особенностей оптического отклика полупроводниковой подложки антенн на частоте ~4 ТГц присутствует провал в спектре терагерцевого импульса, из-за чего реальный спектральный диапазон было принято считать в пределах 0.2–3.6 ТГц.

Объект исследования помещают в цельнометаллическую медную оправу. Оправа крепится на холодный палец криостата замкнутого цикла, способного охладить исследуемые образцы до криогенных температур ниже 10 К. Криостат состоит из холодной головы RDK-408D2 (© SHI Cryogenics Group), никелированного отражательного экрана, внешнего колпака и имеет две ступени охлаждения. В экране и колпаке имеются отверстия-окна.

Для контроля температуры образца к оправе и медному постаменту прикрепляются крем-

ниевые диодные датчики температуры (© Lake Shore Cryotronics). На оправу помещается откалиброванный датчик модели DT-670-CU, а на постамент — модели DT-670-SD, отличающиеся формой и способом крепления. Заявленный диапазон измеряемых температур для обеих моделей составляет 1.4–500 К, а точность — 22 мК в заданном диапазоне температур. Для достижения лучшего теплового контакта между головой, постаментом и оправой устанавливается индивидуальная прокладка. Внутри медного постамента помещен резистивный нагреватель, управляемый системным блоком, считывающим показания температурных датчиков. Температура образца устанавливается с помощью резистивного нагревателя с ПИД-регулятором с точностью 0.2 К при фиксированной мощности охладителя.

Для уменьшения поглощения терагерцевого излучения водянымиарами путь терагерцевого луча проложен в камере, заполненной газообразным азотом или сухим воздухом.

Для изучения свойств генерируемого в исследуемых образцах терагерцевого излучения используется терагерцевый эмиссионный спектрометр, работающий на тех же принципах, что и ТГц-спектрометр с временным разрешением (THz-TDS) [32], где источником излучения выступает сам объект исследования (принципиальная схема может быть найдена во вспомогательных материалах [18]). Фемтосекундный оптический регенеративный титан-сапфировый усилитель SpitfirePro (© Spectra Physics) используется в качестве источника лазерных импульсов с центральной длиной волны 803 нм, длительностью импульсов 120 фс и частотой повторения 1 кГц. Поляризация возбуждающего излучения контролируется при помощи комбинации призмы Глана—Тейлора и пластинки  $\lambda/2$ . Поляризация терагерцевого излучения — при помощи сетчатого полиэтиленового терагерцевого поляризатора. Образцы кристаллов также помещаются в гелиевый криостат замкнутого цикла, позволяющий контролировать их температуру. В качестве детектора терагерцевых импульсов используется электрооптический кристалл (110) ZnTe толщиной 1 мм, позволяющий детектировать терагерцевое излучение в диапазоне от 0.1 до 2.5 ТГц, более высокие частоты остаются недоступными ввиду невыполнения условия фазового синхронизма.

Альтернативным методом детектирования терагерцевого излучения с целью определения его мощностных характеристик является использование в качестве приемника терагерцевых импульсов акустооптической ячейки Голея, ко-

торая чувствительна к излучению в терагерцевом и ИК-диапазоне.

### *Создание метаструктур*

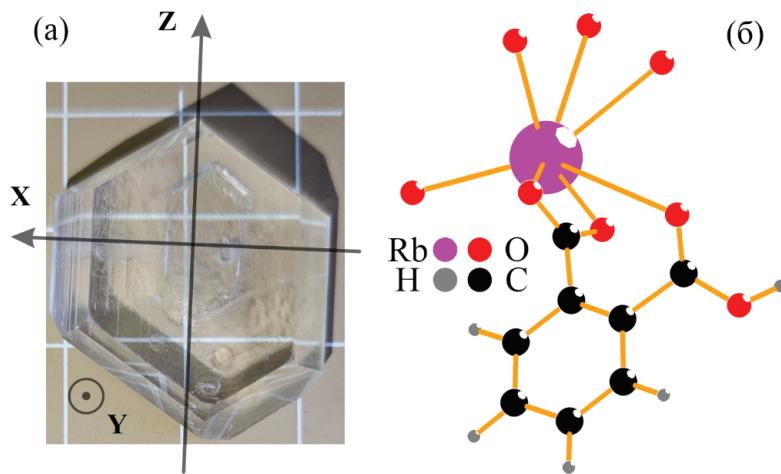
На кремниевую подложку методом центрифугирования наносили фоторезист s1805 с толщиной слоя 950 нм. Сушка образца проводилась при температуре 110°C в течение 3 мин. Топологию структуры создавали методом безмасковой лазерной литографии. На пластине со сформированной маской фоторезиста формировали слой алюминия толщиной 150 нм методом электронно-лучевого испарения (BAK 501 EVATEC). Часть слоя алюминия снимали в ацетоне при температуре 70°C в течение 20 мин в ультразвуковой ванне.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Рост и структура кристалла*

Кристаллы гидрофталатов рубидия  $C_6H_4COOH \cdot COORb$  и калия  $C_6H_4COOH \cdot COOK$  являются изотипными [9, 33], поэтому обладают рядом схожих свойств, обусловленных аналогичной кристаллической структурой. Кристалл RbAP относится к полярному нецентросимметричному классу *mm2* ромбической сингонии. Для привязки кристаллофизической системы координат была выбрана пространственная группа симметрии *Pca2<sub>1</sub>* (№ 29), ранее установленная в [34, 35], что отличается от некоторых работ, в которых ранее выбирались нестандартные представления пр. гр. *P2<sub>1</sub>ab* [33, 36] и *P2<sub>1</sub>ca* [37]. Габитус выращенного кристалла RbAP аналогичен габитусу кристалла KAP. Он представлена на рис. 1а, где также указаны направления осей кристаллофизической системы координат выбранной пространственной группы. Кристалл уплощен в направлении [010]. За кристаллофизическую ось *Z* принимается направление [001], которое является полярным [9], как и для KAP [8]. Нормаль к совершенной плоскости спайности (010) принимается в кристаллах RbAP за ось *Y*.

Структура кристаллов гидрофталата рубидия хорошо известна. Структурные единицы — щелочные катионы  $Rb^+$  и анионы орто-фталевой кислоты (рис. 1б). Особенность структуры — гофрированные слои катионов в плоскости *ac*. Гофрирование возникает вследствие связывания катионов в слое винтовой осью 2<sub>j</sub>. Ионная связь  $Rb-O$  (длины связей 2.78–3.26 Å) обеспечивает высокую подвижность ионов  $Rb$  в структуре. В структуре есть две плоскости спайности. Плоскость (100) является плоскостью несовершенной спайности. Она проявляется при



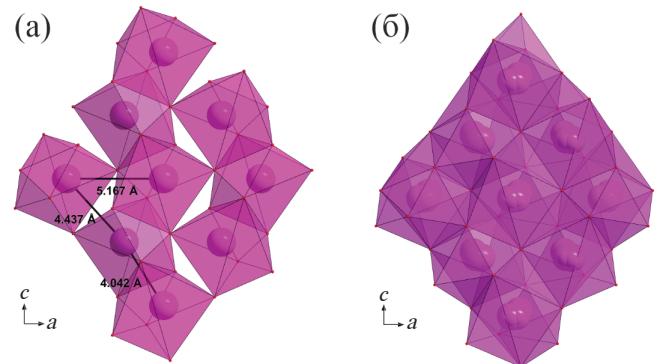
**Рис. 1.** Габитус кристалла RbAP и кристаллофизическая система координат  $XYZ$ , соответствующая кристаллографической системе координат  $abc$  (а). Независимая область элементарной ячейки RbAP и четыре ближайших атома кислорода из окружения атома Rb (б).

высоких температурах [38] и больших деформациях [39] в отличие от плоскости совершенной спайности (010), которая проходит между слоями орто-фталевой кислоты, связанными силами Ван-дер-Ваальса. Плоскость (100) проходит между углеродными кольцами слоя молекул кислоты и пересекает связи Rb—O и водородные связи. Для разрушения этой плоскости помимо ван-дер-ваальсовых связей, характеризующихся низкой энергией, следует разорвать водородные и ионные связи, энергия которых значительно выше. В недавнем исследовании монокристаллов гидрофталата рубидия при 295 и 85 К [40] установлено, что атомы рубидия разупорядочены относительно своих основных кристаллографических позиций. При комнатной температуре ( $a = 10.0546(1)$ ,  $b = 13.0564(2)$ ,  $c = 6.5592(1)$  Å,  $V = 861.07(2)$  Å<sup>3</sup>) тепловые смещения атомов настолько велики, что невозможно локализовать дополнительные позиции атомов Rb на разностных картах Фурье электронной плотности. В результате рентгеноструктурного исследования при 85 К ( $a = 10.0165(1)$ ,  $b = 12.9722(1)$ ,  $c = 6.4899(1)$  Å,  $V = 843.26(1)$  Å<sup>3</sup>) установлено, что 96% атомов Rb заселяют базовые кристаллографические позиции, а 4% распределены по пяти дополнительным позициям, находящимся на расстояниях  $\sim 0.4$ – $0.5$  Å от основных позиций. Расщепление позиций “увеличивает” подвижность ионов Rb в структуре. В нерасщепленной модели при комнатной температуре полиэдры в направлении оси  $a$  соединяются вершинами, а вдоль полярной оси  $c$  – гранями (минимальное расстояние Rb–Rb 4.042 Å) (рис. 2а). В полученной при 85 К расщепленной

модели (рис. 2б) все полиэдры соединяются гранями, расстояния между катионами рубидия сокращаются – минимальное расстояние 3.78 Å. Такая конфигурация атомов облегчает их перескоки в плоскости  $ac$  в пределах гофрированного слоя.

В кристалле присутствует небольшое количество вакансий как в позициях атомов рубидия, так и кислорода. Однако в силу низкой заселенности дополнительных позиций атомов рубидия и малых величин пиков остаточной электронной плотности вблизи позиций атомов кислорода не удается точно определить концентрацию вакансий методом рентгеноструктурного анализа.

Следует также отметить, что структурная модель может быть уточнена в рамках ангармонического приближения параметров атом-



**Рис. 2.** Решетка атомов рубидия в проекции на плоскость  $ac$  при (а) 295 и (б) 85 К [40].

ных смещений. Математически она дает тот же результат, что и модель расщепления атомных позиций, но менее привлекательна, поскольку на разностных картах Фурье сохраняются пики остаточной электронной плотности, которые невозможно интерпретировать. Вследствие разупорядочения расположения ионов Rb в структуре RbAP частота и амплитуда тепловых смещений (тепловых колебаний) атомов в основной и расщепленной позициях могут различаться, что может привести к различному резонансному возбуждению этих групп атомов под действием излучения.

#### Оптические свойства пропускания кристаллов

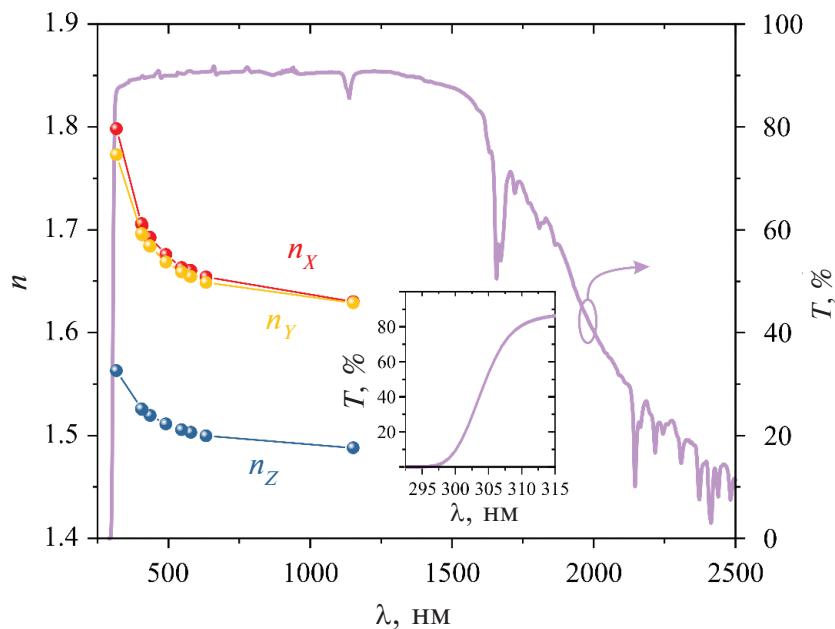
Пропускание *b*-среза образца кристалла RbAP в видимом и БИК-диапазонах длин волн исследовалось в неполяризованном свете. Полученный спектр пропускания в диапазоне 280–2500 нм изображен на рис. 3. Кристалл RbAP обладает линиями поглощения на длинах волн ~1135 и 1665 нм. Данные особенности коррелируют с аналогичными, наблюдаемыми ранее для кристалла KAP [8,14]. Длина волны края полосы поглощения составляет 299 нм. Ширина запрещенной зоны Таука для прямого перехода определена на уровне 4.16 эВ.

#### Терагерцевые свойства пропускания

Для получения данных о пропускании в терагерцевом диапазоне частот применяли метод TDS. Для обработки использовался программный пакет Teraalyzer (© MenloSystems), в результате были получены спектры поглощения и преломления для выделенных направлений *Z* и *X* кристалла RbAP. Исследования проводились при температурах образца в диапазоне 7.2–293 К.

В связи с большим поглощением в области фоновых резонансов в кристалле RbAP в качестве образцов при 293 К использовался набор тонких пластин (010) толщиной 30–65 мкм. Поглощение для выделенного направления *Z* при температуре 293 К характеризуется тремя пиками в диапазоне частот 0.2–2.6 ТГц (рис. 4б).

Для исследования температурной динамики использовался образец толщиной 625 мкм при 293 К. При охлаждении кристалла первый и третий пики раздваиваются (рис. 4а). В спектре поглощения при разных температурах наблюдается асимметрия пиков. Так, например, при 293 К наилучшая аппроксимация экспериментальных данных (табл. 1) достигается при использовании для моделирования первого и второго пиков функции Брейта–Вигнера–Фано (БВФ):



**Рис. 3.** Коэффициент пропускания  $T$  кристалла RbAP в УФ, видимом и БИК-диапазонах длин волн в неполяризованном свете (толщина образца составляла 826 мкм) (вставка изображает спектр пропускания в диапазоне длин волн от 297.5 до 315 нм) и коэффициенты преломления  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  для трех выделенных направлений [9].

$$\alpha = H \frac{\left(1 + \frac{v - v_c}{q\gamma / 2}\right)^2}{1 + \left(\frac{v - v_c}{\gamma / 2}\right)^2},$$

где  $v_c$  — центральная частота резонанса,  $q$  — параметр асимметрии и  $\gamma$  — постоянная затухания.

Асимметрия пиков (резонанс Фано [41]) в спектрах поглощения, рассеяния и комбинационного рассеяния может проявляться за счет множества факторов и эффектов. В общем случае так называемый эффект Фано обусловлен интерференцией дискретных состояний системы, например, колебательных уровней, с вырожденным состоянием континуума, например электронной зоной проводимости. Он может наблюдаться как в линейном, так и в нелинейном режимах и проявляться во многих областях физики. Если мы рассматриваем не наноразмерные структуры, а твердотельные структуры, то, например, в [42] дискретное состояние трехмерного топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  представляется оптической фононной модой, а континуум состояний включает переходы из нижней валентной зоны в пустые состояния в верхней валентной зоне. Это отражается в искажении лоренцевской формы линии в спектре пропускания на частоте фононного резонанса  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ . В [43] показано, что КР- и ИК-активные колебания кристаллической решетки хингидрона когерентно связываются посредством нелинейного электрон-фононного взаимодействия, создавая асимметричные формы линий, характерные для интерференции Фано, но в отсутствие континуума состояний. Также распространенным случаем является взаимодействие экситонов с фононами в твердом теле, как, например, в [44], где в кристаллах  $\text{ZnO}$  в спектре фотолюминесценции наблюдалось резонансное взаимодействие экситонов и фононов, а также интерференция типа Фано экситонных поляронов и фононной подсистемы.

Ранее в [45] было показано, что в кристалле КАР, изотипном кристаллу RbAP, механизмом, определяющим перенос заряда в кристаллической системе в диапазоне температур 5–450 К, является туннелирование маленьких поляронов (радиус которых меньше постоянных решетки). Подобный механизм переноса заряда распространен в молекулярных кристаллах [46, 47]. В [48] наблюдалось разупорядочение катионов в структуре КАР, а также было обнаружено, что в позициях атомов калия имеются вакансии. Таким образом, статистическое заселение позиций атомами калия приводит к появлению дополнительных возможных путей миграции ионов в структуре по сравнению с моделью без расщепления позиций калия. То есть при комнатной температуре носителями заряда также являются ионы калия. В кристалле RbAP, как было отмечено выше, катионы Rb также разупорядочены. В [40] были измерены температурные зависимости параметров решетки кристаллов RbAP в интервале температур 85–295 К при охлаждении и последующем нагревании. В областях 100–150 и 230–270 К на зависимостях обнаружены особенности. Наиболее ярко они проявляются в случае параметра  $a$ . Можно предположить, что подобное поведение параметров связано с реакцией решетки атомов рубидия на внешние воздействия — с различием в усилиях на сжатие и растяжение химической связи, в частности ионной связи Rb–O. Отклонения от линейной зависимости можно объяснить сменой типа носителей заряда: в интервале до 100 К преобладает электронная проводимость (полярная); в области 100–150 К усиливаются колебания атомов рубидия, и проводимость становится смешанной; в области 230–270 К и выше преимущественной становится ионная проводимость. Следует отметить, что анизотропия температурных деформаций в кристалле RbAP коррелирует с анизотропией пьезоэлектрических деформаций растяжения/сжатия, вызванных активацией пьезоэлектрических модулей  $d_{31}$ ,  $d_{32}$  и  $d_{33}$  в электрическом поле [40]. Пьезоэлектриче-

**Таблица 1.** Параметры аппроксимации пиков поглощения для оси  $Z$  при температуре 293 К

Номер пика	$v_c$ , ТГц	$\gamma$ , ТГц	$q$
1-й пик БВФ	$1.433 \pm 0.003$	$0.162 \pm 0.008$	$-11 \pm 2$
2-й пик БВФ	$1.777 \pm 0.002$	$0.184 \pm 0.004$	$8 \pm 1$
3-й пик Лоренц	$2.342 \pm 0.001$	$0.315 \pm 0.002$	—
4-й пик Лоренц	$2.830 \pm 0.003$	$0.32 \pm 0.01$	—
5-й пик Лоренц	$3.105 \pm 0.005$	$0.35 \pm 0.02$	—

ские деформации происходят преимущественно в плоскости  $ac$ , наиболее сильные — в направлении [100], т.е. перпендикулярно плоскости несовершенной спайности (100). Таким образом, в температурном интервале 85–295 К вклад разных групп атомов в динамику решетки кристаллов RbAP различен. Ниже 100 К в кристалле образуется континуум состояний, связанных с поляронной проводимостью. Выше 270 К основной вклад вносят ионы рубидия, которые разупорядочены относительно своих базовых позиций пр. гр.  $Pca2_1$ .

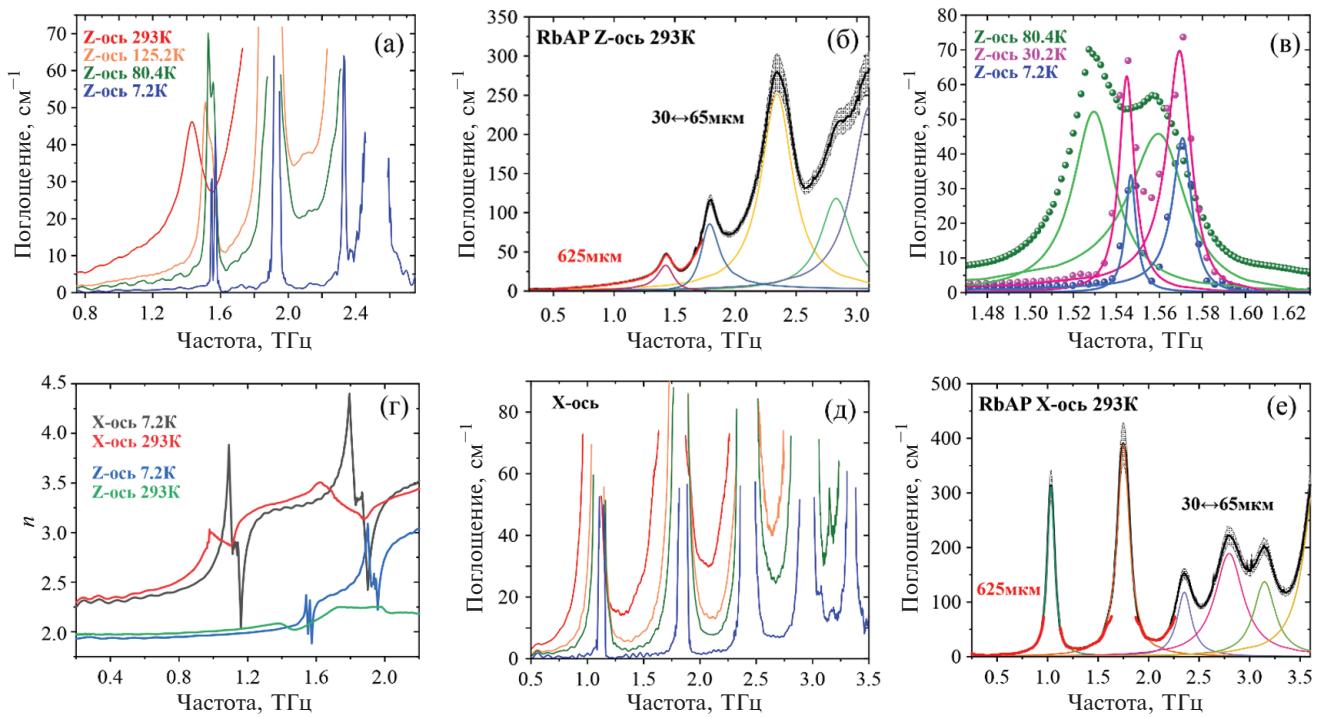
Таким образом, асимметрия пиков поглощения в терагерцевом диапазоне частот может быть следствием интерференции дискретных состояний фононных колебаний и континуума состояний поляронной проводимости решетки, а также различного резонансного возбуждения катионов рубидия, заселяющих основные и дополнительные кристаллографические позиции.

Из-за ограничений динамического диапазона спектрометра и минимально допустимой в криостате толщины кристалла в температурных экспериментах полностью удалось прописать только двойной пик в области частот 1.4–1.6 ТГц (рис. 4в). Пик в области 1.5 ТГц расщепляется при охлаждении, а аппроксимируем мы его двумя пиками с помощью функций Лоренца и БВФ (табл. 2). Так удается с наилучшей сходимостью учесть ненулевое, почти постоянное поглощение на низких частотах относительно двойного пика, резкое возрастание поглощения в первом пике, а также резкое падение поглощения до почти нулевого значения после второго пика.

Поглощение для выделенного направления  $X$  при комнатной температуре (рис. 4е, табл. 3) характеризуется пятью фононными линиями в спектральном диапазоне 0.2–3.4 ТГц, смещающимися в высокочастотную область при охлаждении образца (рис. 4д). Также при температурах ниже 200 К наблюдается асимметрия некоторых

**Таблица 2.** Параметры аппроксимации первых двух пиков поглощения для оси  $Z$

$T$ , К	Номер пика	$v_c$ , ТГц	$\gamma$ , ТГц	$q$
7.2	1-й пик Лоренц	$1.5467 \pm 0.0004$	$0.0059 \pm 0.0007$	—
	2-й пик БВФ	$1.5712 \pm 0.0003$	$0.0108 \pm 0.0006$	$-12 \pm 1$
10.3	1-й пик Лоренц	$1.5467 \pm 0.0003$	$0.0059 \pm 0.0005$	—
	2-й пик БВФ	$1.5705 \pm 0.0003$	$0.0110 \pm 0.0006$	$-12 \pm 1$
15.0	1-й пик Лоренц	$1.5465 \pm 0.0003$	$0.0068 \pm 0.0005$	—
	2-й пик БВФ	$1.5701 \pm 0.0003$	$0.0118 \pm 0.0006$	$-13 \pm 2$
19.9	1-й пик Лоренц	$1.5460 \pm 0.0003$	$0.0077 \pm 0.0004$	—
	2-й пик БВФ	$1.5701 \pm 0.0002$	$0.0122 \pm 0.0006$	$-13 \pm 2$
25.2	1-й пик Лоренц	$1.5455 \pm 0.0002$	$0.0089 \pm 0.0004$	—
	2-й пик БВФ	$1.5697 \pm 0.0002$	$0.0130 \pm 0.0004$	$-12 \pm 1$
30.2	1-й пик Лоренц	$1.5448 \pm 0.0003$	$0.0086 \pm 0.0004$	—
	2-й пик БВФ	$1.5699 \pm 0.0003$	$0.0138 \pm 0.0006$	$-11 \pm 1$
40.0	1-й пик Лоренц	$1.5432 \pm 0.0003$	$0.0121 \pm 0.0006$	—
	2-й пик БВФ	$1.5693 \pm 0.0003$	$0.019 \pm 0.001$	$-10 \pm 1$
80.4	1-й пик Лоренц	$1.5295 \pm 0.0002$	$0.0239 \pm 0.0005$	—
	2-й пик БВФ	$1.5612 \pm 0.0003$	$0.032 \pm 0.001$	$-10 \pm 1$
125.2	1-й пик Лоренц	$1.5087 \pm 0.0007$	$0.046 \pm 0.002$	—
	2-й пик БВФ	$1.5513 \pm 0.0012$	$0.046 \pm 0.004$	$-7 \pm 1$



**Рис. 4.** Коэффициент поглощения по полю RbAP для оси  $Z$ , измеренный (а) на образце толщиной 625 мкм при температурах от 293 до 7.2 К, (б) на образце толщиной 625 мкм (красная линия) и наборе образцов в диапазоне толщин 30–65 мкм (черная линия со стандартным отклонением) при комнатной температуре. Цветные кривые представляют собой аппроксимацию пиков резонансов функциями Лоренца и БВФ (в). Приближенная область пиков на частотах ~1.5–1.6 ТГц для коэффициента поглощения по полю вдоль оси  $Z$ . Три экспериментальных точечных набора данных при низких температурах показывают расщепление пика на частоте ~1.5–1.6 ТГц. Линии представляют собой аппроксимацию пиков функциями Лоренца и БВФ (г). Коэффициент преломления RbAP, измеренный на образце толщиной 625 мкм при температурах от 293 до 7.2 К. (д, е) Коэффициент поглощения по полю кристалла RbAP для оси  $X$ . Экспериментальные данные и соответствующая аппроксимация аналогичны данным для оси  $Z$  из (а, б).

**Таблица 3.** Параметры аппроксимации пиков поглощения для оси  $X$  при температуре 293 К

	$v_c$ , ТГц	$\gamma$ , ТГц
1-й пик Лоренц	$1.0335 \pm 0.0002$	$0.0856 \pm 0.0007$
2-й пик Лоренц	$1.7515 \pm 0.0002$	$0.1476 \pm 0.0007$
3-й пик Лоренц	$2.354 \pm 0.001$	$0.175 \pm 0.004$
4-й пик Лоренц	$2.797 \pm 0.001$	$0.342 \pm 0.004$
5-й пик Лоренц	$3.147 \pm 0.001$	$0.261 \pm 0.005$
6-й пик Лоренц	$3.663 \pm 0.002$	$0.290 \pm 0.004$

пиков поглощения, что больше всего проявляется при температуре 7.2 К (рис. 4д).

На рис. 4г изображены коэффициенты преломления для осей  $Z$  и  $X$  при температурах 293 и 7.2 К. В выделенном направлении  $Z$  при температуре

7.2 К в области двойного пика на ~1.6 ТГц нижнее значение коэффициента преломления было определено на уровне 1.88. Экстраполяцией данных в область низких частот было получено, что показатель преломления на нулевой частоте при охлаждении кристалла от 293 до 7.2 К в направ-

лении  $Z$  изменяется от  $1.97 \pm 0.02$  до  $1.93 \pm 0.02$ , а в направлении  $X$  от  $2.32 \pm 0.02$  до  $2.29 \pm 0.02$  соответственно.

### *Генерация терагерцевого излучения в кристаллах RbAP*

Как уже ранее было сказано, кристалл RbAP, благодаря отсутствию центра симметрии и наличию фононных колебательных мод в терагерцевом диапазоне частот, является потенциальным источником узкополосного терагерцевого излучения. Для точечной группы  $ttm2$  кристалла RbAP правила отбора [23] позволяют утверждать, что три из четырех типов мод колебаний в кристалле одновременно будут ИК- и КР-активными ( $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ , но не  $A_2$ ). С учетом результатов исследования пропускания терагерцевого излучения кристалла RbAP, показывающего похожие свойства с кристаллом GUHP [18], мы предположили, что процесс генерации терагерцевого излучения при фемтосекундной лазерной накачке будет в значительной мере определяться колебательной подсистемой молекулярного кристалла.

Генерация ТГц-излучения в кристаллах RbAP производилась в схеме нормального падения и детектирования на пропускание. Длина волны возбуждающего лазерного излучения была 803 нм, длительность импульса 120 фс. Эксперименты проводились при температурах образца в диапазоне от 7.2 до 293 К. Временные профили сгенерированных в образцах RbAP импульсов регистрировались времязаржающим методом импульсной терагерцевой спектроскопии. Для изучения временных профилей и спектров генерируемого терагерцевого излучения была выбрана энергия импульса накачки на образце 390 мкДж.

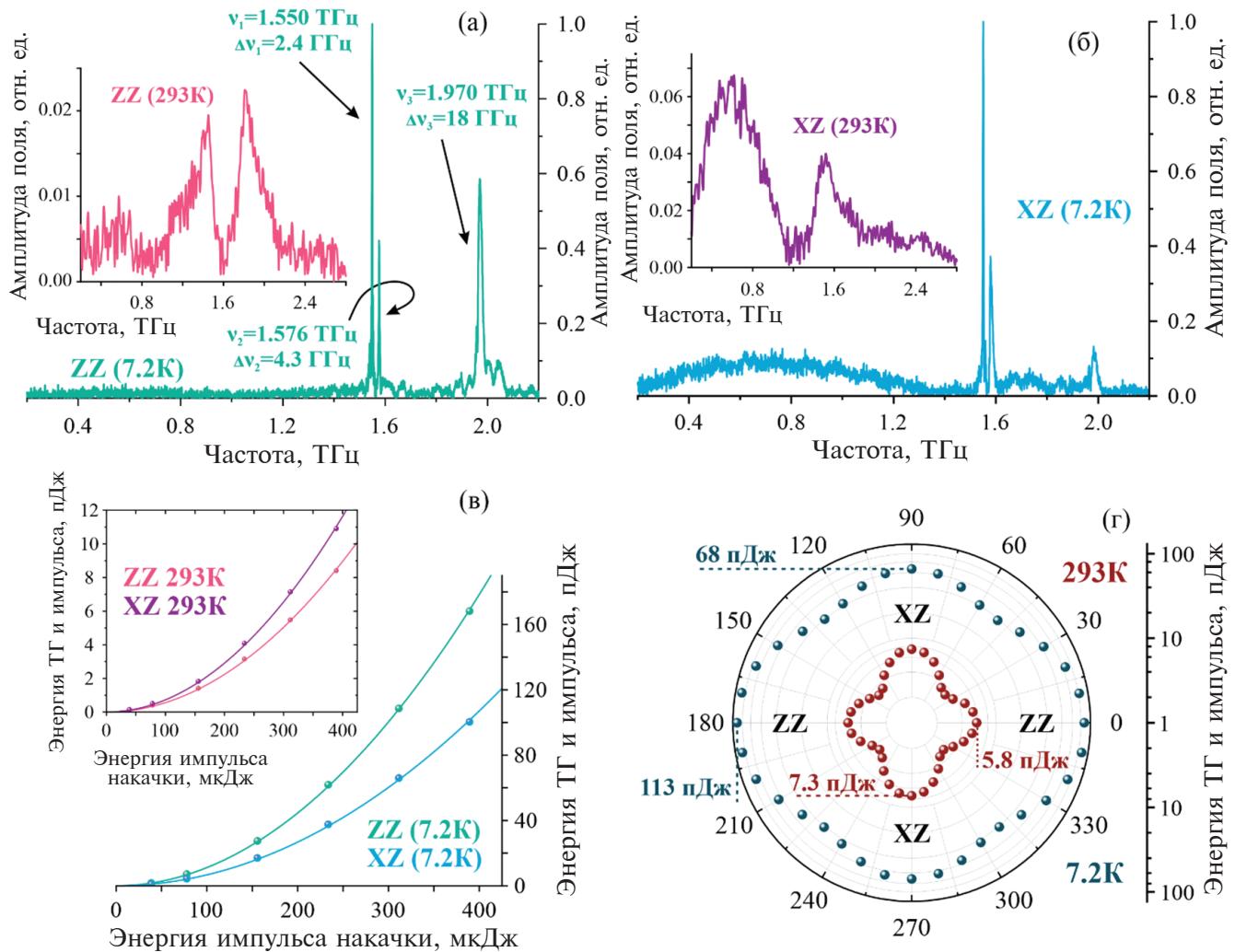
Полученные данные после обработки позволяют исследовать спектральные особенности генерации терагерцевого излучения для разных выделенных направлений в кристалле и при разных температурах образца. На рис. 5а изображены спектры излучения, сгенерированного в кристалле RbAP в случае ориентации поляризации лазерного излучения и ТГц-анализатора вдоль выделенного направления  $Z$  (конфигурация ZZ). Представлены данные для температур 7.2 и 293 К. При температуре 7.2 К в спектральном диапазоне 0.2–2.2 ТГц наблюдаются три линии генерации. Выделяется первый пик на центральной частоте, ширина которого составляет 2.4 ГГц. При нагревании кристалла первые две линии генерации сливаются в одну. Этот процесс обусловлен аналогичным поведением коэффициента поглощения для оси  $Z$  в области  $\sim 1.5$  ТГц, поскольку при нагревании образца также наблюдалось

слияние двух пиков поглощения в один (наблюдаются аналогичные особенности коэффициента преломления в данной спектральной области). На рис. 5б тот же набор данных, что и для рис. 5а, однако здесь возбуждающее лазерное излучение поляризовано вдоль оси  $X$  (конфигурация XZ). Качественно полученные спектры генерации не сильно отличаются от ZZ-случаев, однако в случае XZ амплитуда третьего пика значительно уменьшается. Также стоит выделить наблюдаемую в области 0.2–1.2 ТГц широкополосную генерацию. Это связано с тем, что дисперсия показателя преломления, а также сам показатель преломления в случае оси  $X$  на длине волны лазерного возбуждения 803 нм больше ( $\sim 1.64$ ), чем в случае оси  $Z$  ( $\sim 1.49$ ) [9] (рис. 3). Соответственно, генерация короткого импульса терагерцевого излучения будет происходить эффективнее при ориентации поляризации накачки вдоль оси  $X$ , так как в этом случае групповая скорость лазерного импульса будет значительно ближе к фазовой скорости терагерцевого, чем в ортогональном случае.

Важным результатом также является тот факт, что при ориентации терагерцевого поляризатора вдоль оси  $X$  сигнал генерации оказался пренебрежимо малым. С одной стороны, это объясняется большим по сравнению с осью  $Z$  коэффициентом преломления для выделенного направления  $X$  на ТГц-частотах, что дает свой вклад в дефазировку импульса накачки и сгенерированного излучения. Однако также этот результат может быть определен элементами тензора квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости, что будет рассмотрено далее.

На рис. 5в, г изображены результаты исследования зависимостей энергии сгенерированного в кристалле RbAP терагерцевого излучения от энергии и поляризации возбуждающего лазерного излучения. Общей особенностью является то, что при 7.2 К энергия терагерцевого импульса больше в конфигурации ZZ, чем в XZ. При комнатной температуре картина обратная, и уже конфигурация XZ становится более эффективной. В настоящей работе была достигнута максимальная энергия сгенерированного терагерцевого излучения 170 пДж при энергии накачки 390 мкДж, рис. 5в. Однако в экспериментах не преследовалась цель получить максимальную эффективность, поэтому с учетом возможности увеличения энергии накачки до порога лазерного разрушения можно ожидать потенциально большую эффективность генерации терагерцевого излучения.

Полученная на рис. 5в кривая с хорошей сходимостью аппроксимируется квадратичной зависимостью, что согласуется с квадратичным нелиней-



**Рис. 5.** Спектры сгенерированного терагерцевого излучения в кристалле RbAP при температурах 7.2 и 293 К для двух конфигураций поляризации: детектирующий поляризатор вдоль оси Z, а поляризация лазера накачки вдоль (а) оси Z или (б) оси X. Для конфигураций ZZ и XZ спектры при всех температурах нормировались на данные для 7.2 К. Зависимости энергии генерируемого терагерцевого излучения от (в) энергии импульса возбуждающего лазера (г) азимутального угла поляризации лазерного излучения относительно оси Z. Пунктирными линиями указаны значения энергии в максимумах при условии, что энергия накачки составляла 310 мкДж.

но-оптическим механизмом генерации терагерцевого излучения. Амплитуда терагерцевого поля, с одной стороны, прямо пропорциональна второй производной по времени от возбуждаемой лазерным импульсом в среде нелинейной поляризации:

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial^2 P^{(2)}}{\partial t^2}.$$

С другой стороны, немало-

важную роль в анизотропной поглощающей среде играют условия фазового согласования для той или иной поляризационной конфигурации, так что в первом приближении амплитуда терагерцевого поля пропорциональна нециклическому множителю, определяемому коэффициентом преломления и поглощения на терагерцевых частотах и в спектральной области накачки [18, 19]:

$$\varepsilon_{\text{THz}} \propto \frac{1}{n_{\text{THz}} \sqrt{\left( n_{\text{THz}} - n_g^{\text{laser}} \right)^2 + \kappa_{\text{THz}}^2}},$$

где  $\kappa_{\text{THz}}$  — коэффициент экстинкции. Нелинейный процесс фемтосекундного оптического выпрямления может быть выражен через нелинейную диэлектрическую поляризацию, которую можно задать как

$$P_i^{(2)\text{THz}}(\Omega) = \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\Omega; \omega_1, -\omega_2) E_j(\omega_1) E_k^*(\omega_2) + c.c.$$

Поскольку ширина запрещенной зоны кристалла RbAP (рис. 3) больше энергии возбуждающего фотона (1.54 эВ), основным процессом мож-

но считать колебательно-резонансное оптическое выпрямление. Также из-за отсутствия поглощения на возбуждающих длинах волн фемтосекундного лазерного импульса мы можем переставить два последних индекса в  $\chi_{ijk}^{(2)}(\Omega; \omega_1, -\omega_2)$  без изменения тензорного элемента, поэтому тензор нелинейной восприимчивости второго порядка исследуемого кристалла можно описать в упрощенном виде как:

$$d_{ii} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Стоит отметить, что условие Клейнмана в нашем случае не выполняется, так как в терагерцевом диапазоне частот наблюдаются сильные фононные резонансы, которые и играют решающую роль в процессе генерации терагерцевого излучения. Исходя из этого общий вид элементов тензора нелинейно-оптической восприимчивости в случае генерации в фононно-резонансной среде можно представить в виде [19]:

$$\chi^{(2)}(\Omega) = \chi^e \left( 1 + \frac{\varsigma}{\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Omega\Gamma} \right),$$

где коэффициент  $\varsigma = \chi^R / \chi^e$  обозначает отношение вклада процессов комбинационного рассеяния (связанного с колебаниями решетки) к электронному (связанного с быстрыми процессами электронного механизма нелинейности),  $\Omega_0$  — центральная круговая частота резонанса,  $\Gamma$  — параметр затухания колебаний решетки на частоте  $\Omega_0$ .

В рассматриваемой конфигурации эксперимента, когда волновой вектор лазерного луча направлен вдоль оси  $Y$ , мы можем получить выражения для компонент возбуждаемой нелинейной поляризации:

$$\begin{cases} P_1^{(2)\text{THz}} = d_{15}E_1E_3^* + c. c., \\ P_2^{(2)\text{THz}} = 0, \\ P_3^{(2)\text{THz}} = d_{31}E_1E_1^* + d_{33}E_3E_3^* + c. c., \end{cases}$$

где индексы 1, 2, 3 соответствуют направлениям  $X, Y, Z$ .

Напомним, что экспериментально при генерации сигнал терагерцевого излучения вдоль выделенного направления  $X$  не наблюдался. На этот результат могут влиять два фактора: малое значение элемента тензора  $d_{15}$ , определяющего нелинейную поляризацию, вторая производная которой в свою очередь определяет терагерцевое поле вдоль оси  $X$ ;

большой коэффициент преломления вдоль направления  $X$  на терагерцевых частотах ( $\sim 2.3$ ), что приводит к ухудшению фазового согласования.

На рис. 5г представлена зависимость энергии терагерцевого импульса, детектируемого вдоль оси  $Z$ , от азимутального угла ( $\alpha$ ) отклонения поляризации излучения накачки от оси  $Z$  (за  $0^\circ$  принимается поляризационная конфигурация  $ZZ$ ). Если представить в плоскости  $XZ$  компоненты поля лазерного излучения в виде  $E_1 = E_{fs} \sin \alpha$ ,  $E_3 = E_{fs} \cos \alpha$ , то для возбуждаемой нелинейной поляризации вдоль направления  $Z$  можно записать упрощенное выражение в зависимости от азимутального угла  $\alpha$ :

$$\begin{aligned} P_3^{(2)\text{THz}}(\alpha) &= (d_{31} \sin^2 \alpha + d_{33} \cos^2 \alpha) |E_{fs}|^2 + \\ &+ c. c. = (d_{31} + (d_{33} - d_{31}) \cos^2 \alpha) |E_{fs}|^2 + c. c. \end{aligned}$$

Полученная зависимость в случае прозрачной изотропной среды привела бы к зависимости энергии терагерцевого импульса от азимутального угла  $\alpha$  типа “бабочки”, когда функция имеет два минимума и два максимума. Из рис. 5г видно, что при любой температуре экспериментально полученная зависимость имеет четыре локальных максимума для поляризационных конфигураций  $XZ$  и  $ZZ$ , а также четыре локальных минимума для промежуточных позиций. Этот феномен объясняется вкладом анизотропии и фазового согласования, так как приведенная ранее формула:

$$\varepsilon_{\text{THz}} \propto \frac{1}{n_{\text{THz}} \sqrt{(n_{\text{THz}} - n_g^{\text{laser}})^2 + k_{\text{THz}}^2}},$$

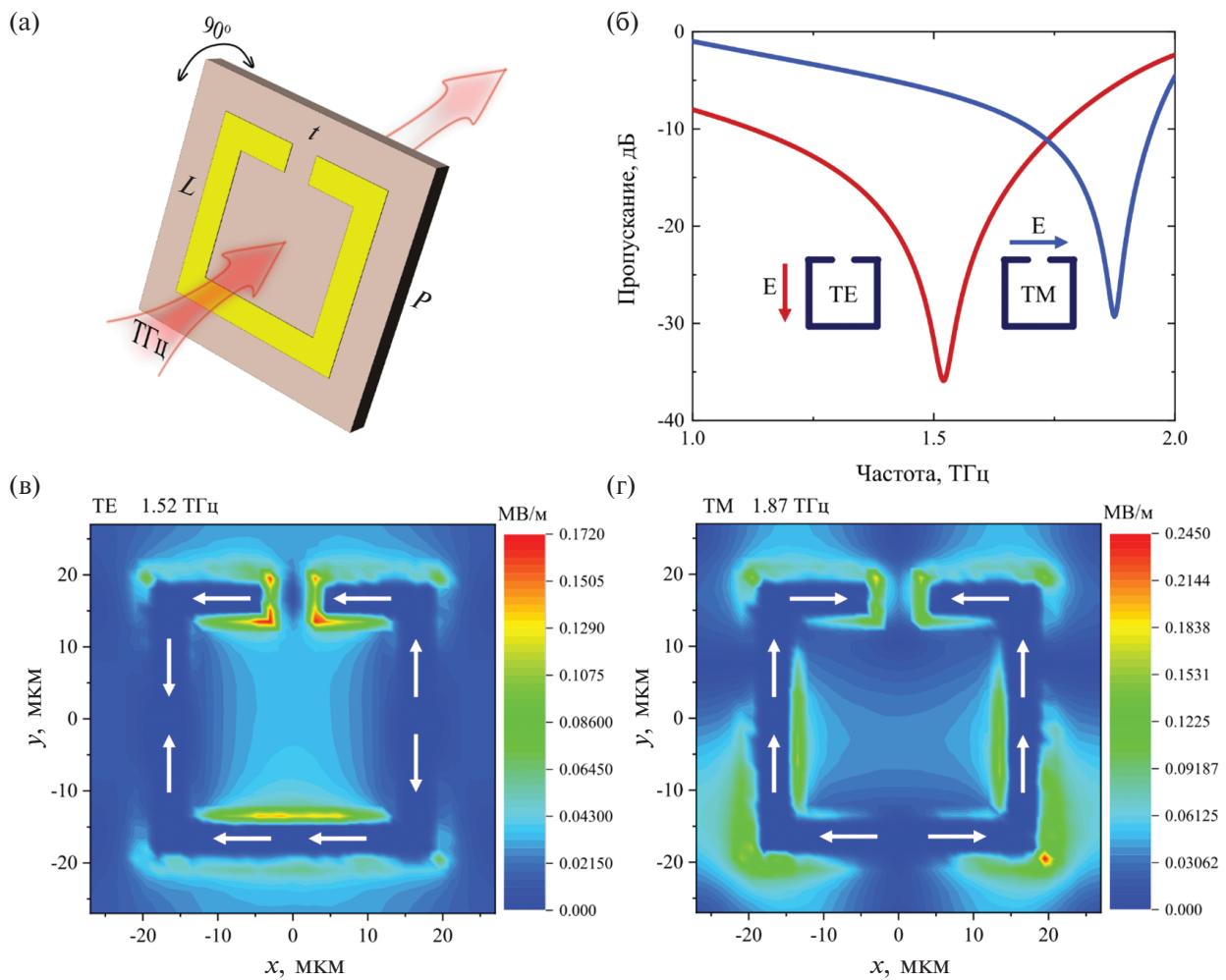
зависит от группового коэффициента преломления на длине волны лазерного излучения. Таким образом, за счет ранее объясненной широкополосной компоненты в спектре терагерцевого излучения для конфигурации  $XZ$  и появляется дополнительный локальный максимум на зависимости от азимутального угла  $\alpha$ . Это также объясняет тот факт, что при нагреве до комнатной температуры генерация в конфигурации  $XZ$  становится более эффективной, чем в конфигурации  $ZZ$  (рис. 5в, г): быстрая электронная нелинейность  $\chi^e$  практически не зависит от температуры, в отличие от колебательного вклада в нелинейность  $\frac{\chi^R}{\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Omega\Gamma}$ , который сильно ослабевает при нагреве за счет уширения пиков поглощения и соответствующего уменьшения добротности возбуждаемых колебаний решетки.

### Спектральная фильтрация излучения с использованием планарных метаструктур

Для выделения спектральной линии генерации излучения кристалла RbAP разработана планарная терагерцевая метаструктура типа *split ring resonator* (SRR) [49]. Расчет электромагнитных параметров метаструктуры произведен в пакете CST Studio Suite. На рис. 6а представлена одиночная ячейка метаструктуры с соответствующими размерами:  $P = 42$  мкм,  $L = 30$  мкм,  $t = 4.5$  мкм, ширина проводника равна 4.5 мкм. В качестве подложки выбран высокоомный кремний толщиной 380 мкм с действительной частью диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 11.9$ , проводящий слой выполнен из алюминия толщиной 150 нм.

На рис. 6б изображена модельная зависимость амплитуды пропускания ТГц-поля от частоты для разработанной периодической структуры типа

SRR. Такая структура является поляризационно селективной, т.е. резонансные характеристики зависят от ориентации падающего электрического поля относительно плеча зазора SRR (рис. 6б). В диапазоне от 1 до 2 ТГц наблюдаются два дипольных резонанса, один на частоте 1.52 ТГц для TE (transverse electric) поляризации, второй на частоте 1.87 ТГц для TM (transverse magnetic) поляризации. Наличие таких резонансов обусловлено тем, что падающее электрическое ТГц-поле возбуждает плазмонные колебания электронов проводимости на поверхности элементов SRR, параллельных падающему полю, создавая набор диполей, осциллирующих на характерных резонансных частотах. Также для этой структуры существует LC-резонанс на частоте 0.66 ТГц, однако в настоящей работе он не рассматривается. На рис. 6в–г представлено распределение электрического поля на поверхности элементарной ячейки



**Рис. 6.** Принципиальная схема одиночной ячейки ТГц-метаструктуры типа SRR (а). Модельные спектры амплитуды пропускания для двух поляризаций падающего ТГц-излучения: TE (красная) и TM (синяя) (б). Распределение электрического поля на поверхности элементарной ячейки метаструктуры на резонансных частотах 1.52 ТГц (TE) (в) и 1.87 ТГц (г).

ячейки метаструктуры на резонансных частотах 1.52 ТГц (TE) (рис. 6в) и 1.87 ТГц (TM) (рис. 6г). Максимальное значение напряженности электрического поля составило 0.17 и 0.25 МВ/м для резонансной частоты 1.52 и 1.87 ТГц соответственно. Также рассчитаны значения FWHM максимумов пропускания и показатель добротности  $Q = w_0 / \text{FWHM}$ . Для резонанса на частоте 1.52 ТГц FWHM = 0.23 и  $Q = 6.6$ , для резонанса на частоте 1.87 ТГц FWHM = 0.12 и  $Q = 15.6$ .

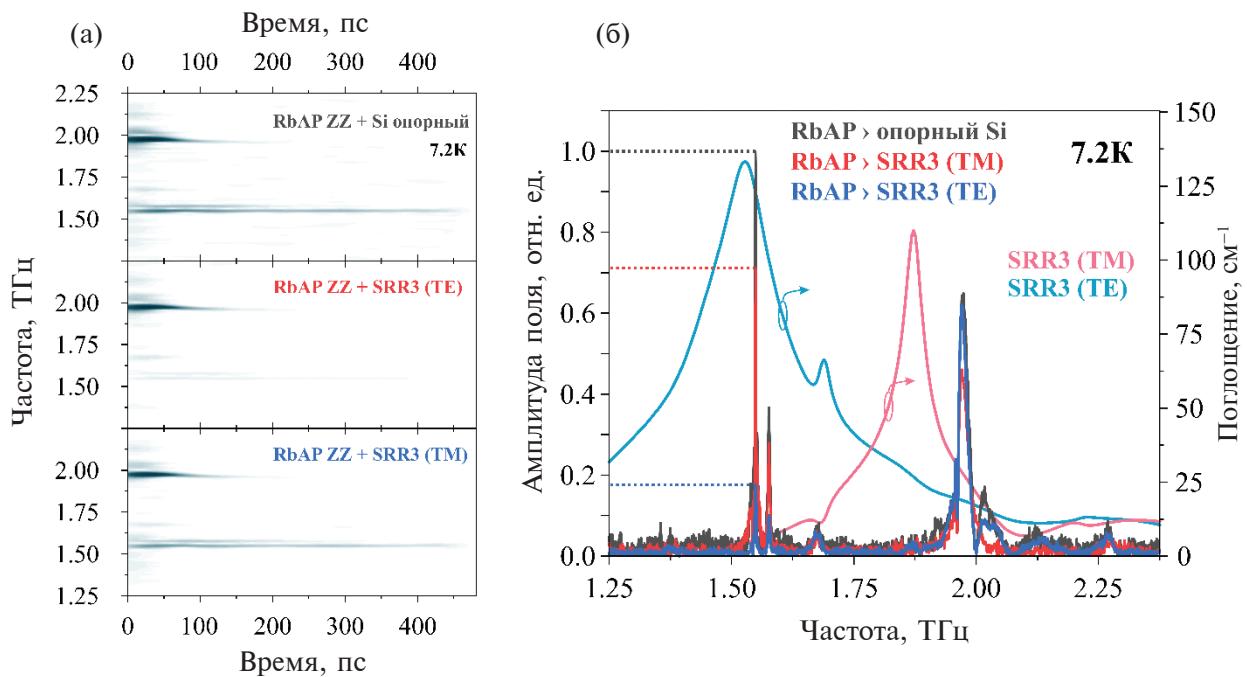
Сгенерированное в кристалле RbAP при температуре 7.2 К терагерцевое излучение пропускалось через двумерный метаматериал SRR3. Так как резонансы поглощения в таком метаматериале зависят от взаимной ориентации структуры и поляризации ТГц-импульса, подобная комбинация мультиспектрального узкополосного источника и метафильтра может позволить селективное переключение между дискретными спектральными линиями излучения.

На рис. 7в, г представлены результаты для метафильтра SRR. В качестве характеристики подавления спектральных линий было взято изменение интеграла под кривой спектрального пика интенсивности выбранной линии генера-

ции. Были получены следующие результаты. При поляризации излучения вдоль зазора (TE) первый пик на центральной частоте 1.55 ТГц подавляется на 97% (или в 31 раза), второй пик на 1.576 ТГц — на 93% (или в 13 раз), а третий пик на 1.97 ТГц — на 20% (или в 1.2 раза). В то же время при поляризации излучения перпендикулярно зазору (TM) первый пик подавляется на 46% (или в 1.8 раза), второй пик — на 45% (или в 1.8 раза), а третий пик — на 51% (или в 2 раза).

## ВЫВОДЫ

Продемонстрирован новый нелинейный кристалл RbAP для генерации узкополосного терагерцевого излучения с высокой спектральной яркостью. При возбуждении кристалла одиночными ультракороткими лазерными импульсами ширина на полувысоте одной из линий генерации составляла 2.4 ГГц на центральной частоте 1.55 ТГц. Обычно при низких температурах кристалл RbAP демонстрирует три линии генерации в диапазоне частот 0.2–2.2 ТГц. Мы экспериментально продемонстрировали возможность подавления отдельных спектральных линий путем фильтрации излучения с помощью пере-



**Рис. 7.** Спекtroхронография опорного сигнала в конфигурации ZZ при температуре кристалла 7.2 К и отфильтрованного сигнала для двух ортогональных ориентаций метаструктуры SRR3 в соответствии с поляризацией терагерцевого импульса (а). Спектры опорного и отфильтрованного терагерцевого излучения кристалла RbAP в конфигурации ZZ и коэффициенты поглощения для метаструктуры SRR3 (б).

страиваемых метафильтров. Выбранная структура разрезного кольцевого резонатора метафильтра с поляризационно-чувствительным пропусканием позволила добиться подавления первой линии на частоте 1.55 ТГц на 97% с одновременным подавлением третьей линии на частоте 1.97 ТГц всего на 20%.

В итоге можно сказать, что связка молекулярно-кристаллического источника с метаматериалом-фильтром демонстрирует конкурентное преимущество в задачах получения оптимальных спектральных и энергетических параметров. Исследование открывает новые возможности для изучения применения молекулярных кристаллов в фотонных технологиях, что потенциально может привести к разработке более сложных и универсальных терагерцевых устройств.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части подготовки и характеризации образцов и в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова в части теоретического исследования генерации терагерцевого излучения, поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 27.05.2022 № 075-15-2022-830 в части проведения экспериментов по спектроскопии и генерации терагерцевого излучения.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dexheimer S.L. (ed.) Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications. Boca Raton: CRC press, 2017.
2. Jansen C., Wietzke S., Peters O., Scheller M., Vieweg N., Salhi M., Krumbholz N., Jördens C., Hochrein T., Koch M. // Appl. Opt. 2010. V. 49. № 19. P. E48.
3. Fukunaga K. // THz Technology Applied to Cultural Heritage in Practice. Tokyo: Springer, 2016.
4. Smolyanskaya O.A., Chernomyrdin N.V., Konovko A.A., Zaytsev K.I., Ozheredov I.A., Cherkasova O.P., Nazarov M.M., Guillet J.-P., Kozlov S.A., Kistenev Yu. V., Coutaz J.-L., et al. // Prog. Quantum Electron. 2018. V. 62. P. 1.
5. Nanni E.A., Huang W.R., Hong K.-H., Ravi K., Fallahi A., Morienna G., Dwayne Miller R., Kärtner F.X. // Nat. Commun. 2015. V. 6. № 1. P. 8486.
6. Udina M., Cea T., Benfatto L. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. № 16. P. 165131.
7. Kejalakshmy N., Srinivasan K. // J. Phys. D Appl. Phys. 2003. V. 36. № 15. P. 1778.
8. Беликова Г.С., Беляев Л.М., Головей М.П., Писаревский Ю.В., Сильвестрова И.М., Турская Т.И. // Кристаллография. 1974. Т. 19. № 3. С. 566.
9. Беляев Л.М., Беликова Г.С., Гильваре А.Б., Сильвестрова И.М. // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 4. С. 645.
10. Barsukova M., Belikova G., Belyaev L., Boiko V., Gil'varg A., Pikuz S., Faenov A., Chugunov A. // Instrum. Exp. Tech. 1980. V. 23. № 4. P. 1028.
11. Shujun Z., Jihua X., Zhilin X., Wenhai W. // Nucl. Fusion Plasma Phys. 1993. V. 13. № 1. P. 61.
12. Yamashita K., Watanabe M., Matsudo O., Yamazaki J., Hatsukade I., Ishigami T., Takahama S., Tamura K., Ohtani M. // Rev. Sci. Instrum. 1992. V. 63. № 1. P. 1217.
13. Mavrin B.N., Koldaeva M.V., Zakalyukin R.M., Turskaya T.N. // Opt. Spectrosc. 2006. V. 100. P. 862.
14. Kaminskii A.A., Bagayev S.N., Dolbinina V.V., Voloshin E.A., Rhee H., Eichler H.J., Hanuza J. // Laser Phys. Lett. 2009. V. 6. № 7. P. 544.
15. Benedict J.B., Wallace P.M., Reid P.J., Jang S.-H., Kahr B. // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 13. P. 1068.
16. Enculescu M., Neumann R. // J. Nanosci. Nanotechnol. — 2011. V. 11. № 5. P. 3943.
17. Khan M.D.S., Narasimhamurty T.S. // J. Mater. Sci. Lett. 1982. V. 1. № 6. P. 268.
18. Sinko A., Solyankin P., Kargovsky A., Manomenova V., Rudneva E., Kozlova N., Sorokina N., Minakov F., Kuznetsov S., Nikolaev N., Nikolay Surovtsev, Ilya Ozheredov, Alexey Voloshin & Alexander Shkurinov // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 23433.
19. Sinko A.S., Surovtsev N.V., Kargovsky A.V., Nikolaev N.A., Manomenova V.L., Kozlova N.N., Rudneva E.B., Voloshin A.E., Shkurinov A.P. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. 2023. V. 13. № 5. P. 526.
20. Jin Y., Reno J. L., Kumar S. // Optica. 2020. V. 7. № 6. P. 708.
21. Khalatpour A., Paulsen A.K., Deimert C., Wasilewski Z.R., Hu Q. // Nat. Photon. 2021. V. 15. № 1. P. 16.
22. Yadav S., Kumari M., Nayak D., Moona G., Sharma R., Vijayan N., Jewariya M. // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 2022. V. 31. № 02. P. 2230001.
23. Kroumova E., Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Kirov A., Capillas C., Ivanchev S., Wondratschek H. // Ph. Transit. 2003. V. 76. № 1–2. P. 155.
24. Колесов Б.А. Прикладная КР-спектроскопия. / Отв. ред. Н.В. Суровцев, СО РАН, Новосибирск: Ин-т неорганической химии, 2018. 397 с.
25. Lu M., Li W., Brown E. R. // Opt. Lett. 2011. V. 36. № 7. P. 1071.
26. Paul O., Beigang R., Rahm M. // Opt. Express. 2009. V. 17. № 21. P. 18590.
27. Li D., Huang H., Xia H., Zeng J., Li H., Xie D. // Results Phys. 2018. V. 11. P. 659.
28. Sreekanth K. V., Han S., Singh R. // Adv. Mater. — 2018. V. 30. № 21. P. 1706696.
29. Wu Y., Chen S., Zhou S., Liao S. // Proc. IEEE IWS. — IEEE, 2019. P. 1.

30. Chen Z., Ma X., Zhang B., Zhang Y., Niu Z., Kuang N., Chen W., Li L., Li S. // China Commun. 2019. V. 16. № 2. P. 1.
31. Wang L., Zhang Y., Guo X., Chen T., Liang H., Hao X., Hou X., Kou W., Zhao Y., Zhou T., Liang S., Yang Z. / Nanomater. 2019. V. 9. № 7. P. 965.
32. Koch M., Mittleman D.M., Ornik J., Castro-Camus E. // Nat. Rev. Methods Primers. 2023. V. 3. № 1. P. 48.
33. Smith R. A. // Acta Crystallogr. B. 1975. V. 31. № 9. P. 2347.
34. Furmanova N.G., Okhrimenko T.M., Eremina T.A., Kuznetsova V.A., Malakhova L.F. // J. Struct. Chem. 1994. V. 35. № 5. P. 697.
35. Srinivasan B.R., Dhuri S.N., Narvekar K.U. // Indian J. Chem. A (IJCA). 2020. V. 59. № 12. P. 1785.
36. Okaya Y. // Acta Crystallogr. 1965. V. 19. № 6. P. 879.
37. Novikova N.E., Lisovenko D.S., Sizova N.L. // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. P. 438.
38. Регель В.Р., Сизова Н.Л. // Актуальные вопросы физики микровдавливания. АН МССР, Штиинца, Кишинев: Ин-т прикл. Физики. 1989. 194 с.
39. Регель В.Р., Сизова Н.Л., Беликова Г.С., Турская Т.Н. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 2. С. 265.
40. Novikova N.E., Kulikov A.G., Verin I.A., Smirnova E.S., Pisarevskii Y.V. Anisotropy of lattice deformation of rubidium acid phthalate single crystals under the influence of electric field and temperature. [Submitted to J. Alloys Compd.]
41. Fano U. // Phys. Rev. 1961. V. 124. № 6. P. 1866.
42. Tung L.-C., Yu W., Cadden-Zimansky P., Miotkowski I., Chen Y., Smirnov D., Jiang Z. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. № 8. P. 085140.
43. Rury A. S., Sorenson S. A., Dawlaty J. M. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 38. P. 21740.
44. Xu S.J., Xiong S.J., Shi S.L. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 22. P. 221105.
45. Filipič C., Levstik I., Levstik A., Hadži D. // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. № 8. P. 081203.
46. Chang B.K., Zhou J.-J., Lee N.-E., Bernardi M. // Npj Comput. Mater. 2022. V. 8. № 1. P. 63.
47. McCall R.P., Roe M.G., Ginder J.M., Kusumoto T., Epstein A.J., Asturias G.E., Scherr E.M., // Synth. Met. 1989. V. 29. № 1. P. 433.
48. Petrenko A., Novikova N., Blagov A., Kulikov A., Pisarevskii Y., Verin I., Kovalchuk M. // J. Appl. Crystallogr. 2021. V. 54. № 5. P. 1317.
49. Pendry J.B., Holden A.J., Robbins D.J., Stewart W.J. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena // IEEE Trans. Microw. Theory Techn. 1999. V. 47. № 11. P. 2075.

## NARROWBAND MULTISPECTRAL TERAHERTZ RADIATION SOURCE ON THE BASE OF RbAP MOLECULAR CRYSTAL AND METAMATERIAL TUNABLE FILTER

**A. S. Sinko<sup>1, 2, \*</sup>, N. N. Kozlova<sup>2</sup>, V. L. Manomenova<sup>2</sup>, E. B. Rudneva<sup>2</sup>, A. E. Voloshin<sup>2, 3, 4</sup>,  
N. E. Novikova<sup>2</sup>, Ph. A. Kozhevnikov<sup>1</sup>, M. R. Konnikova<sup>1, 2</sup>, A. P. Shkurinov<sup>1, 2</sup>**

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 19991 Russia*

<sup>2</sup>*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

<sup>3</sup>*Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia*

<sup>4</sup>*National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, 119049 Russia*

*\*e-mail: as.sinjko@physics.msu.ru*

The paper investigates a new type of terahertz radiation source based on a molecular crystal of rubidium hydrophthalate (RbAP) and a tunable metamaterial that performs the function of a filter. The high *Q*-factor of the vibrational response of the RbAP crystal lattice in the terahertz frequency range allows the generation of narrowband terahertz radiation simultaneously at several frequencies with high spectral brightness and peak power. The crystal is excited by single femtosecond laser pulses. Switching between the individual generated spectral lines is realized using a planar metamaterial, the absorption lines of which depend on the polarization of the radiation incident on it. The developed source allows for dynamic restructuring of the spectral line of radiation, which makes it more versatile and efficient compared to traditional narrow-band sources, such as, for example, quantum cascade lasers.

**Keywords:** terahertz radiation, molecular crystal, planar metamaterial, terahertz spectroscopy, nonlinear optical generation.

УДК 548

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕКЦИИ МАРАНГОНИ ПРИ БЕСКОНТАКТНОМ РОСТЕ КРИСТАЛЛА В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ

© 2024 г. А. Э. Волошин<sup>a, b, c, \*</sup>, Е. Б. Руднева<sup>a</sup>, В. Л. Маноменова<sup>a</sup>,  
А. И. Простомолов<sup>d</sup>, Н. А. Верезуб<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники  
НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 119333 Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

<sup>c</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

<sup>d</sup>Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, 119526 Россия

\*e-mail: voloshin@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 22.07.2024 г.

После доработки 28.08.2024 г.

Принята к публикации 28.08.2024 г.

На примере монокристалла GaSb, легированного Te, выращенного в условиях микрогравитации, было изучено влияние размера свободной поверхности мениска расплава на скорость конвекции Марангони при бесконтактном росте кристалла.

**Ключевые слова:** конвекция Марангони, микрогравитация, рост из расплава, моделирование процесса роста, массоперенос, модель Бартона–Прима–Слихтера.

DOI: 10.31857/S1028096024120038, EDN: QXHVWB

### ВВЕДЕНИЕ

Примеси, вхождение которых в кристалл определяется не только термодинамическими, но и кинетическими параметрами роста, отражают воздействие разных факторов на процесс роста. Одним из таких факторов является характер массопереноса в жидкой фазе. При росте кристаллов в невесомости, когда гравитационная конвекция подавлена, лидирующую роль начинает играть капиллярная конвекция (конвекция Марангони), обусловленная градиентом поверхностного натяжения на свободной поверхности жидкости [1].

Конвекция Марангони интенсивно исследуется различными авторами, однако, как правило, анализируются либо случай тонкого жидкого слоя с открытой поверхностью (например, [2]), либо движение жидкости на поверхности капли (например, [3]). Заметим, что аналитическое решение для тонкого слоя жидкости с открытой поверхностью было дано еще в классической монографии [4].

Ранее нами были опубликованы результаты исследований реальной структуры кристалла GaSb:Te, выращенного на борту автоматического космического аппарата методом охлаждения в градиенте температуры [5–7]. Внешние размеры ампулы составляли: диаметр 10 мм, длина 65 мм, размеры образца — диаметр 6 мм, длина 30 мм. Исходная концентрация Te в кристалле составляла  $5.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Рост проводился в направлении [111]B. Примерно половина кристалла выросла без контакта со стенками ампулы и обладала весьма высоким структурным совершенством [8]. В [9] методом количественной плосковолновой рентгеновской топографии [10, 11] была построена карта вариаций концентрации Te на поверхности продольного среза кристалла, которая продемонстрировала хорошее согласие с данными фотолюминесценции [12]. Это дает возможность количественного анализа влияния конвекции на захват примеси растущим кристаллом.

В [13] было показано, что на основе одномерных аналитических моделей, описывающих

сегрегацию примесей в кристалле в процессе роста возможно определить параметры ростового процесса, например, скорость роста и скорость конвекции, по данным о распределении примеси в кристалле. Известны стационарные решения в моделях Бартона–Прима–Слихтера (БПС) [14], Острогорского–Мюллера (ОМ) [15] и Garandet [16]. Полные решения даны в работах [13] (модели БПС и ОМ) и [17] (модель Garandet).

Точность моделей БПС, ОМ и Garandet исследовалась в [18, 19] в сопоставлении с результатами двумерного численного моделирования. Было показано, что погрешность всех моделей находится в интервале  $\pm 10\%$ , однако наиболее надежной и точной оказалась модель БПС, погрешность которой не превысила 5%. Таким образом, эти простые модели оказываются вполне пригодными для количественных оценок параметров роста кристалла, в том числе скорости конвекции, по данным о содержании примеси в кристалле.

При бесконтактном росте кристалла в ампуле свободной остается узкая полоса расплава вблизи фронта кристаллизации. В данной работе проводится анализ зависимости интенсивности конвекции Марангони от величины зазора между растущим кристаллом и стенкой ампулы в условиях микрогравитации. Результаты численного моделирования сопоставляются с экспериментальными данными при их обработке на основе аналитической зависимости в модели БПС.

## АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ В КРИСТАЛЛЕ

Некоторые свойства кристалла GaSb и его расплава приведены в табл. 1. Значения удельной свободной энергии поверхности раздела расплав–кристалл  $\sigma$  в литературе найти не удалось, и мы попытались оценить его, опираясь на известный факт, что для алмазоподобных полупроводников существует линейная зависимость величин  $\sigma$  и  $\sigma_s$  от среднего атомного номера соединения [34]. Используя значения  $\sigma = 340$  эрг/см для Si [35] и  $\sigma = 200$  эрг/см для Ge [36], методом экстраполяции мы определили для GaSb  $\sigma \approx 130$  эрг/см. При использовании значения  $k_{n0} = 0.37$  для примеси Te в кристалле GaSb получаем  $k_{f0} = 3.5$ , то есть  $k_{n0}/k_{f0} \approx 9.5$ .

На рис. 1 представлена карта вариаций концентрации Te, полученная методом плосковолновой рентгеновской топографии. Область А образована ростом круглого фронта, а область В — плоской гранью. Поскольку в области роста грани коэффициент захвата примеси отличается

от равновесного, количественный анализ проводился по области А с использованием данных [9].

В [19] показано, что одномерные аналитические модели адекватно описывают распределение примеси в кристалле, если значение ее концентрации в точке принимается равным усредненной по сечению концентрации вдоль соответствующего перпендикулярного среза кристалла. Для круглого фронта кристаллизации усреднение концентрации Te проводилось по области А (рис. 1). Результаты представлены на рис. 2.

При анализе исходная концентрация примеси в расплаве  $c_0$  принималась равной средней концентрации Te в затравке (нерасплавленной части исходного монокристаллического слитка). Пусть  $x$  — это координата в неподвижной системе координат, обозначающая расстояние от точки начала кристаллизации, и вычисляемая как

$$x = Rt + \xi, \quad (1)$$

где  $R$  — нормальная скорость роста кристалла,  $t$  — время,  $\xi$  — координата в подвижной системе координат, связанной с фронтом кристаллизации, обозначающая расстояние от фронта кристаллизации.

На рис. 2 видно, что начальный участок роста кристалла (до  $x \approx 0.48$  см) хорошо описывается в рамках модели БПС:

$$k(x) = \frac{c_s(x)}{c_0} = k^* - (k^* - k_0)e^{-\alpha x}, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{R}{D} \frac{k_0}{k^*} \frac{1}{1 - (1 + \Delta)e^{-\Delta}}, \quad (3)$$

$$k^* = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}}, \quad \Delta = \frac{R\delta}{D}, \quad (4)$$

$$\delta = \delta_v (D/v)^{1/2} = 4.6(vL/V_\infty)^{1/2}(D/v)^n [37], \quad (5)$$

со следующими параметрами:

- начальная концентрация примеси в жидкой фазе  $c_0 = 5.6 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>,
- концентрация примеси в кристалле в стационарном режиме  $c_s^* = 5.15 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>,
- эффективный коэффициент распределения примеси в стационарном режиме  $k^* = 0.92$ ,
- $R = 4.2 \times 10^{-4}$  см/с,
- скорость конвективного потока за пределами пограничного слоя  $V_\infty = 8.4 \times 10^{-3}$  см/с.

Таблица 1. Свойства кристалла и расплава GaSb

Параметр	Обозна- чение	Значение	Ссылка
Температура плавления, °Х	$T_m$	712	[20]
Угол роста	$\varepsilon$	10°	[21]
		15°	[22]
		28°	[23]
Угол контакта расплава с поверхностью $\text{SiO}_2$ (кварц)	$\alpha_m$	121°	[24]
Угол контакта расплава с поверхностью С (графит)	$\alpha_c$	128°	[24]
Поверхностное натяжение на поверхности раздела расплав–газ при 725°C (эрд/см)	$\sigma_m$	454	[25]
		453	[24]
		450	[23]
Удельная энергия поверхности раздела кристалл–газ для грани (111) (эрд/см)	$\sigma_s$	910	[26]
Удельная энергия поверхности раздела расплав–кристиалл (эрд/см)	$\sigma$	~130	Оценено по среднему атомному номеру
Температурная зависимость $\sigma_m$ (эрд/см · К)	$\partial\sigma_m/\partial T$	0.11 0.098±0.027	[25]
Плотность расплава ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) при 712°C при 1000°C	$\rho$	$6.05 \times 10^3$ $5.87 \times 10^3$	[12]
Коэффициент диффузии Тe в кристалле при $T_m$ ( $\text{см}^2/\text{с}$ )	$D_s$	$1.34 \times 10^{-9}$	Рассчитано по [27] <sup>1</sup>
Коэффициент диффузии Тe в расплаве при $T_m$ ( $\text{см}^2/\text{с}$ )	$D_l$	$3 \times 10^{-5}$ $5 \times 10^{-5}$	[28] [29], [20]
Теплоемкость кристалла при 298 K (эрд/г·К)	$C_{ps}$	$2.54 \times 10^6$	[20]
Теплоемкость расплава при $T_m$ (эрд/г·К)	$C_{pl}$	$3.998 \times 10^6$	[30]
Коэффициент теплопроводности расплава при $T_m$ (эрд/см·с·К)	$\chi_l$	$21.7 \times 10^5$	[31]
Коэффициент теплопроводности кристалла при $T_m$ (эрд/см·с·К)	$\chi_s$	$7.81 \times 10^5$	[31]
Коэффициент температуропроводности расплава при $T_m$ ( $\text{см}^2/\text{с}$ )	$\lambda_l$	$9 \times 10^{-2}$	—
Коэффициент температуропроводности кристалла при $T_m$ ( $\text{см}^2/\text{с}$ )	$\lambda_s$	$5.5 \times 10^{-2}$	—
Кинематическая вязкость расплава при $T_m$ ( $\text{см}^2/\text{с}$ )	$\nu$	$3.75 \times 10^{-3}$	[30]
Динамическая вязкость расплава при $T_m$ (г/см·с)	$\mu$	$2.261 \times 10^{-2}$	[30]
Объемный коэффициент температурного расширения расплава ( $\text{K}^{-1}$ )	$\beta_T$	$9.6 \times 10^{-5}$	[32]
Кинетический коэффициент ступени на грани (111) ( $\text{см}/\text{с} \cdot \text{К}$ )	$\beta$	18	[33]

<sup>1</sup> В [28] при вычислении диффузионных параметров Тe в кристалле GaSb (предэкспоненциального множителя  $D_0$  и энергии активации  $Q$ ) была допущена ошибка, которая затем была перенесена в книгу “Атомная диффузия в полупроводниках”, п/ред Д.Шоу. М.: Мир. 1975. 684 С. Правильные значения диффузионных параметров следующие:  $D_0 = 1.53 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $Q = 2.21 \times 10^{-12} \text{ эрг}$ .

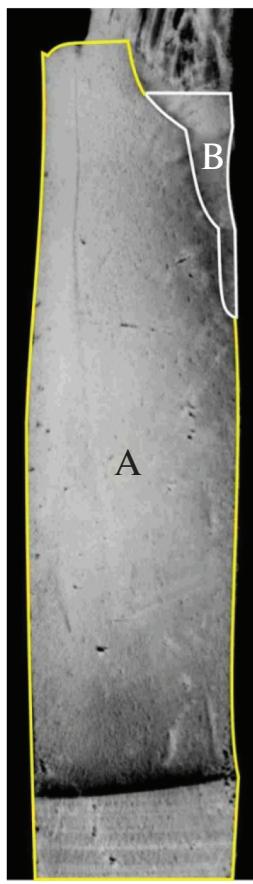


Рис. 1. Области кристаллизации окружного фронта (A) и грани (B).

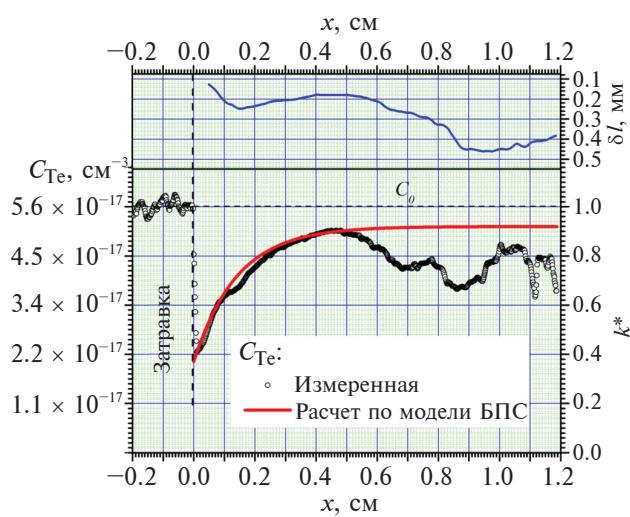


Рис. 2. Усредненное параллельно фронту кристаллизации распределение Тe в области роста окружного фронта и расчет по модели БПС. В верхней части рисунка приведен график изменения зазора  $\delta l$  между стенкой ампулы и левой стороной кристалла со сдвигом на 0.5 мм (пояснения см. в тексте).

Поскольку одномерные аналитические модели построены в предположении постоянства скоростей роста кристалла и конвективных потоков, то, строго говоря, они не могут быть применены для анализа участка кристалла при  $x > 0.48$  см, где наблюдаются значительные вариации эффективного коэффициента распределения примеси в стационарном режиме  $k^*$ . Однако, считая, что к данному моменту рост кристалла вышел на стационарный режим, а последующие изменения  $k^*$  происходили достаточно медленно, можно в первом приближении использовать стационарное решение в модели БПС для оценки изменения параметров процесса. Как уже указывалось, такое решение зависит от отношения скоростей конвекции и роста кристалла и не позволяет определить величины этих параметров одновременно. Поэтому для их оценки мы будем привлекать дополнительные соображения.

Уровень остаточной микрогравитации для различных космических аппаратов составляет величину  $\sim 10^{-5} - 10^{-4} g/g_0$  ( $g_0 = 980$  см/с), что в нашем случае должно вызывать конвекцию со скоростями порядка  $\sim 10^{-6} - 10^{-4}$  см/с [18]. Полученное нами значение скорости  $V = 8.4 \times 10^{-3}$  см/с минимум на полтора порядка больше, что заставляет предположить превосходящий вклад термо-капиллярной конвекции (конвекции Марангони), обусловленной градиентом поверхностного натяжения расплава в условиях неоднородного теплового поля.

В условиях бесконтактного роста кристалла, когда его диаметр меньше внутреннего диаметра ростового контейнера, вблизи фронта кристаллизации образуется участок свободной поверхности расплава, называемый мениском (основная часть расплава находится в контакте со стенками контейнера). В процессе роста кристалла мениск движется вместе с фронтом кристаллизации. Такая модель была впервые предложена в [38, 39] и впоследствии обсуждалась в [40–42] (главным образом, в плане происхождения мениска).

Высота мениска (рис. 3) зависит от его формы, расстояния между кристаллом и стенкой контейнера  $\delta l$ , угла смачивания расплавом стенки контейнера  $\alpha_m$  и угла роста  $\varepsilon = \phi - \theta$  ( $\theta$  — угол между поверхностью фронта кристаллизации и боковой поверхностью кристалла,  $\phi$  — угол между поверхностью мениска и фронтом кристаллизации). Точка  $O$  — это точка пересечения трехфазной линии с плоскостью рисунка. Значения углов  $\alpha_m$  и  $\varepsilon$  вместе с другими параметрами для GaSb приведены в табл. 1.

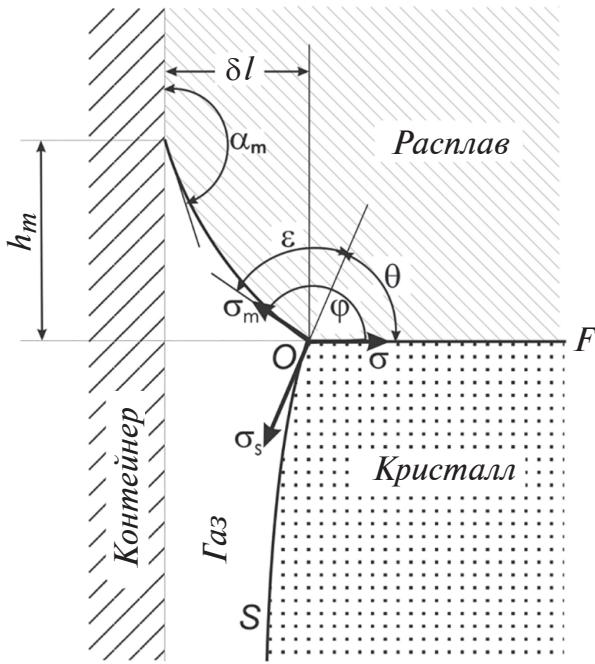


Рис. 3. Геометрия межфазных границ вблизи фронта кристаллизации при отсутствии контакта кристалла со стенками контейнера.

Аппроксимируя образующую поверхности мениска дугой окружности, высоту  $h_m$  мениска можно оценить по формуле:

$$h_m = \delta l \frac{\sin \alpha_m + \cos \varphi}{\cos \alpha_m + \sin \varphi}. \quad (6)$$

Для случая роста кристалла постоянного диаметра ( $\theta = 90^\circ$ ,  $\varphi = 90^\circ + \varepsilon$ ) имеем

$$h_m = \delta l \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha_m - \varepsilon}{2}. \quad (7)$$

Между левой стороной образца и стенкой ампулы имелся существенный зазор, размер которого менялся со временем. Сопоставление графиков (рис. 2) показывает, что между изменением величины зазора  $\delta l$  и концентрацией Тe в образце имеется достаточно отчетливая корреляция.

Распространение движения жидкости с поверхности расплава внутрь его объема связано с действием сил вязкого трения и развитие этого процесса требует времени  $\sim L^2/v$  ( $L$  — характерный размер). Соответственно, между изменением величины зазора и соответствующим изменением содержания Тe в образце в нашем случае (при  $L = 0.6$  см) должно пройти время  $\sim 100$  с, что при скорости роста  $R \approx 4-5 \times 10^{-4}$  см/с составит длину прироста кристалла  $\sim 0.4-0.5$  мм. График изменения  $\delta l$  (рис. 2) дан со сдвигом на 0.5 мм,

при котором на наш взгляд, обсуждаемые ниже особенности процесса проявляются наиболее отчетливо. Заметим, что обсуждаемая ниже картина сохраняет все принципиальные черты в довольно широком интервале смещений графика  $\delta l$  относительно начала координат — от 0.2 до 1.0 мм. При этом меняются (в пределах 30 %) лишь получаемые величины скоростей роста отдельных участков кристалла и соотношение между ними.

Итак, для точек при  $x > 0.48$  см применим формулу (4), из которой находим:

$$\Delta(x) = -\ln\left(\frac{k(1-k^*(x))}{k^*(x)(1-k)}\right), \quad \text{где } k^*(x) = \frac{c_{S(x)}}{c_0}, \quad (8)$$

где  $c_0 = 5.6 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. График зависимости  $\Delta(x)$  от  $\delta l$  представлен на рис. 4. Наиболее явная корреляция между вариациями концентрации примеси в кристалле и величиной  $\delta l$  наблюдается на участках  $0.48 < x < 0.7$  см и  $0.75 < x < 0.85$  см (рис. 2). Соответствующие этим участкам значения  $\Delta(x)$  показаны на рис. 4 черным цветом. Эти точки хорошо аппроксимируются зависимостью:

$$\Delta_0(x) = \delta(x) \frac{R_0}{D} = \frac{0,047}{\delta l(x)}, \quad (9)$$

где через  $\Delta_0$  обозначена величина параметра  $\Delta$  в модели БПС при постоянной скорости  $R = R_0$ . Будем полагать, что на этих участках вариации концентрации примеси обусловлены вариациями скорости конвективного потока, а скорость роста кристалла не меняется и равна  $R_0 = 4.2 \times 10^{-4}$  см/с.

Для тех участков кристалла, где вариации концентрации Тe не коррелируют с вариациями  $\delta l$  (рис. 2), значения  $\Delta(x)$  на рис. 4 представлены красным цветом. Поскольку  $\Delta(x)$  зависит только от  $R$  и  $V_\infty$ , а величину  $V_\infty$  мы связываем с величиной  $\delta l$ , можно полагать, что участки  $\Delta(x)$ , отклоняющиеся от зависимости (9), обусловлены вариациями скорости роста кристалла  $R$ .

С учетом (5) и (9) получаем

$$V_\infty(x) = (98R_0 \delta l(x))^2 \frac{L}{D}. \quad (10)$$

Поскольку из (9) вытекает, что  $\frac{\delta(x)}{D} = \frac{0,047}{R_0 \delta l(x)}$ , а

$$R(x) = \Delta(x) \frac{D}{\delta(x)}, \quad \text{то}$$

$$R(x) = 21\Delta(x)\delta l(x)R_0, \quad (11)$$

где  $R_0 = 4.2 \times 10^{-4}$  см/с,  $L = 0.6$  см.

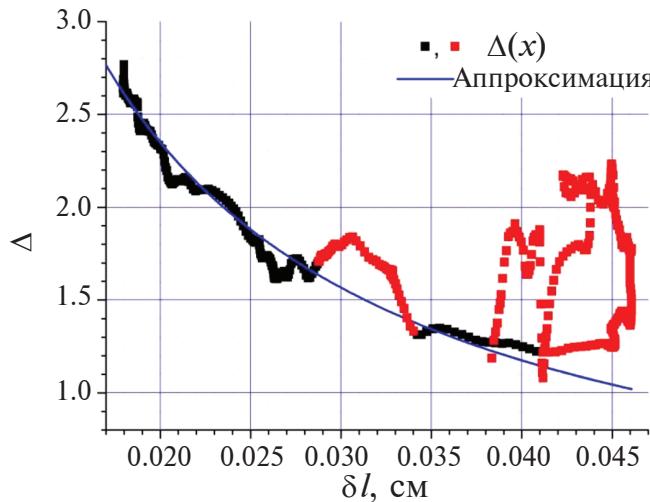


Рис. 4. Зависимость  $\Delta(x)$  от  $\delta l$ , рассчитанная по измеренным значениям  $C_{Te}$ , и ее аппроксимация по формуле (9).

### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАХВАТА ПРИМЕСИ КРИСТАЛЛОМ ПРИ НАЛИЧИИ КОНВЕКЦИИ В РАСПЛАВЕ

Для проверки найденных зависимостей было проведено 2D-моделирование движения расплава GaSb в условиях наличия его свободной поверхности вблизи фронта кристаллизации.

Рассматривалась модель конвективного тепломассопереноса в расплаве, предполагающая задание плоского движущегося фронта кристаллизации с учетом потока примеси из расплава в кристалл. Моделировалась кристаллизация с постоянной скоростью  $R = 3 \times 10^{-4} \text{ см/с}$  плоского слоя расплава GaSb:Te высотой  $L$  и длиной  $H$ , находящегося в гравитационном поле  $g$  при  $T_0 = 985 \text{ К}$  (температура плавления) и различных величинах  $T_w = 996\text{--}1057 \text{ К}$  (рис. 5), соответствующих различным температурным градиентам.

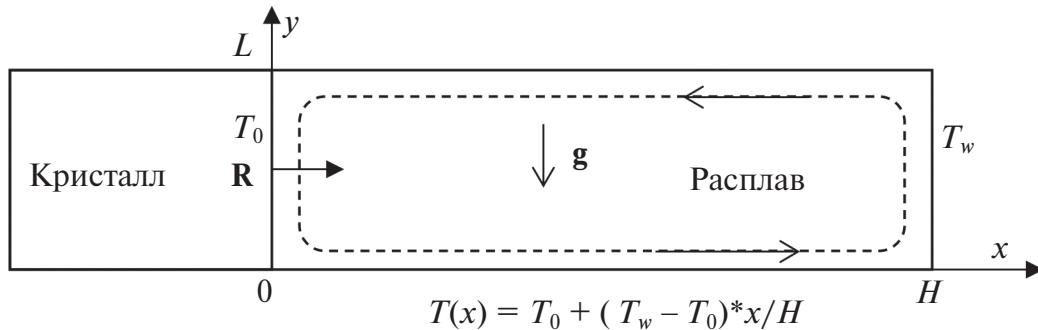


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая модель для численного решения двумерной задачи конвективной диффузии.

Векторная форма уравнений Навье–Стокса–Буссинеска переноса тепла и примеси в расплаве записывается в системе координат, связанной с движущимся фронтом кристаллизации, и имеет следующий вид [43]:

$$\partial \mathbf{V} / \partial t + ((\mathbf{V} - \mathbf{R}) \nabla) \mathbf{V} = -1/\rho \nabla P + \nu \Delta \mathbf{V} + \mathbf{g} \beta_T T, \quad (12)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{V} = 0, \quad (13)$$

$$\rho c_{pl} (\partial T / \partial t + ((\mathbf{V} - \mathbf{R}) \nabla) T) = \lambda \Delta T, \quad (14)$$

$$\partial c_L / \partial t + ((\mathbf{V} - \mathbf{R}) \nabla) c_L = D \Delta c_L. \quad (15)$$

В этой системе уравнений искомыми являются вектор скорости потока расплава  $\mathbf{V}$ , вектор скорости кристаллизации  $\mathbf{R} = (R, 0)$ , давление  $P$ , температура  $T$ , концентрация примеси  $c_L$ , которые зависят от пространственных координат и времени  $t$ .

Для уравнений (12) — (15) задавались следующие начальное и граничные условия:

на границах расплава  $V = 0$  и  $T$  задается в соответствии с рис. 5,  $(16)$

начальное распределение примеси:

$$c_L = c_0 \text{ при } t = 0, \quad (17)$$

на фронте кристаллизации ( $x = 0$ ):

$$D \nabla c_L = (1 - k) \mathbf{R} c_L, \quad (18)$$

на всех остальных границах:

$$\nabla c_L = 0. \quad (19)$$

Итерационно решалась двумерная задача (12) — (19) в прямоугольнике  $x = (0, H)$ ,  $y = (0, L)$ , в расчетах использовалась явная разностная схема 2-го порядка точности.

Расчеты для ячейки размерами  $L = 0.6$  см,  $H = 3.0$  см проводили при нулевом уровне гравитации, скорости роста кристалла  $R = 3 \times 10^{-4}$  см/с и осевом градиенте температуры  $G = 3.7$  К/см. Величину  $\delta l$  принимали равной 0.01, 0.02, 0.03 и 0.05 см, мениск моделировали двумя симмет-

рическими участками боковой поверхности расплава высотой  $h_m$  (рис. 6), которая определялась по формуле (7) при значениях углов  $\alpha_m = 121^\circ$ ,  $\varepsilon = 28^\circ$  (табл. 1).

Результаты расчетов представлены на рис. 7. Полученные данные неплохо аппроксимируются

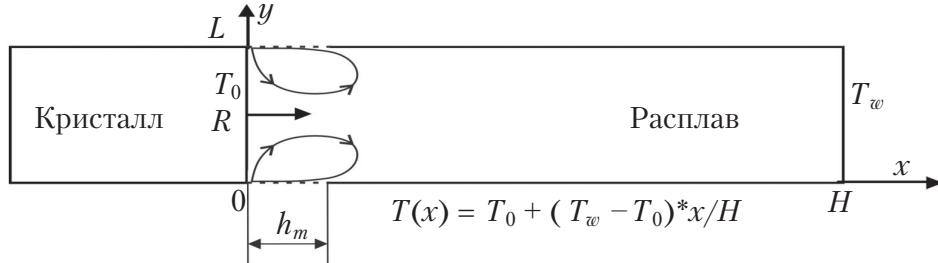


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая модель для численного расчета скорости конвекции Марангони.

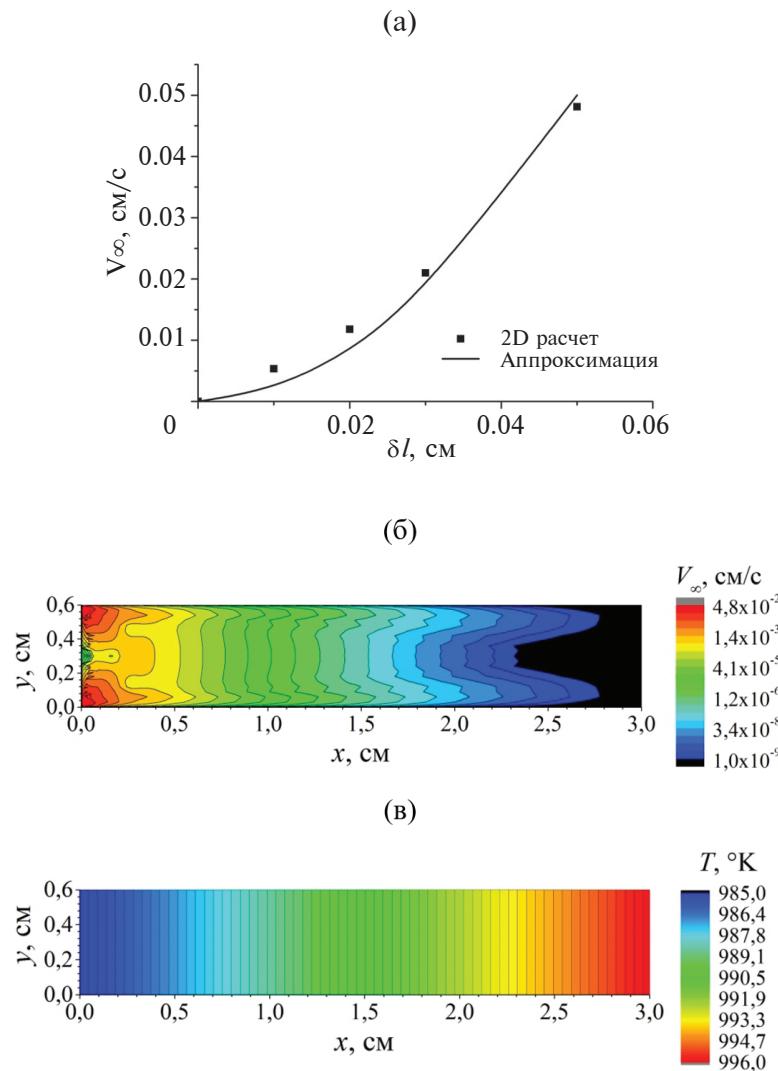


Рис. 7. Результаты 2D моделирования конвекции Марангони: а – зависимость максимальной скорости конвективного потока  $V_\infty$  от зазора  $\delta l$  между боковой поверхностью кристалла и стенкой контейнера; б – распределение скорости конвективного течения; в – распределение температуры при  $\delta l = 0.05$  см.

квадратичной зависимостью  $V_\infty(x) = 20\delta l(x)^2$  (рис. 7а). Подстановка параметров, при которых проводилось моделирование, в формулу (10) дает близкую зависимость  $V_\infty(x) = 17\delta l(x)^2$ .

Таким образом, проведенные выше оценки представляются вполне разумными, что позволяет использовать формулы (10) и (11) для расчётов  $V_\infty(x)$  и  $R(x)$ .

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ начального переходного режима роста кристалла в рамках модели БПС позволил определить параметры роста кристалла на начальном (до выхода на стационарный режим) участке роста кристалла:  $c_0 = 5.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $c_S^* = 5.15 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $k^* = 0.92$ ,  $R = 4.2 \times 10^{-4} \text{ см/с}$ ,  $V_\infty = 8.4 \times 10^{-3} \text{ см/с}$ . Последующие вариации эффективного коэффициента распределения могли быть вызваны колебаниями как скорости роста кристалла, так и скорости конвективного потока. Поскольку стационарное решение не позволяет определить оба этих параметра одновременно, дальнейший анализ проводился в предположении об определяющем вкладе конвекции Марангони в скорость потока расплава. В рамках этой гипотезы скорость конвективного потока определяли по величине зазора между боковой поверхностью кристалла и стенкой ростового контейнера на основе эмпирической зависимости. Это позволило определить как величину  $V_\infty$ , которая достигала значения  $6.0 \times 10^{-2} \text{ см/с}$ , так и скорость роста кристалла  $R_n$  в области окружного фронта. Было установлено, что, начиная с некоторого момента,  $R_n$  стала возрастать (до значения  $\approx 8 \times 10^{-4} \text{ см/с}$ ), но не монотонно — области относительно плавного возрастания  $R_n$  прерывались короткими участками сравнительно резкого ее снижения.

С учетом изменения величины зазора между боковой поверхностью кристалла и стенкой кристаллизационного контейнера проведена оценка интенсивности конвекции Марангони, которая показала хорошее согласие с двумерными модельными расчетами, а также изменений во времени скоростей продвижения окружного фронта кристаллизации и грани.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” и в части численного моделирования по теме государственного задания ИПМ РАН № 124013000674-0.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

Автор А.Э. Волошин является членом редколлегии журнала “Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Стрелов В.И., Куранова И.П., Захаров Б.Г., Волошин А.Э. // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 861. <https://doi.org/10.7868/S0023476114060289>
- Jiang H., Liao W., Chen E. // Symmetry. 2024. V. 16. P. 844. <https://doi.org/10.3390/sym16070844>
- Onoda K., Nanzai B. // Processes. 2024. V. 12(3). P. 609. <https://doi.org/10.3390/pr12030609>
- Левич В.Г. // Физико-химическая гидродинамика. Москва: Издательство Академии наук СССР. 1952. 538 с.
- Nishinaga T., He J., Nakamura T., Ge P., Huo C. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 174. P. 96. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)01084-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)01084-6)
- Nakamura T., Nishinaga T., Ge P., Huo C. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 211. P. 441. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00786-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00786-1)
- Ge P., Nishinaga T., Huo C., Xu Z., He J., Masaki M., Washyama M., Xie X., Xi R. // Microgravity Q. 1993. V. 3. P. 161.
- Voloshin A.E., Lomov A.A., Nishinaga T., Ge P., Huo C. // J. of Crystal Growth. 2002. V. 236. P. 501. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02200-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02200-X)
- Voloshin A.E., Nishinaga T., Ge P., Huo C. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 234. P. 12. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01621-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01621-9)
- Волошин А.Э., смольский И.Л. // Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 12.
- Voloshin A.E., Smolsky I.L. // Phys. St. Sol. (b). 1995. V. 192. P. 73. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221920109>
- Полтавцев Ю.Г. // Структура полупроводниковых расплавов. Москва: Металлургия, 1984. 232 с.
- Волошин А.Э. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 942. <https://doi.org/10.1134/S1063774513060254>
- Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N 11. P. 1987.
- Ostrogorsky A.G., Muller G. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. P. 207. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90320-v](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90320-v)
- Garandet J.P., Favier J.J., Camel D. // J. Cryst. Growth. 1993. V.130. P. 113. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90843-L](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90843-L)
- Garandet J.P., Corre S., Kaddeche S., Albuissiere T. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 209. P. 970. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00630-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00630-2)

18. Prostomolotov A.I., Verezub N.A., Voloshin A.E. // J. Cryst. Growth. 2014. V.401. P. 111.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.02.029>
19. Voloshin A.E., Prostomolotov A.I., Verezub N.A. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 45. P. 188.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2016.08.003>
20. Термодинамические Константы Веществ. База данных. Поиск по брутто-формуле.  
<http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
21. Duffar T., Dusserre P., Abadie J. // Adv. Space Res. 1995. V. 167. P. 199.  
[https://doi.org/10.1016/0273-1177\(95\)00160-G](https://doi.org/10.1016/0273-1177(95)00160-G)
22. Harter I., Duffar T., Dussere P. // Proc. 7th Eur. Symp. Mater. Fluid Sci. in Microgravity, 1989 / Oxford, UK, ESA SP-295. 1990. P. 69.
23. Tegetmeier A., Croll A., Danilewsky A., Benz K.W. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 166. P. 651-656.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00134-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00134-0)
24. Harter I., Dussere P., Duffar T., Nabot J.P., Eustathopoulos N. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 131. P. 157.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90409-P](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90409-P)
25. Дащевский М.Я., Кукуладзе Г.В., Лазарев В.Б., Миргаловская М.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 1561.
26. Cahn J.W., Hanneman R.E. // Surf. Sci. 1964. V. 1. N 4. P. 387.  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(64\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(64)90006-8)
27. Болтакс Б.И., Гуторов Ю.А. // ФТТ. 1959. Т.1. В. 7. С.1015.
28. Müller G. Convection and inhomogeneities in crystal growth from the melt. // Crystals, Properties, and Applications. 1988. V. 12. Berlin: Springer. P. 1–136.
29. Raffy C., Duffar T. // Internal Report, CEA-Grenoble, France, SES No. 15/95, 1995.
30. Saghira M.Z., Chacha M., Islamb M.R. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 234. N 2. P. 285.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01699-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01699-2)
31. Магомедов Я.Б., Билалов А.Р. // ФТТ. 2000. Т. 35. Вып. 5. С. 521.
32. Boiton P., Giacometti N., Santailler J.L., Duffar T., Nabot J.P. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 194. N 1. P. 43.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00617-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00617-4)
33. Волошин А.Э. // Кристаллография. 2015. Т.60. С. 427.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476115030248>
34. Горелик С.С., Дащевский М.Я. // Материаловедение полупроводников и диэлектриков. Москва: Металлургия, 1988. 576 с.
35. Aptea P.A., Zeng X. C. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 221903-1.  
<https://doi.org/10.1063/1.2937444>
36. Turnball D.J., Cech R.E. // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 804.  
<https://doi.org/10.1063/1.1699763>
37. Rosenberger F., Muller G. // J. Cryst. Growth. 1983. V. 65. N 1. P. 91.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(83\)90043-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(83)90043-X)
38. Бармин И.В., Земсков В.С., Раухман М.Р., Сенченков А.С., Егоров А.В., Антипов А.И., Агапова Е.А. // Гидромеханика и тепломассообмен в невесомости. М.: Наука, 1982. С. 209.
39. Земсков В.С., Раухман М.Р., Бармин И.В., Сенченков А.С., Шульпина И.Л., Сорокин Л.М. // Физика и химия обработки материалов. 1983. № 5. С. 56.
40. Wilcox W.R., Regel L.L. // Microgravity Sci. Technol. 1995. V. VIII/1. P. 56.
41. Duffar T., Paret-Harter I., Dussere P. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 100. P. 171.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90620-Z](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90620-Z)
42. Duffar T., Boiton P., Dussere P., Abadie J. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 179. P. 397.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00178-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00178-4)
43. Полежаев В.И., Бунэ А.В., Верезуб Н.А., Глушко Г.С., Грязнов В.Л., Дубовик К.Г., Никитин С.А., Простомолотов А.И., Федосеев А.И., Черкасов С.Г. // Математическое моделирование конвективного тепломассообмена на основе уравнений Навье–Стокса. Москва: Наука, 1987. 272 с.

## INVESTIGATION OF MARANGONI CONVECTION DURING CONTACTLESS CRYSTAL GROWTH IN MICROGRAVITY CONDITIONS

A. E. Voloshin<sup>1, 2, 3,\*</sup>, E. B. Rudneva<sup>1</sup>, V. L. Manomenova<sup>1</sup>, A. I. Prostomolotov<sup>4</sup>, N. A. Verezub<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics,  
National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 119333, Russia*

<sup>2</sup>*Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047, Russia*

<sup>3</sup>*National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, 119049, Russia*

<sup>4</sup>*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of Russian Academy of Sciences, Moscow 119526, Russia*

*\*e-mail: voloshin@crys.ras.ru*

The influence of melt meniscus length on the velocity caused by Marangoni convection during non-contact crystal growing has been studied by using Te-doped GaSb single crystal grown under microgravity conditions.

**Keywords:** Marangoni convection, microgravity, growth from melt, modeling of growth process, mass transfer, Barton–Prim–Slichter model.

УДК 548.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКИ НИТРИДА КРЕМНИЯ, В КОТОРУЮ ИМПЛАНТИРОВАНЫ ИОНЫ ЦИНКА

© 2024 г. В. В. Привезенцев<sup>a,\*</sup>, А. А. Фирсов<sup>a</sup>, В. С. Куликаускас<sup>b</sup>, Д. А. Киселев<sup>c</sup>,  
Б. Р. Сенатулин<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук,  
Москва, 117218 Россия

<sup>b</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 20.05.2024 г.

Приведены результаты исследования нанокластеров в пленке  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на подложке из Si, в которую имплантированы ионы  $^{64}\text{Zn}^+$  с энергией 40 кэВ при дозе  $5 \times 10^{16}/\text{см}^2$ . Пленку  $\text{Si}_3\text{N}_4$  наносили на кремниевую подложку газофазным методом. Затем образцы после имплантации отжигали на воздухе в диапазоне температур 400–700°C с шагом 100°C в течение 1ч на каждом шаге. Морфология поверхности образцов была исследована с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Профили имплантированной примеси и элементов пленки, а также химическое состояние иона Zn исследовали с помощью рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии. Методом сканирующей зондовой микроскопии обнаружено, что после имплантации вблизи поверхности пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  зафиксированы отдельные кластеры металлического цинка размером порядка 100 нм и менее. В процессе отжига происходит их рост с одновременным превращением в фазу  $\text{ZnSiN}_2$  и, возможно, в фазы оксида и силицида цинка вблизи поверхности. После отжига при температуре 700°C в пленке  $\text{Si}_3\text{N}_4$  образуются Zn-содержащие кластеры размером около 100 нм.

**Ключевые слова:** кремниевая подложка, пленка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , имплантация цинка, нанокластеры, отжиг в окислительной среде, оксид цинка.

DOI: 10.31857/S1028096024120049, EDN: QXGGUU

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время нанокластеры оксида цинка привлекают большое внимание из-за их возможного применения в устройствах микроэлектроники [1].  $\text{ZnO}$  является прямозонным полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и имеет большую энергию связи между электроном и дыркой в экситоне (60 мэВ). Поэтому такой материал перспективен в оптоэлектронных устройствах. Он также обладает сорбционным эффектом [2] и в форме наночастиц (НЧ) является ферромагнетиком уже при комнатной температуре [3]. Поэтому нанокластеры  $\text{ZnO}$

перспективны для создания газовых и химических датчиках для биологии и медицины [4–6] и устройств спинtronики [7]. В настоящее время известно также применение нанокластеров  $\text{ZnO}$  в солнечных элементах нового поколения — ячейках Гретцеля (Gratzel M.) [8]. Обычно нанокластеры оксида цинка создают, например, в кварце методом ионной имплантации с последующим термическим окислением [9–12].

В настоящей работе приведены результаты исследования нанокластеров в пленке  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ , в которую имплантированы ионы  $^{64}\text{Zn}^+$  с энергией 40 кэВ при дозе  $5 \times 10^{16}/\text{см}^2$ . Пленку  $\text{Si}_3\text{N}_4$  пред-

варительно наносили на кремниевую подложку газофазным методом. Затем образцы после имплантации отжигали на воздухе в диапазоне температур 400–700°C с шагом 100°C в течение 1 ч на каждом шаге. Настоящая работа является фактическим продолжением ранее осуществленной работы [13].

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Технология подготовки образцов описана в работе [13].

Морфология поверхности образцов была исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Ntegra Prima (НТ-МДТ Спектрум Инструмент, Россия) в полуконтактном режиме, сигнал поверхностного потенциала регистрировали на втором проходе с применением зонда Кельвина на высоте 50 нм от поверхности пленок. При измерениях использовали кантителевер марки NSG10/Pt (НТ-МДТ СИ) с жесткостью 8 Н/м и резонансной частотой свободных колебаний 210 кГц. Обработка полученных изображений осуществлена в программе Gwyddion (версия 2.60) [14].

Состояние Zn в пленках определяли с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (РФЭС) PHI5500 VersaProbe II. Калибровка шкалы энергии связи  $E_{\text{св}}$  была проведена по энергиям линий Au4f (84.0 эВ) и Cu2p<sup>3</sup> (932.6 эВ). Погрешность определения энергий связи составила 0.2 эВ. Источником возбуждения служило монохроматизированное AlK<sub>α</sub>-излучение ( $h\nu = 1486.6$  эВ) с мощностью источника 25 Вт, диаметр пучка составлял 100 мкм. При исследовании использовали нейтрализатор. При учете эффекта компенсации в каждом отдельном измерении оже-спектры были сдвинуты в сторону меньших значений энергии связи на величину около 1–2 эВ, перекомпенсация была разная у разных образцов, а также она иногда изменялась в процессе травления при профильном анализе. Для коррекции на исходной поверхности образцов (до имплантации ионов цинка и отжига) использовали линию C1s (285 эВ). На большой глубине, где мало или совсем нет Zn, для этих целей использовали одновременно линии N1s и Si2p. Сдвиг по энергии подбирали так, чтобы обе эти линии были максимально близки к справочным значениям [15, 16] для Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  $E_{\text{св}}(\text{N}1s) = 397.4$  эВ,  $E_{\text{св}}(\text{Si}2p) = 101.8$  эВ.

Обзорные спектры были сняты в диапазоне 0–1100 эВ при энергии пропускания анализатора  $E_{\text{pass}} = 117.4$  эВ с шагом 1 эВ. Спектры высокого

разрешения методами РФЭС состояния Zn2p<sup>3</sup> и ОЭС перехода Zn LMM (Zn L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>) сняты при  $E_{\text{pass}} = 23.5$  эВ и с шагом 0.2 эВ или при  $E_{\text{pass}} = 29.35$  эВ и с шагом 0.25 эВ. Корректировку шкалы энергии связи ( $E_{\text{св}}$ ) не проводили. Химическое состояние цинка определяли с помощью оже-параметра  $\alpha' = E_{\text{кин}}(\text{Zn L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}) + E_{\text{св}}(\text{Zn}2p^3)$ , где  $E_{\text{кин}}(\text{Zn L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}) = 1486.6 - E_{\text{св}}(\text{Zn L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45})$  в эВ.

При элементном анализе атомные концентрации определяли методом факторов относительной элементной чувствительности [17] по обзорным спектрам и профилям травления. Концентрации определяли по измеренным интегральным интенсивностям следующих линий: C1s, O1s, Si2s, N1s, Zn2p<sup>3</sup>. Для послойного анализа использовали травление ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 1 кэВ с пучком размером 1×1 мм. При травлении использовали нейтрализацию. Травление проводили в альтернативном режиме (чередование этапов съемки и травления). Скорость травления, определенная на термическом оксиде кремния, в данном режиме составляет примерно 5.3 нм/мин. Снятие профилей травления проводили с остановками для снятия спектров высокого разрешения, а затем полученные концентрационные профили объединяли.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследования с помощью атомно-силовой микроскопии

По данным сканирующей зондовой микроскопии обнаружено, что после имплантации вблизи поверхности пленки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> зафиксированы отдельные нанокластеры металлического цинка (рис. 1а), которые проявляются на изображении поверхностного потенциала в виде темных областей диаметром менее 1 мкм с меньшим значением потенциала по сравнению с пленкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (рис. 1б). Установлено также, что среднеквадратичная шероховатость поверхности образца после имплантации составляет  $R_{\text{ms}} = 0.7$  нм. После отжига пленки при 700°C наблюдали увеличение значения среднеквадратичной шероховатости поверхности до  $R_{\text{ms}} = 1$  нм (рис. 2а).

Гистограммы распределения радиуса частиц в исследуемых образцах представлены на рис. 3. Полученные зависимости хорошо описываются гауссовским распределением, согласно которому для образа после имплантации средний размер частиц составил  $D_1 = 105 \pm 3$  нм (рис. 3а), а для отожженного образца —  $D_2 = 83 \pm 3$  нм (рис. 3б).

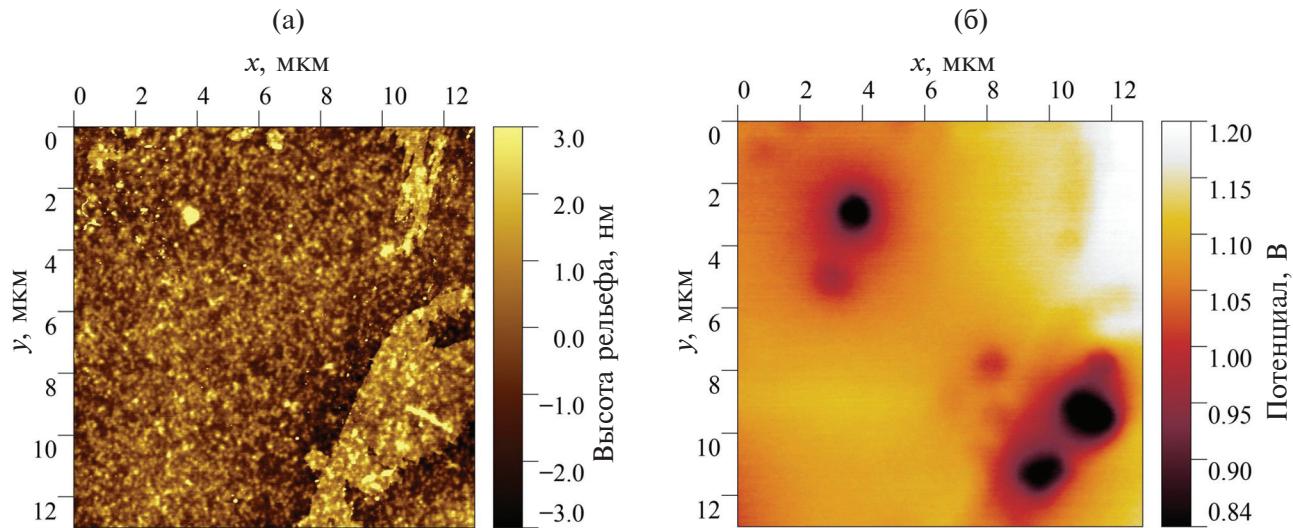


Рис. 1. Изображения пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  после имплантации: а – топография; б – сигнал поверхностного потенциала.

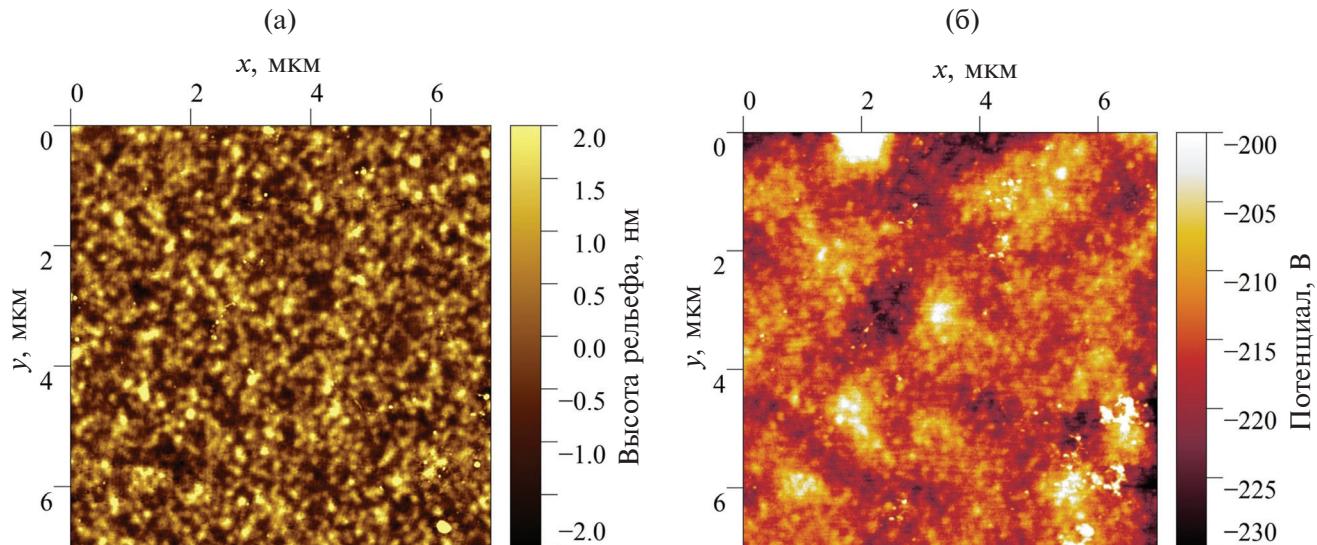


Рис. 2. Изображения пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  после отжига при 700°C: а – топография; б – сигнал поверхностного потенциала.

Также следует отметить изменения в значениях и смене знака сигнала поверхностного потенциала — с положительного для имплантированной пленки (рис. 4, кривая 1) на отрицательный для отожжённой при 700°C (рис. 4, кривая 2).

Из этого следует, что нанокластеры в отожжённом образце уже не состоят из проводящего материала ( $\text{Zn}$ ), а скорее всего, состоят из диэлектрического материала, наиболее вероятно из оксида цинка  $\text{ZnO}$ .

#### *Исследования методами рентгеновской фотомагнитной и оже-электронной спектроскопии*

На рис. 5 и 6 представлены профили элементов в образце после имплантации в него ионов цинка

и после отжига при 700°C. Максимум имплантированного цинка несколько уширен и располагается на глубине около 27 нм. Из профилей на рис. 5 видно, что в образце после имплантации атомы кислорода находятся на поверхности пленки нитрида кремния в слое толщиной до 5 нм. В саму пленку  $\text{Si}_3\text{N}_4$  после имплантации цинка кислород почти не проникает. На поверхности возможно образование тонкого слоя состава  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ , толщину которого использованными средствами определить практически невозможно.

На рис. 6 видно, что после отжига при 700°C на поверхности образца присутствует увеличившийся слой, содержащий адсорбированный кислород, толщиной 6–8 нм. Этот слой, предположительно, может состоять из оксинитрида кремния

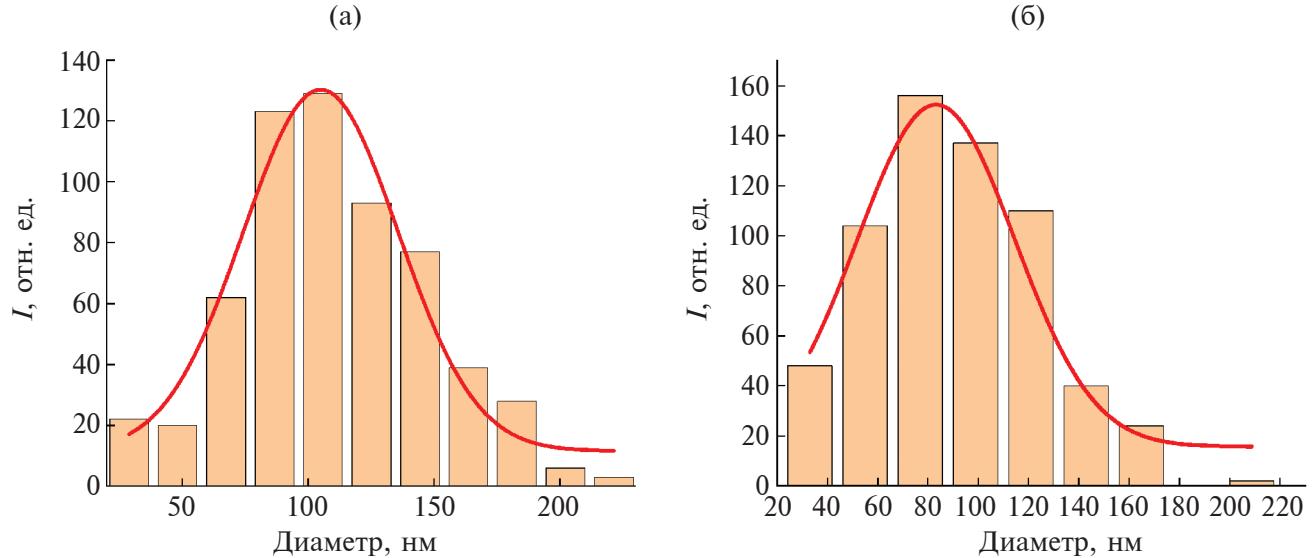


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц в плоскости по размеру: а – после имплантации; б – после отжига при 700°C.

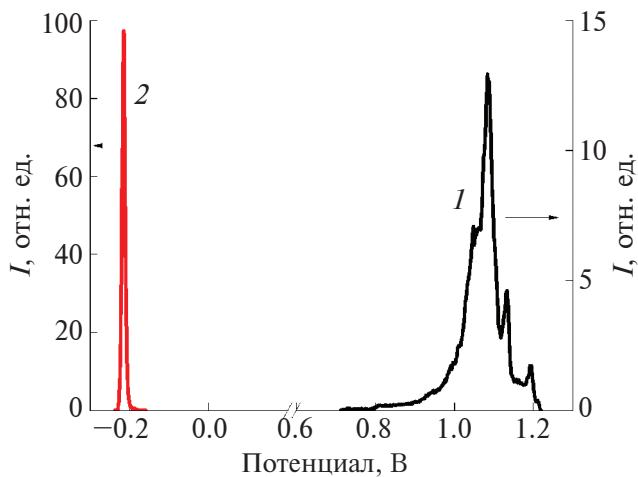


Рис. 4. Гистограммы распределения поверхностного потенциала: 1 – после имплантации; 2 – после отжига при 700°C.

( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Профиль имплантированного цинка несколько изменил свою форму: кроме главного максимума, который несколько сдвинулся к поверхности и находится теперь на глубине примерно 23 нм, на поверхности появился дополнительный максимум. Такое поведение концентрационного профиля имплантированной примеси достаточно очевидно, поскольку хорошо известно [18], что при длительном отжиге (как и в нашем случае) профиль имплантированной примеси имеет тенденцию сдвигаться к поверхности, которая является для нее неограниченным стоком дефектов.

В табл. 1 и 2 приведены оже-параметры ( $AP$ ) на разной глубине в образце в точках определен-

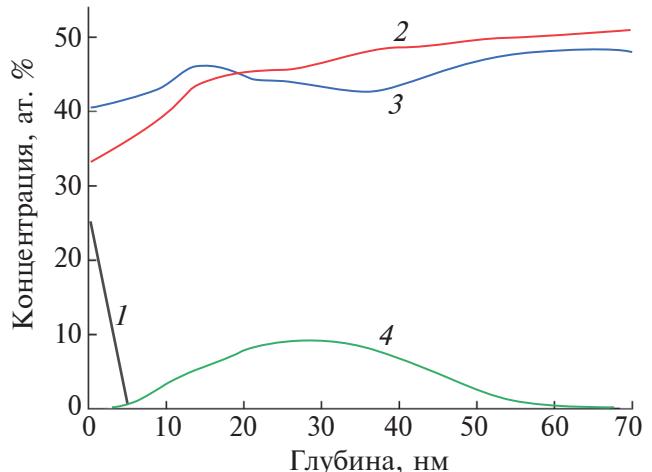
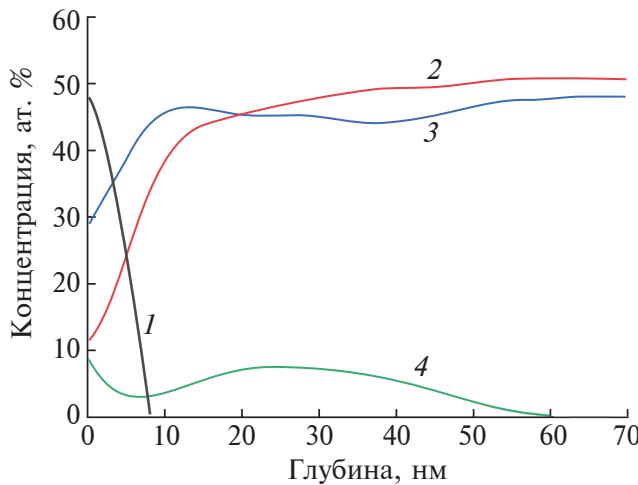


Рис. 5. Профили концентрации элементов после имплантации: 1 – O; 2 – N; 3 – Si; 4 – Zn.

ния концентрационных профилей. Соответствующие РФЭС- и оже-спектры цинка приведены на рис. 7 и 8.

В базе NIST [15] приведены значения оже-параметров состояния  $2p^{3/2}$  и перехода  $L_3M_{45}M_{45}$  для  $\text{Zn}^0$ , равные 2013.4–2014.4 эВ, а для цинка в  $\text{ZnO}$  2009.5–2011.0 эВ. Оже-параметр для цинка в  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  равен 2012.3 эВ, а  $E_{\text{cb}}(\text{Zn}2p^3) = 1022.0$  эВ,  $E_{\text{кин}} = 990.0–990.3$  эВ [19]. Низкое значение оже-параметра цинка в исследованных образцах свидетельствует о том, что после имплантации в пленку нитрида кремния цинк находится в состоянии с положительным зарядом от 1+ до 2+. Так как кислорода в этой области образца нет, то за ионное состояние цинка ответственны связи



**Рис. 6.** Профили концентрации элементов после отжига при 700°C: 1 — O; 2 — N; 3 — Si; 4 — Zn.

**Таблица 1.** Оже-параметр  $AP$  для состояния  $2p^{3/2}$  и перехода  $L_3M_{45}M_{45}$  для цинка в образце после имплантации на различной глубине. Погрешность определения  $AP$  составляет 0.5 эВ

Глубина, нм	$AP$ , эВ
0	2010.8
5.3	2011.6
23.9	2011.4
45.1	2011.2
55.7	2010.9

**Таблица 2.** Оже-параметр  $AP$  для состояния  $Zn2p^{3/2}$  и перехода  $L_3M_{45}M_{45}$  для цинка в образце после отжига при 700°C на различной глубине. Погрешность определения  $AP$  составляет 0.5 эВ

Глубина, нм	$AP$ , эВ
0	2009.3
2.7	2010.3
13.3	2011.4
29.2	2011.2
50.4	2011.1

с азотом. В системе Zn—Si—N возможно образование тройного полупроводникового соединения  $ZnSiN_2$  [20]. Не исключено также и образование нитрида  $Zn_3N_2$  или азида цинка  $\alpha\text{-Zn}(N_3)_2$ . В настоящей работе в адсорбированном слое кислорода после имплантации сформировались Zn-содержа-

щие дефекты в виде наночастиц металлического цинка и после отжига — оксида цинка. В пленке нитрида кремния после имплантации в нее ионов цинка образовались наночастицы металлического цинка, а после отжига — предположительно его соединения с азотом согласно работе [20].

Для послойного анализа использовали травление ионами  $Ar^+$ . Следует отметить, что кислород при травлении уходит заметно медленнее и не сразу, причем здесь нужно считать, речь идет здесь о взаимодействии распыляющих ионов  $Ar^+$  с распыляемым веществом, а эффект вбивания при травлении и атомное перемешивание [21], являются факторами, ограничивающими разрешение по глубине. В нашем случае есть также систематическая ошибка, вызванная использованием усредненных факторов элементной чувствительности в программе Multipak [22], которая она может достигать значительной величины (до 30 ат. %).

На рис. 7 представлены РФЭС- (рис. 7а) и оже-спектры (рис. 7б) от образцов после имплантации. На рис. 7а видно, что с изменением глубины исследования максимум РФЭС-спектров цинка практически не изменяется и составляет 1022.3 эВ. Это соответствует оксиду цинка, согласно [23], (РФЭС-максимум при 1022.0 эВ) и положительному заряду цинка. Из анализа рис. 7б следует, что при изменении глубины в образце максимум оже-спектров не изменяется и составляет 989.0 эВ, что соответствует положительному заряду цинка в пределах от 1 до 2, т.к. для оксида цинка  $ZnO$  положение максимума оже-пика соответствует значению 989.0 эВ, а для металлического цинка — 992.0 эВ [23]. Низкое значение  $AP$  цинка свидетельствует о том, что к оксиду цинка  $ZnO$  может подмешиваться нестехиометрическая фаза  $Zn_2O$  или даже фаза металлического цинка, что менее вероятно. Все это относится к тонкому слою, в котором есть кислород.

**Спектры цинка в точках измерения профилей образца после отжига при 700°C.** Образец после отжига при 700°C травился 0.5 мин на глубину 2.5 нм. На рис. 8 представлены результаты РФЭС и оже-спектры образцов после имплантации. На рис. 8а видно, что с изменением глубины исследования максимум РФЭС-спектров цинка немного изменяется от 1022.7 до 1022.2 эВ. Положение самого максимума сигнала РФЭС практически не изменилось от случая после имплантации. Однако уменьшение значения энергии связи, соответствующей максимуму РФЭС-спектра может быть обусловлено погрешностью измерений. Из рис. 8б следует, что при изменении глубины максимум оже-спектров

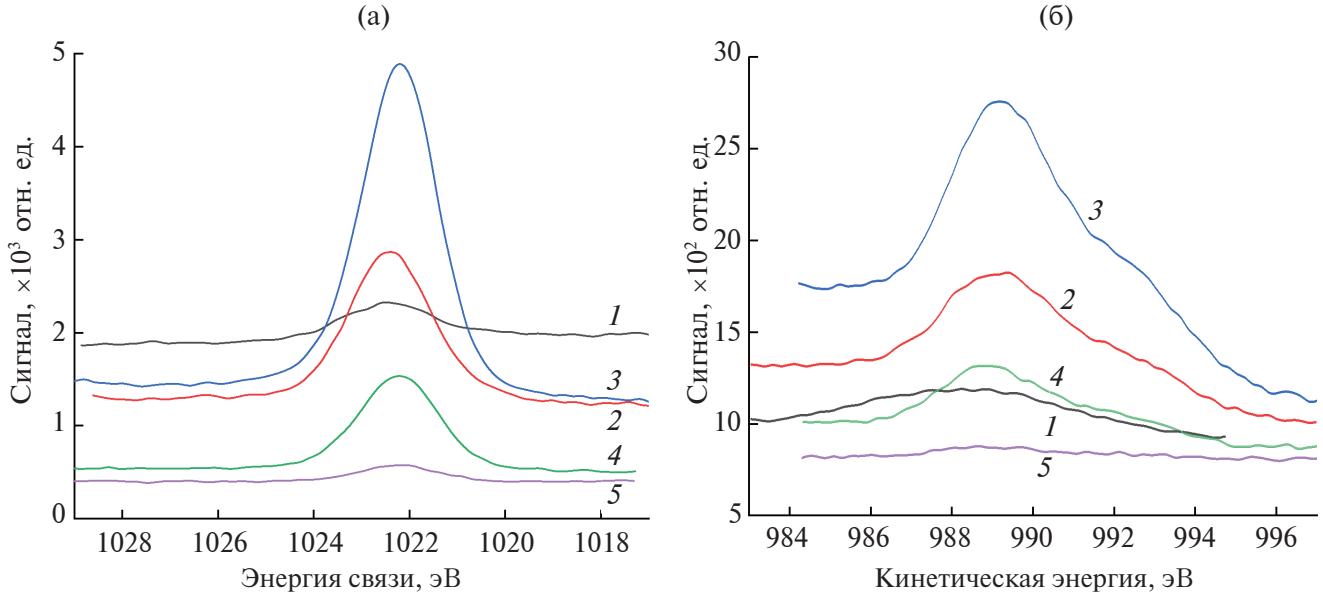


Рис. 7. РФЭС (а) и оже-спектры (б) состояния  $Zn2p^{3/2}$  и перехода  $L_3M_{45}M_{45}$  образца после имплантации, полученные от области на глубине 0 (1); 5.3 (2); 23.9 (3); 45.1 (4); 55.7 (5).

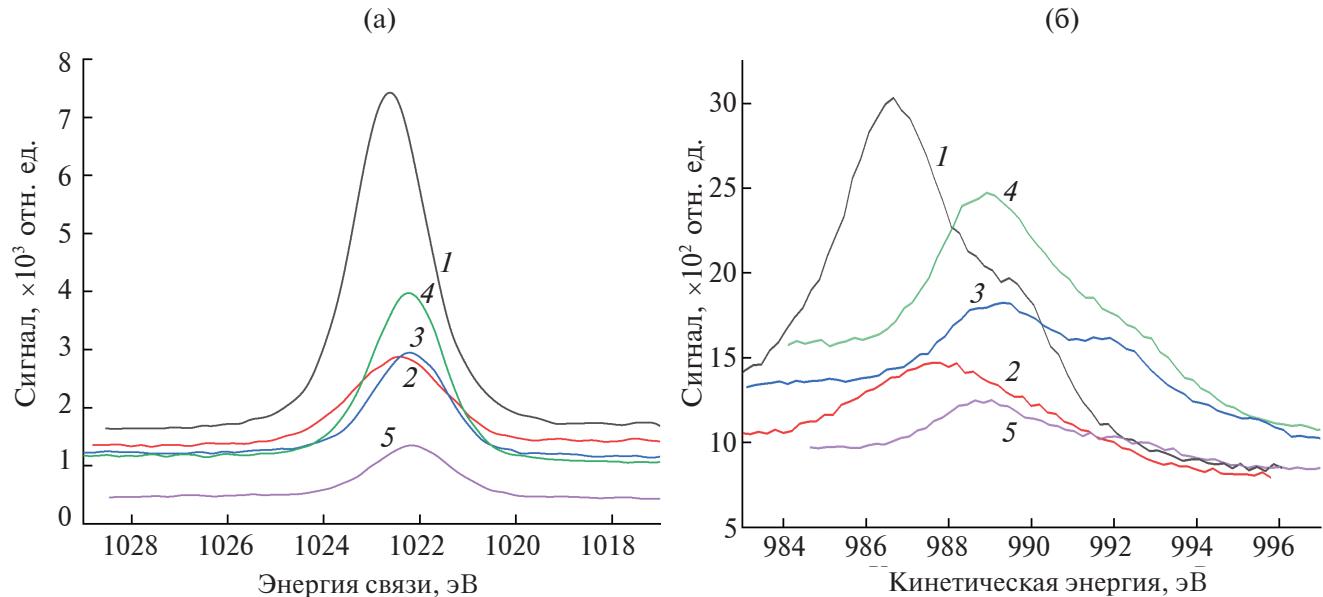


Рис. 8. РФЭС (а) и оже-спектры (б) состояния  $Zn2p^{3/2}$  и перехода  $L_3M_{45}M_{45}$  образца после отжига при  $700^{\circ}\text{C}$ , полученные от области на глубине 0 (1); 2.7 (2); 13.3 (3); 29.2 (4); 50.4 (5).

изменяется от 986.7 до 988.8 эВ. Это увеличение энергии расположения максимума оже-спектра свидетельствует об уменьшении положительного заряда цинка. Для этого образца оже-параметр состояния  $2p^{3/2}$  и перехода  $L_3M_{45}M_{45}$  существенно ниже, чем у образца после имплантации, т.е. в данном случае положительный заряд цинка выше, чем после имплантации, и имеет заряд  $2^{+}$ .

Используемый в настоящей работе метод РФЭС, как известно, практически на всех по-

верхностях обнаруживает углерод [24]. По своей природе это — адсорбированные из воздуха углеводородные соединения, которые часто используют в РФЭС для коррекции шкалы энергии связи. После отжига в окислительной среде при  $700^{\circ}\text{C}$  на поверхности исследуемой пленки нитрида кремния становится меньше адсорбированного углерода из-за его выгорания. Уменьшение количества адсорбированного углерода при отжиге не влияет на свойства самой пленки.

## ВЫВОДЫ

После имплантации ионов цинка в пленку нитрида кремния вблизи поверхности пленки, на глубине около 20 нм, были обнаружены кластеры металлического Zn со средним размером около 100 нм. В процессе последовательных этапов отжига на воздухе происходило превращение фазы металлического Zn в фазу, содержащую положительно заряженный ион цинка. После отжига при 700°C на поверхности пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в слое, содержащем адсорбированный кислород, образуются фазы оксида  $\text{ZnO}$  или силицида цинка  $\text{Zn}_3\text{SiO}_4$ , а внутри пленки — фазы  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  или  $\text{ZnSiN}_2$ . После отжига при 700°C Zn-содержащие нанокластеры также имели средний размер менее 100 нм.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН по теме № FNEF-2024-0001 “Создание и реализация доверенных систем искусственного интеллекта, основанных на новых математических и алгоритмических методах, моделях быстрых вычислений, реализуемых на отечественных вычислительных системах” (1023032100070-3-1.2.1).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application, Wiley, Chichester, 2011.
2. Zain J.H., Ramkumar J., Sankaran C., Tyagi A.K. // Separation Science Technology. 2019. V. 55. Iss. 11. P. 1.  
<https://www.doi.org/10.1080/01496395.2019.1617746>
3. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Myatliev A.A., Straumal P.B., Schütz G., van Aken P.A., Goering E., Baretzky B. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205206>
4. Liu Y.X., Liu Y.C., Shen D.Z., Zhong G.Z., Fan X.W., Kong X.G., Mu R., Henderson D.O. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 240. P. 152.
5. Urfıa Y., Çorunlu V., Altindal A. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 264. P. 124473.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124473>
6. Sirelkhatim A., Mahmud S., Seenī A., Kaus N.H.M., Ann L.C., Bakhorī S.K.M., Habsah H., Dasmawati M. // Nano-Micro Lett. 2015. V. 7. P. 219.  
<https://www.doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>
7. Inbasekaran S., Senthil R., Ramamurthy G., Sastry T.P. // Intern. J. Innov. Res. Sci. Engineer. Technol. 2014. V. 3. Iss. 1. P. 8601.
8. Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
9. Amekura H., Takeda Y., Kishimoto N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 222. P. 96.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.003>
10. Yang J., Liu X., Yang L., Wang Y., Zhang Y., Lang J., Gao M., Wei M. // J. Alloys Compd. 2009. V. 485. P. 743.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.070>
11. Shen Y., Li Z., Zhang X., Zhang D., He W., Xue Y., Gao Y., Zhang X., Wang Z., Liu C.L. // Optical. Mater. 2010. V. 32. Iss. 9. P. 961.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.033>
12. Zatsepin D., Zatsepni A., Boukhvalov D.W., Kurmaev E.Z., Pchelkina Z.V., Gavrilov N.V. // J. Non-Cryst. Solids. B. 2016. V. 432. P. 183.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.002>
13. Tereshchenko A.N., Privezentsev V.V., Firsov A.A., Kulikauskas V.S., Zatekin V.V., Voronova M.I. // J. Surf. Investig.: X-ray, Synchr. Neutr. Tech. 2023. V. 17. P. 1232.  
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451023060198>
14. Gwyddion Programm. (2021) Czech Metrology Institute. <http://gwyddion.net>
15. National Institute of Standards and Technology. (2000) Gaithersburg, USA.  
<https://www.nist.gov>
16. Moulder J.F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Physical Electronics, 1995. 230 p.
17. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. // Журнал аналит. химии. 2012. Т. 67. № 12. С. 1044.
18. Пирс К., Адамс А., Кац Л., Цай Дж., Сейдел Т., Макгиллес Д. Технология СБИС, в 2-х книгах. / Ред. Зи С.М. Пер. с англ. М.: Мир, 1986.
19. Futsuhara M., Yoshioka K., Takai O. // Thin Solid Films. 1998. V. 322. P. 274.
20. Coelho-Jún H., Silva B.G., Labre C., Loreto R.P., Sommer R.L. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 3248.
21. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии// Ред. Бриггс Д., Сих М.П. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 181. с.
22. MultiPak software.  
<https://multipak.software.com>
23. Thermo Fisher Scientific. (2024) Thermo Fisher Scientific Inc., USA.  
<https://www.thermofisher.com/>
24. Barr T.L., Seal S. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1995. V. 13. Iss. 3. P. 1239. <https://doi.org/10.1116/1.579868>

## STUDY OF ZINC IMPLANTED SILICON NITRIDE FILM

V. V. Privezentsev<sup>1,\*</sup>, A. A. Firsov<sup>1</sup>, V. S. Kulikauskas<sup>2</sup>, D. A. Kiselev<sup>3</sup>,  
B. R. Senatulin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Scientific Research Institute for System Analysis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218 Russia*

<sup>2</sup>*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*National University of Science and Technology “MISiS”, Moscow, 119049 Russia*

\*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

The results of a study of nanoclusters at the interface of a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film on a Si substrate implanted with <sup>64</sup>Zn<sup>+</sup> ions with a dose of  $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  and energy of 40 keV are presented. The Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film was deposited on a silicon substrate using the gas-phase method. Then the implanted samples were annealed in air in steps of 100°C for 1 hour at each step in the temperature range of 400–700°C. The surface morphology of the samples was studied using scanning probe microscopy. The profiles of the implanted impurity and film elements, as well as the chemical state of the Zn ion, were studied using X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopy. The shock pulse method revealed that after implantation, individual metallic zinc nanoclusters with a size of about 100 nm or less were detected near the surface of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film. During the annealing process, they grow with simultaneous transformation into the ZnSiN<sub>2</sub> phase and, possibly, into the phases of zinc oxide and silicide near the surface. After annealing at a temperature of 700°C, Zn-containing nanoclusters with a size of about 100 nm are formed in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film.

**Keywords:** silicon substrate, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film, zinc implantation, nanoclusters, annealing in an oxidizing environment, zinc oxide.

УДК 537.62

## ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНЫХ И МАГНИТОИМПЕДАНСНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Fe ОТ ИХ ФОРМЫ. ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СТЕКЛЯННОЙ ОБОЛОЧКИ В СЛУЧАЕ МИКРОПРОВОДОВ

© 2024 г. Н. С. Перов<sup>a,\*</sup>, В. В. Родионова<sup>b, \*\*</sup>, С. В. Самченко<sup>a</sup>, В. В. Молоканов<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, 236041 Россия

<sup>c</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: perov@magn.ru

\*\*e-mail: valeriarodionova@gmail.com

Поступила в редакцию 07.01.2024 г.

После доработки 02.03.2024 г.

Принята к публикации 03.03.2024 г.

Аморфные магнитные металлические сплавы по сравнению с кристаллическими являются достаточно новым классом материалов. Они значительно отличаются от кристаллических материалов своей структурой, физическими и магнитными свойствами. Аморфное состояние вещества — это состояние, при котором отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Отсутствие дальнего порядка часто приводит к таким изменениям физических свойств, которые трудно или невозможно получить в твердом теле с кристаллической структурой. Одним из важных факторов является крайне малое значение магнитокристаллической анизотропии, что приводит к росту вкладов магнитоупругой анизотропии и анизотропии формы. В представленной работе проведен сравнительный анализ магнитных свойств образов трех типов, приготовленных из аморфного сплава  $Fe_{77.5}Si_{12.5}B_{10}$  (ленты, толстые провода и микропровода в стеклянной оболочке). Обнаружено, что импедансные характеристики всех образцов являются весьма малыми, хотя и зависят от вида образца. Для композитных образцов (микропровод в стеклянной оболочке) магнитные свойства сильно зависят как от толщины металлической жилы, так и от отношения полной толщины микропровода к толщине металлической жилы. Полученные экспериментальные результаты представлены в виде графических зависимостей.

**Ключевые слова:** аморфный сплав, магнитные свойства, магнитный импеданс, гистерезис, магнитный микропровод, магнитная структура, композитный провод, поверхностные напряжения.

**DOI:** 10.31857/S1028096024120051, **EDN:** QXDAWE

### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени свойствам аморфных магнитных металлических сплавов (AMMC) посвящено большое количество обзоров и монографий. Исследования этих свойств очень важны как для научного осмыслиения, так и для практического применения [1]. Например, известно, что коррозионные свойства аморфных сплавов на основе железа с меньшими добавками хрома значительно выше, чем у нержавеющей стали в кристаллическом состоянии. Основными достоинствами

магнитных AMMC являются малая коэрцитивная сила и высокая магнитная проницаемость [2]. Так, некоторые аморфные магнитные сплавы из ферромагнитных компонентов являются магнитомягкими материалами с характеристиками лучшими, чем у пермаллоев, и одновременно механически прочными, как высокотвердые стали. Удельное электросопротивление аморфной фазы, как правило, выше в 2–4 раза, чем кристаллической, что обеспечивает низкие потери на вихревые токи в лентах аморфных магнитомягких сплавов [3].

Выраженные магнитомягкие свойства и эффект гигантского магнитоимпеданса — зависимости комплексного сопротивления от магнитного поля — позволяют создавать высокочувствительные датчики магнитного поля [4], в частности, для геомагнитных применений [5, 6], а также механических напряжений и температуры [7, 8].

Часто выделяют два типа аморфных ферромагнитных сплавов: на основе кобальта и на основе железа. Из сплавов первого типа делают образцы для использования их, чаще всего, в качестве датчиков магнитного поля на основе гигантского магнитоимпеданса (ГМИ) — изменения импеданса в магнитном поле, достигающего сотен процентов [9]. Образцы для этих целей могут быть получены в виде тонких пленок, слоев, лент, проводов и в других формах. В последнее время наиболее востребованы и активно используются микропровода в стеклянной оболочке, которым нашли применение в качестве чувствительных элементов, например, в биологических областях [10]. В работе [11] показано, что наличие стеклянной оболочки не приводит к изменениям в механизме отвердевания аморфной жилы микропровода по сравнению с эталонной аморфной лентой. Но наличие стеклянной оболочки у аморфного микропровода, полученного методом Улитовского–Тэйлора, приводит к возникновению сильных внутренних сжимающих напряжений. Эти напряжения вызывают изменения в ближнем порядке аморфной структуры сплава и оказывают влияние на магнитные, электрические и механические свойства микропровода. Также авторами [12] выявлены соотношения геометрических параметров аморфного микропровода, при которых могут быть получены максимальные значения эффекта гигантского магнитоимпеданса.

Микропровода на основе железа не дают большого значения магнитоимпеданса, но они характеризуются бистабильностью — очень узким интервалом магнитных полей, в котором происходит перемагничивание образца. Эта особенность позволяет использовать их, например, для разработки кодирующих систем [13]. Кроме того, благодаря своим магнитостатическим свойствам, а именно, отсутствию наклона спинки петли магнитного гистерезиса, измеренной при ориентации магнитного поля вдоль оси микропровода, и большому набору величин коэрцитивной силы, эти материалы представляют интерес также в качестве чувствительных элементов датчиков магнитного поля (например, феррозонда).

Отметим, что в последние годы объемы производства именно аморфных микропроводов в стеклянной оболочке существенно увеличились

в связи с расширением областей их использования. В частности, их используют для изготовления высокочастотных сердечников трансформаторов микроэлектронных устройств, в системах входного/выходного контроля, а также в качестве элементов высокочувствительных датчиков магнитного поля, механических напряжений и температуры [14, 15]. Однако до настоящего времени остаются открытыми вопросы, связанные с механизмами формирования доменной структуры аморфных микропроводов и путями повышения стабильности их свойств. Цель настоящей работы заключалась в анализе влияния геометрических факторов на магнитные и импедансные свойства изделий из АММС.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исследуемого в настоящей работе сплава  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{10}$  использовали компоненты чистотой не ниже 99.8%. Бор вводили в состав сплава в виде лигатур металлов — 20% В. Слиток весом 150 г готовили в вакуумной печи с резистивным нагревателем в корундовом тигле. Для повышения чистоты сплава в процессе подготовки расплава проводили вакуумирование, обработку гелий–водородной смесью и гомогенизацию по соответствующей технологии [16]. Стержни быстрозакаленного прекурсора получали насасыванием расплава в заполненные аргоном кварцевые трубы с последующей закалкой водой. Соответствие слитка и прекурсора заданному составу контролировали методами химического и термического анализа.

Из полученных прекурсоров были изготовлены аморфные образцы трех типов: лента шириной 2 мм и толщиной 29 мкм, провод диаметром 180 мкм и микропровод в стеклянной оболочке полным диаметром  $D = 29$  мкм, с металлической жилой толщиной  $d = 23$  мкм.

Быстрозакаленную ленту получали методом литья расплава на вращающийся медный барабан (melt spinning technique) [17]. Провод получали методом вытягивания из расплава с охлаждением в воде [18]. Микропровод в стеклянной оболочке получали методом Улитовского–Тэйлора [19, 20] на лабораторной установке, изготовленной с использованием малогабаритного быстродействующего транзисторного преобразователя, оснащенной автоматизированными средствами управления и контроля. Закалку микропровода проводили в струе воды при температуре 20°C. Для формирования микропровода с различной толщиной металлической жилы  $d$  от 2.4 мкм до 24 мкм и различной толщиной оболочки

$D-d = 9-18$  мкм варьировали технологические параметры: скорость наматывания микропровода на барабан и температуру расплава. Наличие аморфной структуры металлической жилы контролировали методами рентгеноструктурного и термического анализа.

Магнитостатические свойства образцов измеряли на вибрационном магнитометре при комнатной температуре. Использовали образцы длиной  $L = 1.5$  см. Размер определяли с учетом влияния концевых эффектов и диаметра измерительных катушек. Были получены петли магнитного гистерезиса при ориентации магнитного поля намагниченностью 2 кЭ вдоль оси образца. Полученные петли для образцов разной геометрии представлены на рис. 1.

В зависимости от размагничивающего фактора образца  $N = d/L$  (в общем случае  $N$  имеет вид тензора, но в направлении приложения поля его можно считать константой) изменяется наклон петли гистерезиса. Так, для микропровода, у которого  $N = 0.0015$ , наклон петли минимальный; у провода с  $N = 0.012$  — максимальный. У бесконечно тонкой ленты при перемагничивании ее магнитным полем, ориентированным в плоскости ленты,  $N = 0$ . Для ленты, имеющей некоторую толщину,  $N$  уже отличен от 0. Следует отметить, что значения коэрцитивной силы у образцов сильно различаются: у провода (толщина 180 мкм) — 25 Э; у ленты (ширина 2 мм, толщина 29 мкм) — 3.5 Э; у микропровода (толщина 29 мкм, толщина металлической жилы 23 мкм) — 0.4 Э.

Возможной причиной различия в значениях коэрцитивной силы могут быть внутренние

напряжения и неоднородности, а также объемные дефекты, роль которых тем больше, чем больше сечение образца.

Измерения магнитоимпедансных (МИ) свойств образцов были выполнены с помощью анализатора спектра HP4395A. Величина переменного тока составляла 20 мА, частота 0.5–20.0 МГц, величину напряженности внешнего магнитного поля изменяли от 0 до 40 Э. Длина образцов для таких измерений составляла 8 мм (при измерении магнитоимпедансных характеристик влияние концевых эффектов не существенно для образцов длиной более ~7 мм [21]).

Было обнаружено, что импеданс данных образцов малочувствителен к изменению величины напряженности магнитного поля. Скорее всего, это связано с малостью циркулярной (тангенциальной) компоненты магнитной проницаемости в образцах. На рис. 2 показаны зависимости величины магнитного импеданса  $\Delta Z/Z = (Z(H) - Z(H_{\max})) / Z(H_{\max})$  от внешнего магнитного поля для исследуемых образцов. Как видно, для провода (рис. 2а) эффект магнитного импеданса не возникает вообще. У микропровода с толщиной металлической жилы 23 мкм (рис. 2б) максимум величины магнитного импеданса составляет всего 0.85% (для сравнения следует отметить, что у микропроводов на основе кобальта такого же диаметра максимум величины магнитного импеданса достигает 700% [22]). Наилучшей среди исследованных в настоящей работе с точки зрения максимума величины магнитного импеданса оказалась лента —  $\Delta Z/Z = 7\%$ . Однако и это не большой результат — в лентах на основе кобальта максимум  $\Delta Z/Z$  составляет порядка 180% [23].

Также были проведены исследования магнитных свойств аморфных микропроводов в стеклянной оболочке с металлическими жилами различного диаметра и толщиной стекла. Как уже отмечено выше, диаметр металлической жилы ( $d$ ) и полную толщину провода в стеклянной оболочке ( $D$ ) изменяли от 2.4 до 23 мкм и от 14 до 30 мкм соответственно. Наличие стеклянной оболочки приводит к появлению дополнительных напряжений в микропроводе, и, как следствие, возникновению наведенной анизотропии. Соотношение диаметров провода в стеклянной оболочке и металлической жилы  $D/d$  характеризует уровень внутренних механических напряжений, поэтому важно проанализировать влияние этого параметра на свойства микропроводов. Кроме того, толщина самой металлической жилы также оказывает сильное влияние на магнитные свойства микропроводов, поэтому следует изучить и влияние только параметра  $d$ .

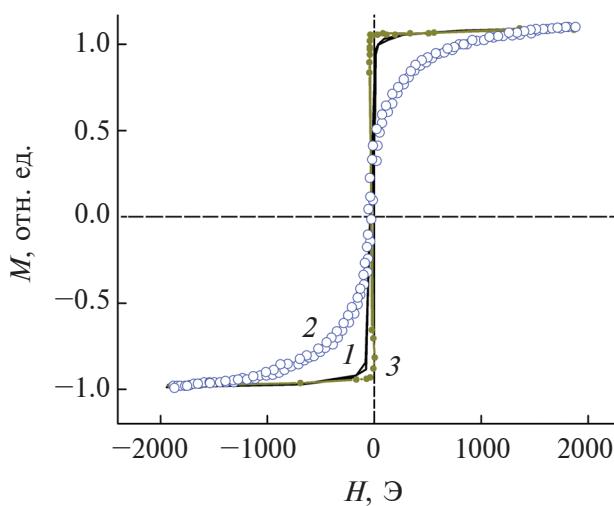
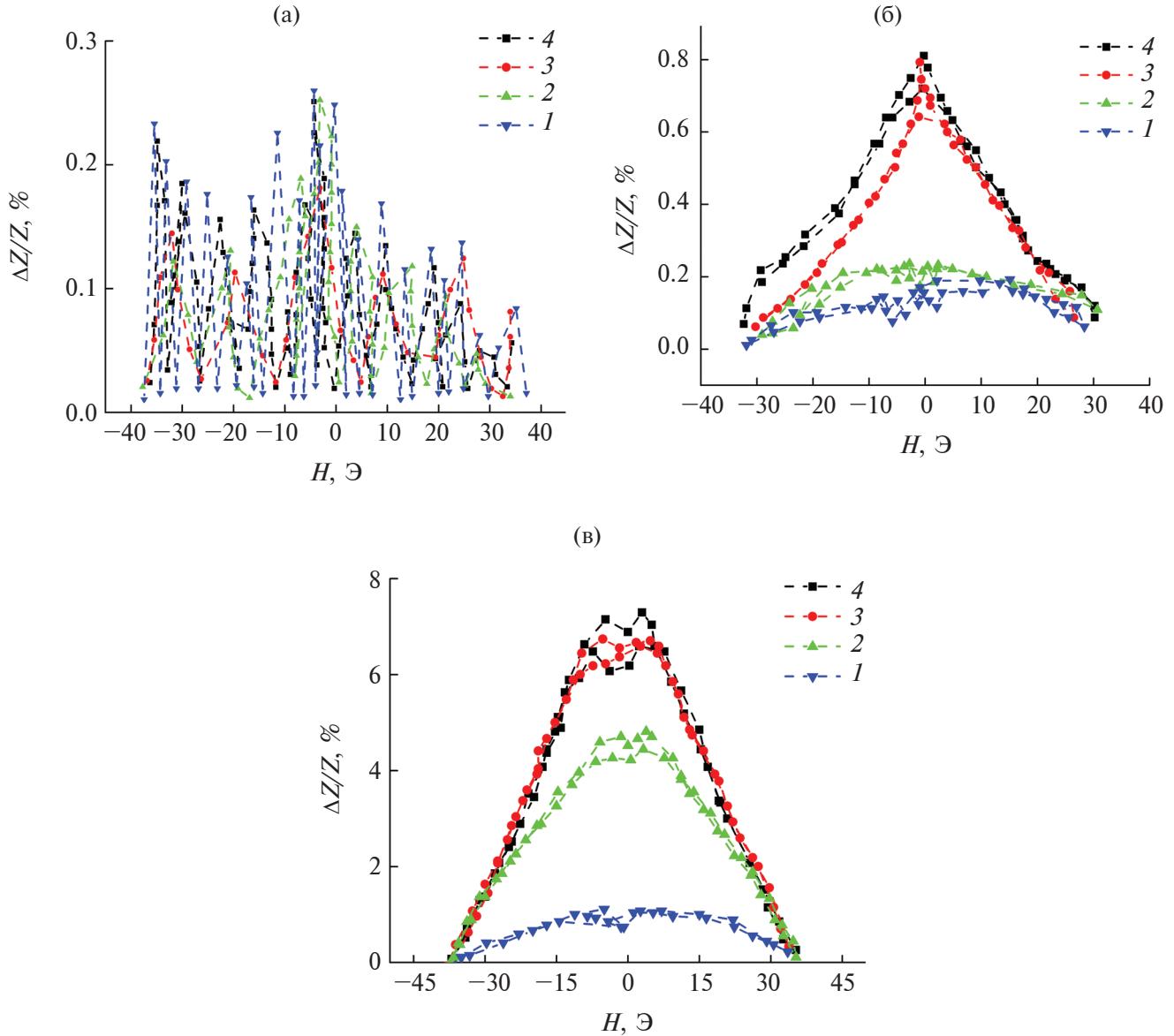


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса при ориентации магнитного поля вдоль оси образца различной формы: 1 — лента; 2 — провод; 3 — микропровод.



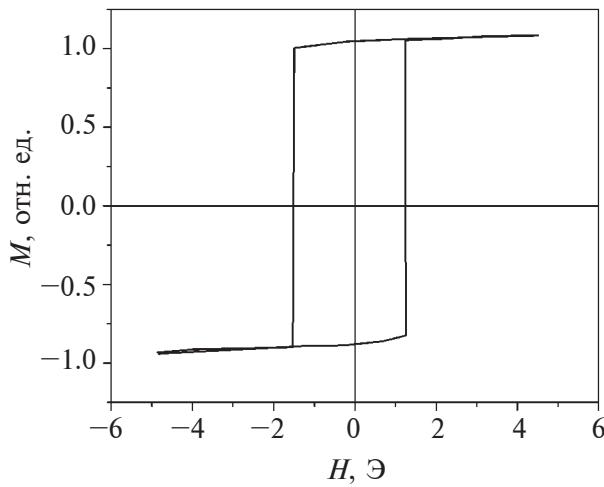
**Рис. 2.** Магнитоимпедансные зависимости для образцов различной формы: а) провод; б) микропровод; в) лента. Частота переменного тока 0.5 (1); 1.0 (2); 2.0 (3); 4.0 МГц (4). Отрицательные значения  $H$  соответствуют направлению магнитного поля, противоположному начальному.

Типичная петля магнитного гистерезиса при перемагничивании вдоль оси для микропроводов состава  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{10}$  в стеклянной оболочке представлена на рис. 3. Оценку намагниченности насыщения  $I_s$  проводили по величине напряженности поля насыщения  $H$ , при перемагничивании микропровода перпендикулярно его оси ( $H-NI$ , где  $N$  — размагничивающий фактор цилиндра перпендикулярно оси равный  $\sim 2\pi$ ) и получилась равной  $1330 \pm 50$  Гс.

Более тонкие микропровода достигают намагниченности насыщения при больших значениях напряженности магнитного поля. Это можно

объяснить следующим образом. Микропровода на основе железа, как считают [24], имеют две характерные области: оболочку, в которой намагниченность направлена по радиусу (радиальная анизотропия), и “керн”, в котором намагниченность направлена вдоль оси провода. Относительная доля “керна” в толстой проволоке выше, чем в тонкой, следовательно, перемагничивание более тонких проводов в продольном направлении осуществляется в более сильных полях за счет радиальной анизотропии.

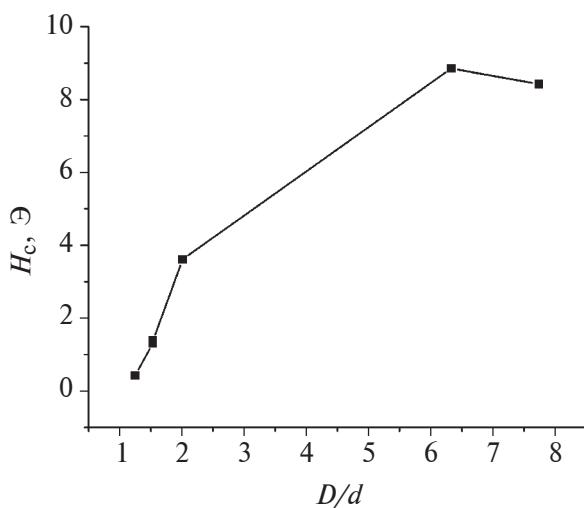
Для всех образцов были измерены петли гистерезиса (аналогичные представленной



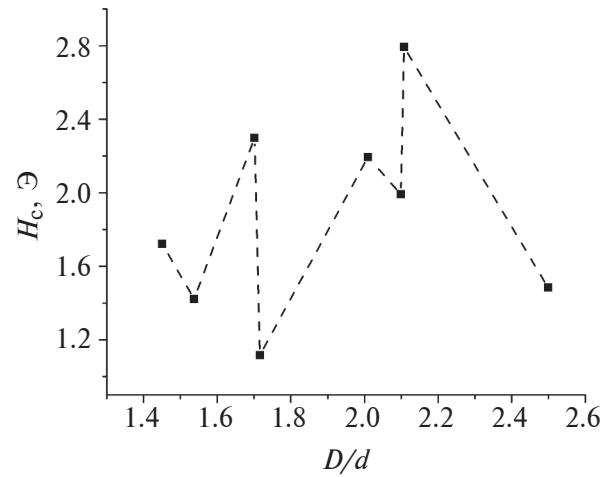
**Рис. 3.** Петля магнитного гистерезиса для микропровода состава  $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{10}$  в стеклянной оболочке с  $d = 12$  мкм,  $D/d = 1.75$ , длиной  $L = 1.5$  см.

на рис. 3), из которых определяли значения коэрцитивной силы  $H_c$ . Обнаружено, что для исследованных образцов различного диаметра коэрцитивная сила  $H_c$  монотонно увеличивалась с ростом величины соотношения  $D/d$ . Мы считаем, что это связано с ростом магнитоупругих напряжений при увеличении толщины стеклянной оболочки. На рис. 4 приведена полученная зависимость.

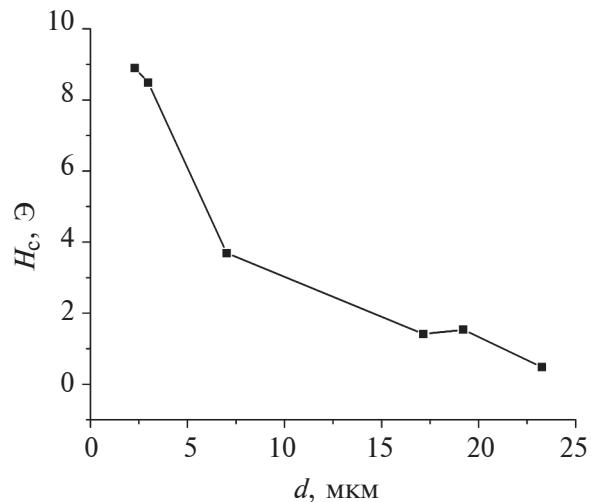
Однако аналогичные зависимости, измеренные для различных отношений  $D/d$  при фиксированных значениях толщины металлической жилы, не проявляют монотонного характера. Для микропроводов с  $d = 10\text{--}11$  мкм мы наблюдали



**Рис. 4.** Зависимость коэрцитивной силы микропроводов состава  $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{10}$  длиной 1.5 см от отношения диаметров провода в стеклянной оболочке и его металлической жилы  $D/d$ .



**Рис. 5.** Зависимость коэрцитивной силы микропроводов состава  $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{10}$  длиной 1.5 см от отношения диаметров провода в стеклянной оболочке и его металлической жилы при фиксированной толщине металлической жилы  $d \sim 11$  мкм.



**Рис. 6.** Зависимость коэрцитивной силы микропроводов состава  $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{10}$  длиной 1.5 см от толщины металлической жилы.

несистематическое изменение коэрцитивной силы при изменении величины  $D/d$  (рис. 5). Возможно, это связано с неоднородностью свойств стеклянной оболочки этих образцов по длине.

В то же время диаметр металлической жилы оказывает существенное влияние на величину коэрцитивной силы  $H_c$ , которая значительно уменьшается при увеличении толщины микропровода (рис. 6). Скорее всего, это связано с уменьшением закалочных напряжений в микропроводе при увеличении  $d$ .

Таким образом, проведенные исследования магнитных и магнитоимпедансных свойств

аморфных образцов на основе сплава  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{10}$  трех типов (лента, толстый провод и микропровод в стеклянной оболочке) показывают существенное различие в значениях измеренных параметров. Дополнительно проведенные исследования магнитных свойств микропроводов в стеклянной оболочке показывают, что их магнитные свойства изменяются не только при изменении толщины металлической жилы, но и при изменении величины отношения  $D/d$ . Это скорее всего связано с изменением внутренней магнитной структуры микропроводов. В зависимости от относительной доли стекла в микропроводе преобладает либо радиальное, либо аксиальное распределение намагниченности [25].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было установлено, что аморфные сплавы на основе железа одного и того же состава существенно изменяют свои магнитные свойства в зависимости от способа изготовления. Наиболее сильно эти изменения выражены в случае композитных систем — микропроводов в стеклянной оболочке, скорее всего это различие увеличивается за счет взаимодействия магнитной и немагнитной компонент. В то же время для исследованный образцов сплава  $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{10}$  очень слабо выражены магнитоимпедансные свойства, что ограничивает перспективы их применений.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают признательность доценту кафедры магнетизма Шалыгину А.Н. за помощь в изготовлении аморфных микропроводов. Работа Перова Н.С. проведена в рамках гранта РНФ №22-22-00606.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue A., Kong F. // Encyclopedia of Smart Materials. 2022. V. 5. P. 10.  
<https://www.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11725-4>
2. Zhukova V., Corte-Leon P., Blanco J.M., Ipatov M., Gonzalez-Legarreta L., Gonzalez A., Zhukov A. // Chemosensors. 2022. V. 10. № 1. P. 26.  
<https://www.doi.org/10.3390/chemosensors10010026>
3. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения, Изд-во Воронежского государственного университета. 2000. 360 с.
4. Corte-Leon P., Zhukova V., Chizhik, A., Blanco J.M., Ipatov M., Gonzalez-Legarreta L., Zhukov A. // Sensors. 2020. V. 20. No 24. P. 7203.  
<https://www.doi.org/10.3390/s20247203>
5. A. Zhukov, M. Ipatov, M. Churyukanova, S. Kaloshkin, V. Zhukova // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 586. P. 279.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.082>
6. Olivera J., De La Cruz-Blas C. A., Gómez-Polo C. // Sensors and Actuators A: Physical. 2011. V. 168. P. 90.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.sna.2011.04.012>
7. Zhukova V., Ipatov M., Zhukov A. // Sensors. 2009. V. 9. № 11. P. 9216.  
<https://www.doi.org/10.3390/s91109216>
8. Li D.R., Lu Z.C., Zhou S.X. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 1. P. 204.  
<https://www.doi.org/10.1063/1.1630697>
9. Zhukov A., Corte-Leon P., Gonzalez-Legarreta L., Ipatov M., Blanco J.M., Gonzalez A., Zhukova V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. № 25. P. 253003.  
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6463/AC4FD7>
10. Mohri K., Uchiyama T., Panina L. V., Yamamoto M., Bushida K. // J. Sensors. 2015. V. 2015. P. 718069.  
<https://www.doi.org/10.1155/2015/718069>
11. Молоканов В.В., Умнов П.П., Куракова Н.В., Свиридова Т.А., Шалыгин А.Н., Ковнеристый Ю.К. // Перспективные материалы. 2006. Т. 2. С. 5.  
<https://www.doi.org/1028-978X>
12. Chizhik A., Zhukov A., Blanco J.M., Szymczak R. // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 249. P. 99.  
[https://www.doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00513-9](https://www.doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00513-9)
13. Zhukova V., Corte-Leon P., Blanco J.M., Ipatov M., Gonzalez J., Zhukov A. // Chemosensors. 2021. V. 9. № 5. P. 100.  
<https://www.doi.org/10.3390/chemosensors9050100>
14. Panina L., Dzhumazoda A., Nematov M., Alam J., Trukhanov A., Yudanov N., Morchenko A., Zhukov A., Rodionova V. // Sensors. 2019. V. 19. P. 5089.  
<https://www.doi.org/10.3390/s19235089>
15. Молоканов В.В., Шалыгин А.Н., Петрясик М.И., Михайлова Т.Н., Филиппов К.С., Дьяконова Н.П., Свиридова Т.А., Захарова Е.А. // Перспективные материалы. 2003. Т. 10. № 1. P. 5.  
<https://www.doi.org/1028-978X>
16. Дорофеева Е.А., Прокошин А.Ф. // ФММ. 1984. Т. 57. С. 500.
17. Mohri K., Humphrey F.B., Kawashuma K., Kimura K., Mizutani M. // IEEE Trans. Magn. 1990. V. 26 № 5. P. 1789.  
<https://www.doi.org/10.1023/A:1014451124945>
18. Taylor G.F. // Phys. Rev. 1924. V. 23. № 5. P. 655.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.23.655>
19. Бадинтер Е.Я., Берман Н.Р., Драбенко И.Ф., Зaborовский В.И. Литой микропровод и его свойства. Кишинев: Штиинца, 1973. 273 с.
20. Molokanov V.V., Shalygin A.N., Umnov P.P., Chueva T.R., Umnova N.V., Simakov S.V. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2019. V. 3. С. 463.  
<https://www.doi.org/10.1134/S2075113319020278>

21. Самсонова В.В., Рахманов А.А., Настасюк А.Н., Якубов И.Т., Антонов А.С. Влияние статических и динамических размагничивающих полей на магнитоимпеданс в микропроводе на основе кобальта. // Сборник трудов XX международной школы-семинара “Новые Магнитные Материалы Микроэлектроники”, Москва. 2006. С. 444.
22. Zhukova V., Chizhik A., Zhukov A., Torgunov A., Larin V., Gonzalez J. // IEEE transactions on magnetics. 2002. V. 38. № 5. P. 3090. <https://www.doi.org/10.1109/TMAG.2002.802397>
23. Zhang K., Lv Z., Yao B., Wang D. // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 352. P. 78. <https://www.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.10.023>
24. Mohri K., Humphrey F.B., Kawashima K., Kimura K., Muzutani M. // IEEE Trans. Magn. 1990. V. 26. P. 1789. <https://www.doi.org/10.1109/20.104526>
25. Рахманов А.А., Самсонова В.В., Антонов А.С., Перов Н.С. Особенности магнитных и магнитоимпедансных свойств аморфных микропроводов в стеклянной оболочке на основе железа. // Сборник трудов XX международной школы-семинара “Новые Магнитные Материалы Микроэлектроники”, Москва. 2006. С. 814.

## DEPENDENCE OF MAGNETIC AND MAGNETOIMPEDANCE PROPERTIES OF SAMPLES OF AMORPHOUS Fe-BASED ALLOYS ON THEIR SHAPE. INFLUENCE OF THE GLASS SHELL THICKNESS IN THE CASE OF MICROWIRES

**N. S. Perov<sup>1,\*</sup>, V. V. Rodionova<sup>2,\*\*</sup>, S. V. Samchenko<sup>1</sup>, V. V. Molokanov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia*

<sup>3</sup>*A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, 119334 Russia*

*\*e-mail: perov@magn.ru*

*\*\*e-mail: valeriarodionova@gmail.com*

Amorphous magnetic metal alloys are a rather new class of materials compared to crystalline ones. They differ significantly from crystalline materials in their structure, physical and magnetic properties. The amorphous state of matter is a state in which there is no long-range order in the arrangement of atoms. The lack of long-range order often leads to changes in physical properties that are difficult or impossible to obtain in a solid with a crystalline structure. One important factor is the extremely small value of magnetocrystalline anisotropy, which leads to an increase in the contributions of magnetoelastic anisotropy and shape anisotropy. In the presented work, a comparative analysis of the magnetic properties of three types of samples prepared from amorphous Fe<sub>77,5</sub>Si<sub>12,5</sub>B<sub>10</sub> alloy (ribbons, thick wires and glass-shell microwires) has been carried out. It is found that the impedance characteristics of all the samples are quite small, although it depends on the type of sample. For composite samples (glass-sheathed microwire), the magnetic properties strongly depend on both the thickness of the metallic core and the ratio of the total thickness of the microwire to the thickness of the metallic core. The obtained experimental results are presented in the form of graphical dependencies.

**Keywords:** amorphous alloy, magnetic properties, magnetic impedance, hysteresis, magnetic microwire, magnetic structure, composite wire, surface stress.

УДК 539.1.043

## АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА, ПОДДЕРЖИВАЕМОГО В ПОТОКЕ СМЕСИ ГАЗОВ Ar/ВОЗДУХ С ДОБАВЛЕНИЕМ ПАРОВ ДИЭТИЛАМИНА

© 2024 г. А. Г. Коржова<sup>a</sup>, А. А. Брюзгина<sup>a</sup>, У. В. Хомутова<sup>a</sup>, О. А. Лапуть<sup>a,\*</sup>,  
И. В. Васенина<sup>b</sup>, Д. А. Зуза<sup>c</sup>, С. Г. Туякова<sup>a</sup>, И. А. Курзина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

<sup>b</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, 119333 Россия

<sup>c</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634055 Россия

\*e-mail: olesyalaput@gmail.com

Поступила в редакцию 14.03.2024 г.

После доработки 25.05.2024 г.

Принята к публикации 25.05.2024 г.

Представлены результаты исследования физико-химических свойств поверхности материалов на основе полилактида, модифицированных потоками низкотемпературной плазмы тлеющего разряда. В качестве плазмообразующего газа выступала смесь аргона и воздуха, в качестве прекурсора аминогрупп в плазму были инжектированы пары диэтиламина. Элементный состав и химическое состояние поверхности были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено присоединение атомов азота к поверхности полилактида посредством формирования связи с атомами углерода. Измерение краевого угла смачивания показало, что обработка поверхности образцов указанным способом значительно повышает их гидрофильность. Полученные материалы на основе полилактида, с поверхностью, модифицированной плазмой смеси аргона и воздуха с добавлением диэтиламина, могут иметь перспективы использования в биомедицине благодаря улучшенной гидрофильности и наличию на поверхности реакционноспособных кислород- и азотсодержащих функциональных групп.

**Ключевые слова:** низкотемпературная плазма, функционализация поверхности, полилактид, биосовместимые полимеры, диэтиламин, элементный состав, смачиваемость, тлеющий разряд.

**DOI:** 10.31857/S1028096024120064, **EDN:** QXBJJY

### ВВЕДЕНИЕ

Полилактид (ПЛ), благодаря сочетанию биосовместимости, способности к биодеградации без образования токсичных продуктов, относительно высокой прочности и технологичности применяют при изготовлении упаковочных материалов, одноразовой посуды, пластмассовых деталей [1, 2]. В медицине полилактиду находят применение в виде рассасывающихся фиксирующих элементов (винтов, штифтов, пластин), раневых покрытий, в качестве компонента швовых нитей [1]. При исследованиях рассматривают вопросы использования полилактида в составе компози-

ционных медицинских материалов [3, 4], а также в системах адресной доставки лекарств [5, 6] и тканеинженерных конструкциях [7–9].

Несмотря на ряд положительных свойств, полилактид имеет несколько недостатков, которые ограничивают его медицинское применение. Низкий показатель ударной вязкости полилактида обуславливает его хрупкость, а высокая гидрофобность и низкое сродство к клеткам могут стать причиной воспалительных процессов при размещении материалов на основе ПЛ в организме [10, 11]. Для улучшения взаимодействия материалов с клеточной средой предпринимают

различные подходы, включающие добавление металлических [12, 13] или керамических [14] наполнителей, пластификаторов [10]. Популярным способом придать материалам на основе полилактида новые свойства является получение сополимеров с гликогидом [15], этиленгликолем [16], анилином [17] и др., а также введение в состав изделия биологически активных молекул [18–20].

Особую значимость в вопросе улучшения взаимодействия полимеров с биологической средой имеют методы модификации поверхности. В этом случае изменения подвергают только поверхностный и несколько приповерхностных слоев, тогда как объемные свойства изделия остаются прежними. Модификация поверхности может заключаться в ферментативной обработке, использовании влажных химических методов или физических методов высокоэнергетического воздействия [21, 22]. Возможно нанесение тонких покрытий на поверхность материалов, прививание к поверхности новых химических групп, активация поверхности [21]. Низкотемпературная плазменная обработка является быстрым, многофункциональным и экологичным способом высокоэнергетической модификации поверхностей, при котором изменениям подвергается слой глубиной от 1 Å до нескольких микрометров [23, 24]. В зависимости от состава плазмы набор образующихся функциональных групп будет отличаться. Так, при использовании в качестве рабочего газа кислорода или воздуха на поверхности ПЛ образуются кислородсодержащие карбонильные, гидроксильные, пероксидные и эфирные группы [25, 26]. При использовании азота, аммиака или смеси на их основе на поверхности образуются азотсодержащие группы [27, 28]. При обработке поверхности полимеров инертными газами (He, Ar) образование новых химических групп происходит за счет рекомбинации атомов полимера вследствие разрывов и сшивок химических связей [29, 30].

Активация поверхности полимерного изделия заключается в изменении ее химической структуры и, как следствие, поверхностной энергии. Во время плазменной обработки под действием активирующего агента происходит разрушение химических связей, что приводит к образованию радикалов. Радикалы, в свою очередь, взаимодействуют с активными частицами плазмы и формируют новые функциональные группы на поверхности материала. Кроме того, радикалы на поверхности могут реагировать между собой, образуя новые связи и химические группы [21, 24, 30]. Таким образом, активация поверхности полимера плазмой сопровождается образованием реакционноспособных групп, изменением структурно-фазового состоя-

ния и рельефа поверхности вследствие ее травления. Все эти изменения имеют особое значение в случае контакта полимера с биологическими жидкостями и клетками организма. Поверхность полимерного изделия, активированная подобным образом, приобретает функциональные группы, посредством которых может взаимодействовать с биологическими молекулами или лекарственными соединениями [31, 32].

Настоящая работа посвящена исследованию химического состава, смачиваемости и структуры поверхности полилактида, обработанного плазменной струей тлеющего разряда, поддерживающегося в потоке газовой смеси аргон/воздух и газопаровой смеси аргон/воздух/диэтиламин. В качестве основного плазмообразующего газа был выбран аргон, а для создания на поверхности полимера кислородсодержащих групп использовали воздух. Для формирования азотсодержащих групп в плазму также подавали пары диэтиламина (ДЭА). Предположительно, взаимодействие плазмы тлеющего разряда с молекулами диэтиламина приведет к их фрагментации на свободные радикалы и ионы, которые при взаимодействии с поверхностью полилактида будут образовывать преимущественно аминогруппы. Выбор диэтиламина обусловлен его сравнительно низкой токсичностью и высоким давлением насыщенных паров. Мы полагаем, что использование диэтиламина в качестве азотсодержащего компонента плазмы может способствовать образованию на поверхности ПЛ аминных и амидных функциональных групп для улучшения поверхностных характеристик.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Получение экспериментальных образцов полилактида*

В работе были использованы материалы из полилактида, синтезированного в лаборатории полимеров и композиционных материалов НИ ТГУ (Томск, Россия). Нетканые волокнистые изделия из ПЛ были получены по технологии электроформования на установке Nanon-01 (МЕСС СО, Япония) в научно-образовательном центре Б.П. Вейнберга, НИ ТПУ (Томск, Россия) согласно методике, описанной в [33]. Прядильный раствор готовили путем растворения полилактида в гексафторизопропаноле до получения пятипроцентного раствора.

### *Модификация поверхности полилактида*

Плазменную обработку поверхности полученных материалов проводили на плазмохимической

установке, подробно описанной в работах [34, 35] в лаборатории вакуумной электроники Института сильноточной электроники СО РАН (Томск, Россия). Образцы полилактида ( $2 \times 2$  см) помещали в вакуумную камеру на расстоянии 2 см от сопла плазмохимического реактора, который представляет собой газоразрядную систему из двух коаксиально расположенных полых электродов и стеклянной трубы с боковым отводом. Через полый катод в систему подавали смесь аргона (скорость расхода  $130 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) и воздуха (скорость расхода  $7 \text{ см}^3/\text{мин}$ ), через боковой отвод в область положительного плазменного столба инжектировали пары диэтиламина (скорость расхода  $0.7 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Разряд в плазмохимическом реакторе зажигали и поддерживали с помощью источника питания постоянного тока. Средний ток разряда составлял 40 мА, напряжение горения разряда для плазмы состава аргон/воздух составляло  $380 \pm 10$  В, состава аргон/воздух/диэтиламин —  $400 \pm 10$  В. Поверхность материалов обрабатывали в течение 5 мин.

В работе рассматривали три типа приготовленных образцов: исходный полилактид (ПЛ); полилактид, модифицированный плазмой состава аргон/воздух (ПЛ + плазма Ar/воздух); полилактид, модифицированный плазмой состава аргон/воздух/пары диэтиламина (ПЛ + плазма Ag/воздух/ДЭА).

#### *Методы исследования физико-химических свойств образцов*

Элементный состав и химическое состояние атомов на поверхности образцов исследовали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Thermo Scientific K-Alpha Nexsa с монохроматизированным источником рентгеновского излучения  $\text{AlK}\alpha$  при 1486.6 эВ. Энергия пропускания составляла 200 эВ при снятии обзорных спектров и 50 эВ при снятии спектров высокого разрешения. Разрешение по энергии составляло 1 эВ для обзорных спектров и 0.1 эВ для спектров высокого разрешения. Рабочий вакуум в аналитической камере устанавливали на  $10^{-9}$  мбар. Площадь анализируемого участка составляла  $200 \text{ мкм}^2$ . Математическую обработку сигнала осуществляли с использованием программного пакета CasaXPS (Casa Software Ltd) [36]. Расчет атомного содержания проводили с использованием факторов относительной чувствительности. Для исследования химического окружения атомов углерода на поверхности образцов проводили анализ областей C1s и N1s фотоэлектронных спектров высокого разрешения. По спектру образца ПЛ определяли аппроксимирующие формы линий, полную ши-

рину на половине высоты пиков, величины энергии связи, соответствующие максимуму пика. Для вычитания шума использовали фон Тугаарда.

Морфологию поверхности образцов исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием системы с электронным сфокусированным пучком Quanta 200 3D (FEI, США) (ТРЦКП НИ ТГУ, Томск, Россия). Компенсацию заряда с поверхности образцов осуществляли посредством нанесения на образцы токопроводящего графитового покрытия методом магнетронного распыления.

Оценку смачиваемости поверхности образцов до и после плазменной модификации проводили методом лежачей капли на установке EasyDrop (KRUSS, Германия) с использованием программного обеспечения DSA1 [37] (НИ ТПУ, Томск, Россия). В качестве контактных жидкостей использовали глицерин и воду. На основании результатов измерения краевого угла были рассчитаны свободные поверхностные энергии материалов. Дисперсионную и полярную компоненты свободной поверхностной энергии оценивали с использованием уравнения Оуэнса—Вендта—Рабеля—Кельбле (Owens—Wendt—Rabel—Kaelble) [38].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Химический и элементный состав полилактида*

На рис. 1 представлены обзорные РФЭ-спектры образцов исходного и модифицированного полилактида. В случае исходного ПЛ в спектре присутствуют два явных фотоэлектронных пика, которые соответствуют C1s оболочке с энергией

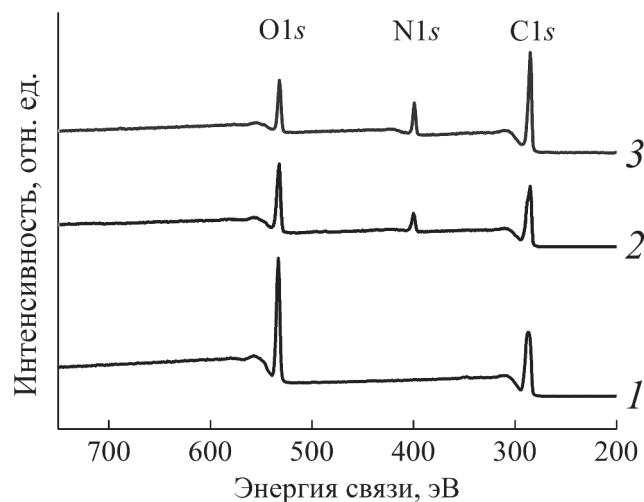


Рис. 1. Обзорные спектры поверхности полилактида до (1) и после модификации плазмой Ag/воздух (2) и Ag/воздух/ДЭА (3).

связи приблизительно 286 эВ и O1s оболочке с энергией связи приблизительно 533 эВ. В спектрах образцов с модифицированной поверхностью присутствует дополнительный сигнал с энергией связи приблизительно 400 эВ, что, согласно литературным данным, соответствует азоту (N1s) [39].

В табл. 1 приведены данные по процентному содержанию атомов на поверхности образцов до и после модификации без учета атомов водорода. Соотношение количества углерода и кислорода (C/O, в ат. %) в исходном полилактиде отличается от теоретического, равного 1.5, и составляет 2.3. Это может быть следствием присутствия углеродного слоя загрязнения, как правило наблюдаемого на поверхности различных материалов [40]. При обработке ПЛ составом аргон/воздух соотношение концентраций C/O увеличивается до 3.4. Предполагается, что аргоновая составляющая в газовой смеси плазмы оказывает влияние на то, что кислородсодержащие группы (как входящие в состав полилактида, так и образованные на поверхности в результате плазменного воздействия) разрушаются посредством воздействия излучения тлеющего разряда и возбужденными атомами аргона. При таком воздействии на поверхности образцов наблюдается наличие атомов азота. Азот благодаря своей химической инертности не может взаимодействовать с активированным слоем поверхности образца после разгерметизации вакуумной камеры. Следовательно, азот внедряется в образец непосредственно во время плазмохимической модификации. Это является интересной особенностью метода обработки, поскольку литературные данные [41, 42] показывают, что при обработке ПЛ плазмой воздуха, концентрация кислорода на поверхности увеличивается. При обработке образцов в среде аргон/воздух/диэтиламин соотношение концентраций C/O составляет 5.9. В совокупности с относительно высоким содержанием азота в образце (11.5 ат. %), это свидетельствует о значительном изменении химии поверхности.

**Таблица 1.** Атомные концентрации элементов на поверхности исследуемых материалов

Образец	Атомная концентрация, ат. %		
	углерода (C)	кислорода (O)	азота (N)
ПЛ	$69.8 \pm 2.2$	$30.2 \pm 2.2$	—
ПЛ + плазма Ar/воздух	$70.6 \pm 0.4$	$21.0 \pm 0.8$	$8.4 \pm 0.5$
ПЛ + плазма Ar/воздух/ДЭА	$75.6 \pm 0.7$	$12.9 \pm 0.4$	$11.5 \pm 0.4$

Для более глубокого изучения химии поверхности были рассмотрены спектры высокого разрешения, поскольку химическое окружение атома напрямую влияет на положение линии на фотоэлектронном спектре. На рис. 2 приведены области фотоэлектронных спектров C1s для всех трех образцов.

В макромолекуле полилактида углерод имеет три различных химических окружений: углерод метильной группы, связанный с другим атомом углерода (1), углерод, связанный с двумя атомами углерода, одним атомом кислорода и одним атомом водорода (2) и углерод, связанный одним атомом углерода, одним атомом кислорода посредством одинарной связи и одним атомом кислорода посредством двойной связи (3). В спектре C1s исходного полилактида (рис. 2а) действительно присутствуют три явных максимума. В качестве формы линии для описания компонентов спектра использовалось распределение Фойгта (Voigt), модифицированное ассиметричными параметрами. Для каждого компонента была определена полная ширина на половине высоты:  $1.65 \pm 0.05$  эВ для компонента 1,  $1.85 \pm 0.05$  эВ для компонента 2,  $2.00 \pm 0.05$  эВ для компонента 3. Также, в соответствии с литературными источниками [43], положение максимума метильного компонента 1 было выставлено на значение  $285.00 \pm 0.02$  эВ (табл. 2). Максимумы второго и третьего компонентов, тем самым, сместились до значений  $286.9 \pm 0.10$  и  $289.1 \pm 0.10$  эВ соответственно, что по имеющимся данным [39, 43] соответствует химическому окружению углерода 2 и 3. Как видно из табл. 2, соотношение площадей компонентов спектра исследуемого образца полилактида 1–3 (1.2 : 1 : 1.1) довольно близко к теоретическому (1 : 1 : 1).

Полученную математическую модель спектров эталонного полилактида применяли к спектрам модифицированных образцов (рис. 2б, 2в), однако при таком подходе наблюдали относительно высокое остаточное отклонение. Таким образом, для лучшей аппроксимации необходимо добавить

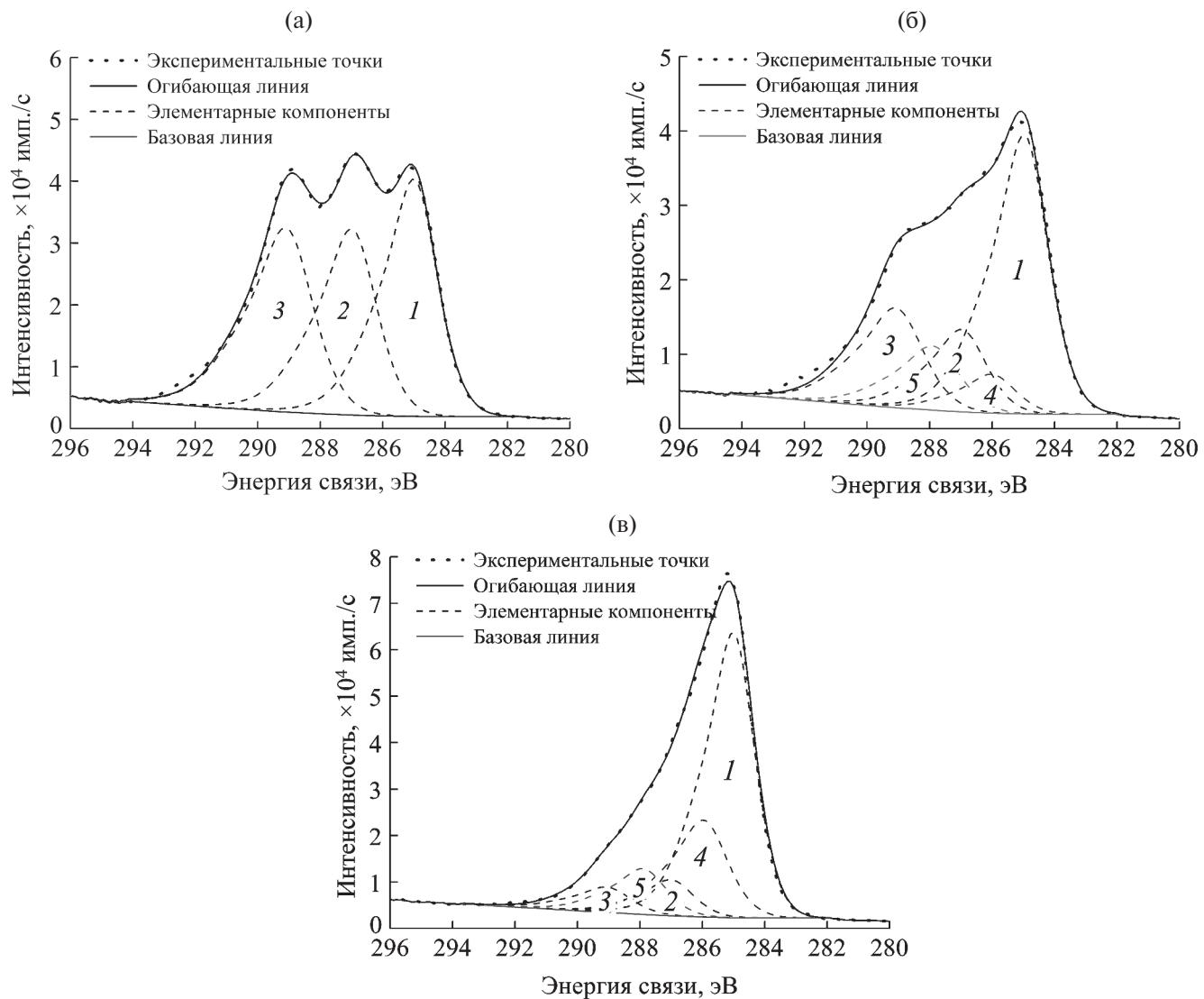


Рис. 2. Области фотоэлектронных спектров высокого разрешения C1s для образцов ПЛ до (а) и после модификации плазмой Ar/воздух (б) и Ar/воздух/ДЭА (в).

**Таблица 2.** Положение линий C1s и содержание компонентов на поверхности образцов полилактида в соответствии с относительным положением атома углерода в соединении

	Энергия связи, эВ				
	285.0	286.9	289.1	286.4	287.9
	Содержание компонентов C1s области спектров, %				
<chem>[CH3]C(=O)OC(=O)C([H])C([CH3])O</chem>	H <sub>3</sub> C—C— (1)	O—C(CH <sub>3</sub> )— (2)	—C(=O)—O (3)	—C—NH <sub>x</sub> (4)	N—C=O (5)
ПЛ	36.5 ± 1.8	30.5 ± 1.5	33.0 ± 1.6	—	—
ПЛ + плазма Ar/воздух	47.6 ± 2.4	15.5 ± 0.8	19.1 ± 1.0	6.6 ± 0.3	12.2 ± 0.6
ПЛ + плазма Ar/воздух/ДЭА	55.8 ± 2.8	7.5 ± 0.4	5.6 ± 0.3	21.5 ± 1.1	9.7 ± 0.5

новые компоненты, соответствующие гипотетическим химическим состояниям углерода в модифицированных образцах.

Известно, что обработка поверхности изделий из полилактида плазмой может приводить к частичной деструкции полимерных связей, что может являться причиной появления атомов углерода с окружением, отличным от окружения атомов углерода в полилактиде [44–46]. Однако, помимо деструкции полимерных связей, присоединение к макромолекулам новых атомов также может приводить к образованию новых химических связей. Исходя из присутствия в образцах атомов азота, было выдвинуто предположение об образовании новых связей между углеродом и азотом после плазменной модификации. В связи с этим, при анализе спектров модифицированных материалов были добавлены два новых элементарных компонента, соответствующие наиболее вероятным химическим окружениям атома углерода: углерод, связанный с аминогруппой (4) и углерод амидной группы (5) [43]. Полная ширина на половине высоты добавленных компонентов составляла  $1.7 \pm 0.1$  эВ, использовали ту же форму линии, что и для описания компонентов в спектре исходного полилактида. Положение максимумов составляло  $286.4 \pm 0.02$  и  $287.9 \pm 0.02$  эВ соответственно.

Из данных анализа спектров модифицированных образцов (табл. 2) можно заметить, что для образца, обработанного плазменной струей состава аргон/воздух содержание атомов углерода, связанных с атомами азота, не превышает 20%. Вместе с тем, наблюдается обеднение поверхности образца кислородсодержащими группами, что согласуется с повышением соотношения концентраций С/О. Данный факт также демонстрирует, что обработка в среде аргон/воздух при низкой концентрации воздуха в смеси приводит скорее к эlimинированию кислородсодержащих групп, чем к их образованию.

Для образца, обработанного смесью аргон/воздух/диэтиламин, исходя из формы области C1s (рис. 2в) и данных анализа области, (табл. 2) химическое состояние поверхности сильно отличается от исходного полилактида. Основную долю огибающей (более 75%) занимают компоненты 1 и 4. Предполагается, что в результате такой обработки на поверхности образца формируется тонкий (несколько нанометров) слой нового материала вследствие рекомбинации фрагментов (преимущественно свободных радикалов) молекул диэтиламина.

На рис. 3 приведены спектры высокого разрешения N1s модифицированных образцов. Для

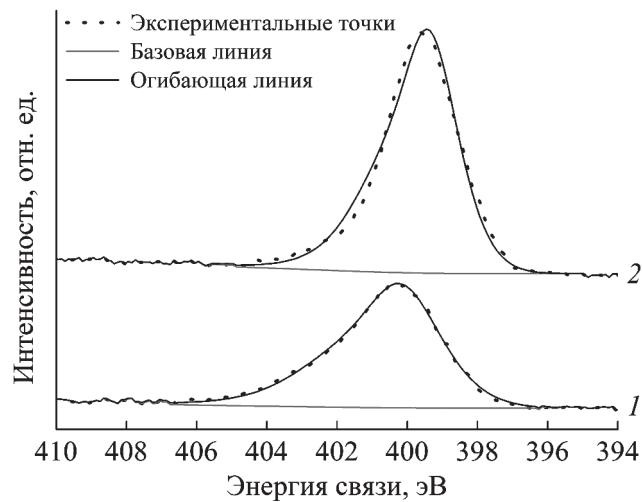


Рис. 3. Области фотоэлектронных спектров высокого разрешения N1s для образцов после плазменной модификации Ar/воздух (1) и Ar/воздух/ДЭА (2).

образца, обработанного в среде аргон/воздух, положение максимума огибающей в спектре составляет 400.2 эВ, тогда как для образца, обработанного в среде аргон/воздух/диэтиламин, составляет 399.5 эВ. Исходя из анализа источников [39, 47] положение 400.2 эВ в большей мере соответствует амидным группам, а 399.5 эВ — аминогруппам. Это согласуется с ранее проведенным анализом области C1s (табл. 2), где для образца ПЛ, обработанного в среде аргон/воздух, наблюдали преобладание компонента 5, соответствующего углероду, связанному с кислородом и аминогруппой, а для образца ПЛ, обработанного в среде аргон/воздух/диэтиламин, — компонента 4, соответствующего углероду, связанному с аминогруппой.

Таким образом, в результате обработки поверхности полилактида плазменной струей химическое состояние поверхности изменяется. Обработка в тлеющем разряде в среде аргон/воздух приводит к увеличению содержания углерода, уменьшению содержания кислорода и формированию новых азотсодержащих групп (преимущественно амидных) на поверхности. При обработке полилактида в среде аргон/воздух/диэтиламин на его поверхности, вероятно, формируется тонкая пленка (порядка нескольких нанометров), богатая аминогруппами.

#### Морфология поверхности полилактида

Важным морфологическим параметром, влияющим на процессы присоединения биоактивного вещества или лекарственного препарата, а также адгезии клеток, является диаметр волокна. Для исследования влияния плазменной модификации на средний диаметр волокон каркаса на основе

ПЛ, были проанализированы СЭМ-изображения всех типов образцов. Была отмечена гладкая поверхность волокон, без видимых дефектов. На изображениях (рис. 4), полученных с помощью СЭМ, наблюдало сохранение волокнистой структуры поверхности после плазменной модификации. Средний диаметр волокон образца ПЛ составляет  $0.7 \pm 0.3$  мкм. После обработки поверхности плазмой состава аргон/воздух средний диаметр волокон составляет  $1.2 \pm 0.4$  мкм, после обработки плазмой состава аргон/воздух/диэтиламин —  $1.1 \pm 0.4$  мкм. Это свидетельствует о том, что плазменная обработка способствует

увеличению диаметра волокон ПЛ, но деструкции волокон и самого полотна не происходит. Увеличение диаметра волокна после плазменной обработки может быть связано с локальным нагревом поверхности струей газа, поступающей из плазмохимического реактора непосредственно на поверхность образца.

Считается, что нетканые материалы, сформированные из волокон диаметром порядка 100–500 нм, могут препятствовать инфильтрации клеток в материал, поскольку образуют слишком мелкие поры [48]. Поэтому увеличение диаметра волокон модифицированных материалов до опре-

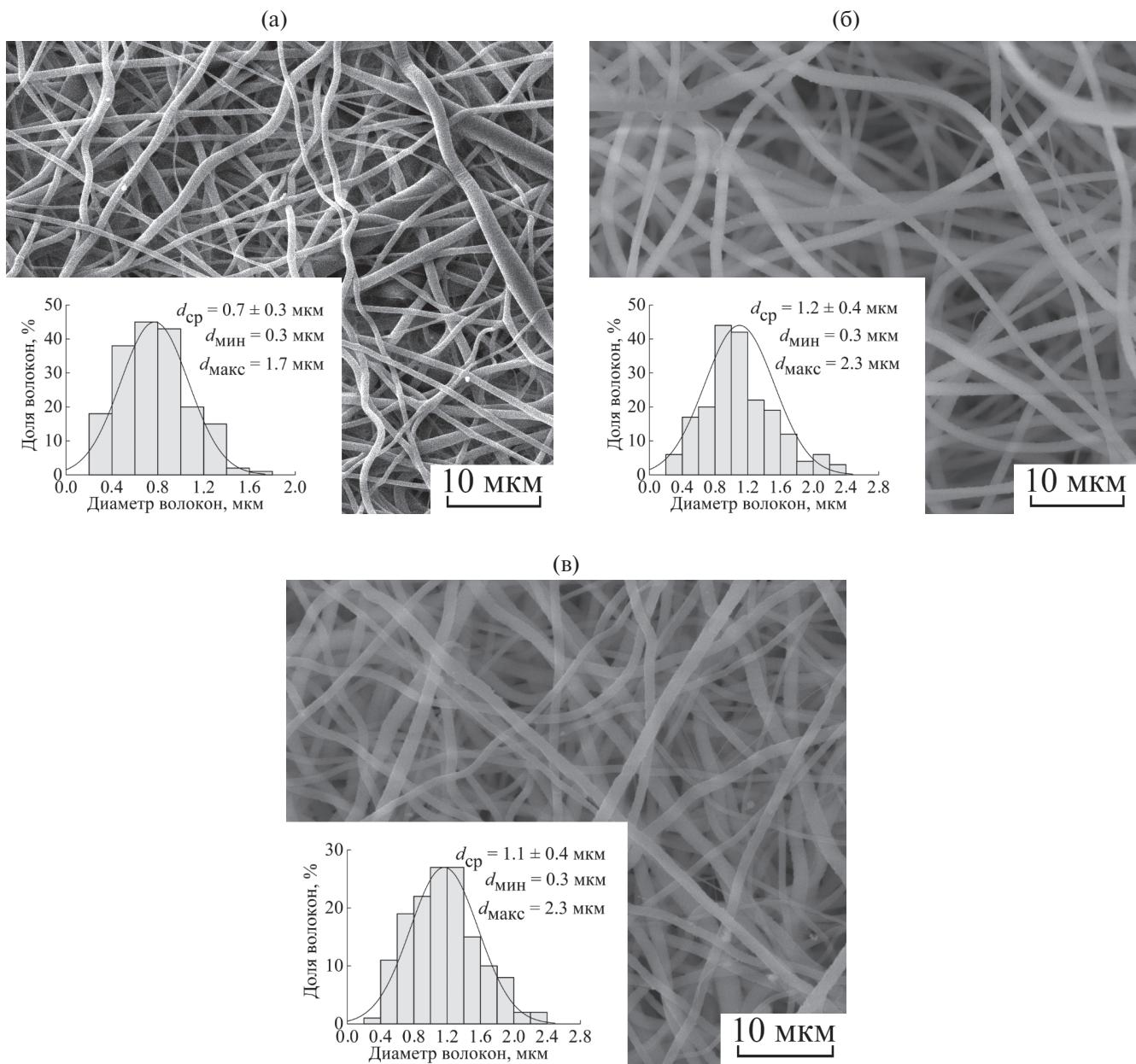


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образцов и диаграммы распределения диаметров волокон (на вставках) ПЛ (а) и ПЛ, модифицированных плазмой Ar/воздух (б) и Ar/воздух/ДЭА (в).

деленного размера может способствовать более вероятному прикреплению клеток и их скоплению вокруг волокон [49].

#### *Смачиваемость поверхности полилактида*

Изменение химического окружения атомов напрямую влияет на поверхностные свойства материала, в том числе на смачиваемость поверхности различными жидкостями. Исходный полилактид является гидрофобным материалом с краевыми углами смачивания водой  $123.3^\circ$  и глицерином  $142.5^\circ$ . Установлено, что в результате плазменной обработки поверхности значения краевых углов снижаются более чем в 2 раза при смачивании этими жидкостями (табл. 3). Для образца, модифицированного плазмой состава аргон/воздух/диэтиламин, краевой угол составляет  $56.3^\circ$  при смачивании водой и  $66.2^\circ$  при смачивании глицерином, что свидетельствует о приобретении поверхностью гидрофильности.

Для обоих типов образцов, обработанных плазмой, отмечали почти мгновенное растекание капли воды и более медленное (в течение 2–3 с) растекание капли глицерина. Предположительно, это связано с наличием пор между волокнами материала, в которые проникает жидкость, что приводит к уменьшению капли в размерах и по-следующему впитыванию [50].

На основании полученных значений краевых углов для исследуемых материалов была рассчитана свободная поверхностная энергия на границе фаз твердое вещество–газ. В табл. 3 приведены данные по значениям общей поверхностной энергии поверхности материалов и значениям ее компонент. Для обоих образцов, обработанных плазмой состава аргон/воздух и плазмой состава аргон/воздух/диэтиламин, отмечали увеличение значений поверхностной энергии от  $15.8 \text{ мН/м}$  (для необработанного полилактида) до  $45.4$  и  $54.8 \text{ мН/м}$  соответственно. Увеличение показателей поверхностной энергии для исследуемых образцов происходит преимущественно за счет роста

полярной компоненты. Предположительно, данный факт связан с формированием на поверхности изделий новых полярных групп — амидных и аминогрупп. Таким образом, на поверхности полилактида после плазменной модификации было достигнуто улучшение смачиваемости, что, вероятно, может оказать положительный эффект на прикрепление клеток и присоединение лекарственных или биологических молекул.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было проведено исследование поверхностных свойств волокнистых материалов на основе полилактида до и после плазменного воздействия. Согласно полученным данным, обработка экспериментальных образцов плазмой состава аргон/воздух с добавлением паров диэтиламина позволяет прививать на поверхность полилактида аминогруппы, необходимые для дальнейшего присоединения лекарственных средств или взаимодействия с клетками. Кроме того, показано, что изменение химического окружения атомов напрямую влияет на смачиваемость поверхности различными жидкостями: для обработанной поверхности наблюдается значительное снижение значений краевого угла смачивания и увеличение свободной поверхностной энергии, что свидетельствует о приобретении модифицированной поверхностью ПЛ гидрофильных свойств. Установлено, что воздействие низкотемпературной плазмой также оказывает влияние на изменение морфологии поверхности, а именно: происходит увеличение диаметра волокон без их разрушения. Данное явление может способствовать более вероятному прикреплению клеток и их скоплению вокруг волокон модифицированных материалов на основе ПЛ. Полученные результаты могут быть полезны при разработке биосовместимых полимерных изделий, предназначенных для доставки лекарственных препаратов или имплантации в организм.

**Таблица 3.** Краевые углы смачивания и свободная поверхностная энергия материалов до и после обработки

	Краевой угол смачивания $\theta$ , град		Свободная поверхностная энергия $\sigma$ , мН/м		
	Вода	Глицерин	Общая	Полярная компонента	Дисперсионная компонента
ПЛ	$123.3 \pm 2.3$	$142.5 \pm 2.9$	$15.8 \pm 0.8$	$12.6 \pm 1.2$	$3.6 \pm 0.4$
ПЛ + плазма Ar/воздух	$58.7 \pm 11.0$	$64.1 \pm 7.9$	$45.4 \pm 11.2$	$40.6 \pm 12.4$	$4.8 \pm 1.9$
ПЛ + плазма Ar/воздух/ДЭА	$56.3 \pm 10.5$	$66.2 \pm 12.4$	$54.8 \pm 8.4$	$51.1 \pm 10.6$	$3.7 \pm 1.8$

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FWRM-2021-0007).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность коллективу научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга в лице научного сотрудника Е.Н. Больбасова и доцента С.И. Твердохлебова, инженеру лаборатории плазменных гибридных систем А.А. Волоховой за предоставление материалов для исследований, а также сотрудникам центральных лабораторий ТПУ (Аналитический центр) за проведение исследований РФЭС.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Y., Geever L.M., Killion J.A., Lyons J.G., Higginbotham C.L., Devine D.M. // Polym. Plast. Technol. Eng. 2016. V. 55. № 10. P. 1057.  
<https://www.doi.org/10.1080/03602559.2015.1132465>
2. Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. // Express Polym. Lett. 2015. V. 9. № 5. P. 435.  
<https://www.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.42>
3. Bernardo M.P., da Silva B.C.R., Hamouda A.E.I., de Toledo M.A.S., Schalla C., Rütten S., Goetzke R., Mattoso L.H.C., Zenke M., Sechi A. // Sci. Rep. 2022. V. 12.  
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-022-05207-w>
4. Sivagnanamani G.S., Rashia B.S., Vasumathi M. // Polym. Compos. 2022. V. 43. № 1. P. 173.  
<https://www.doi.org/10.1002/pc.26365>
5. Pellis A., Silvestrini L., Scaini D., Coburn J.M., Gardossi L., Kaplan D.L., Herrero Acero E., Guebitz G.M. // Process Biochem. 2017. V. 59. P. 77.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.procbio.2016.10.014>
6. Salahuddin N., Abdelwahab M., Gaber M., Elneanaey S. // Mater. Sci. Eng. C. 2022. V. 108.  
<https://www.doi.org/https://www.doi.org/10.1016/j.msec.2019.110337>
7. Gugutkov D., Gustavsson J., Cantini M., Salmeron-Sánchez M., Altankov G. // J. Tissue Eng. Regen. Med. 2017. V. 11. № 10. P. 2774.  
<https://www.doi.org/https://www.doi.org/10.1002/term.2172>
8. Romanova O.A., Tenchurin T.H., Demina T.S., Sytina E.V., Shepelev A.D., Rudyak S.G., Klein O.I., Krasheninnikov S.V., Safronova E.I., Kamyshinsky R.A. // Cell Prolif. 2019. V. 52.  
<https://www.doi.org/10.1111/cpr.12598>
9. Baptista R., Guedes M. // Mater. Sci. Eng. 2021. V. 118. P. 111528.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.msec.2020.111528>
10. Farah S., Anderson D.G., Langer R. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 107. P. 367.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
11. Abd Alsace R.A., Aladdin A., Othman N., Malek R.A., Leng O., Aziz R., El Enchase H. // J. Chem. Pharm. Res. 2015. P. 51.
12. Asadollahi M., Gerashi E., Zohrevand M., Zarei M., Shahab Sayedain S., Alizadeh R., Labbaf S., Atari M. // Bioprinting. 2022. V. 27.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.bprint.2022.e00228>
13. Li Z., Jiao D., Zhang W., Ren K., Qiu L., Tian C., Li Y., Li J., Zhou X., Zhao Y., Han X. // Colloids Surf. B. 2021. V. 206.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111949>
14. Szczepanska P., Szymanski H., Suwalska M., Rosinska K., Skrodzki M., Uznanski P., Bociaga D., Bubko I., Drozd E., Gruber-Bzura B., Deszczyński J.M., Sobczyk-Guzenda A. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 5. P. 7692.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.263>
15. Benatti A.C.B., Pattaro A.F., Rodrigues A.A., Xavier M.V., Kaasi A., Barbosa M.I.R., Jardini A.L., Filho R.M., Kharmandayan P. // Mater. Biomed. Engineer. 2019. P. 83.  
<https://www.doi.org/10.1016/B978-0-12-816901-8.00004-3>
16. Perinelli D.R., Cespi M., Bonacucina G., Palmieri, G.F. // J. Pharm. Investig. 2019. V. 49. P. 443.  
<https://www.doi.org/10.1007/s40005-019-00442-2>
17. Chen J., Yu M., Guo B., Ma P. X., Yin Z. // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 51. P. 517.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.062>
18. Thomas M.S., Pillai P.K.S., Faria M., Cordeiro N., Barud H., Thomas S., Pothen L.A. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2018. V. 29. № 9. P. 137.  
<https://www.doi.org/10.1007/s10856-018-6146-1>
19. Alisir S.H., Ozdemir N., Burgaz E., Dege N., Canavar, Y.E. // Fibers Polym. 2021. V. 22. № 10. P. 2738.  
<https://www.doi.org/10.1007/s12221-021-0166-z>
20. Scaffaro R., Lopresti F., Marino A., Nostro, A. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2018. V. 102. P. 7739–7756.  
<https://www.doi.org/10.1007/s00253-018-9220-1>
21. Gleissner C., Landsiedel J., Bechtold T., Pham T. // Polymer Rev. 2022. V. 62. № 4. P. 757.  
<https://www.doi.org/10.1080/15583724.2022.2025601>
22. Michael F.M., Khalid M., Walvekar R., Siddiqui H., Balaji A.B. Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers //

- Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications. / Ed. Navinchandra G.S. Elsevier, 2018. P. 33.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00002-X>
23. Nageswaran G., Jothi L., Jagannathan S. // Non-thermal plasma technology for polymeric materials. 2019. P. 95.  
<https://www.doi.org/10.1016/b978-0-12-813152-7.00004-4>
24. Cools P., De Geyter N., Morent R. PLA enhanced via plasma technology: a review // New Developments in Polylactic Acid Research. / Ed. Winthrop C. Nova Science Publishers, Inc. 2015. P. 79.
25. Izdebska-Podsiadły J. // Coatings. 2023. V. 13. P. 279.  
<https://www.doi.org/10.3390/coatings13020279>
26. Izdebska-Podsiadły J., Dörsam E. // Bull. Mater. Sci. 2021. V. 44. P. 79.  
<https://www.doi.org/10.1007/s12034-021-02355-z>
27. Yang Y.W., Wu J.Y., Liu C.T., Liao G.C., Huang H.Y., Hsu R.Q., Chiang M.H., Wu J.S. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2014. V. 102. № 1. P. 160.  
<https://www.doi.org/10.1002/jbm.a.34681>
28. Sarapirom S., Yu L.D., Boonyawan D., Chaiwong C. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 310. P. 42.
29. De Geyter N., Morent R., Desmet T., Trentesaux M., Gengembre L., Dubruel P. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. № 20.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.037>
30. Egghe T., Van Guyse J. F., Ghobeira R., Morent R., Hoogenboom R., De Geyter N. // Polymer Degradation and Stability. 2021. V. 187.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109543>
31. Wigwag R., Finke B., Rebel H., Mischler N., Quasar M., Schaefer J., Schnabelrauch M. // Adv. Eng. Mater. 2011. V. 13. № 5. P. 165.  
<https://www.doi.org/10.1002/adem.201080116>
32. Cheng K.Y., Chang, C.H., Yang Y.W., Liao G.C., Liu C.T., Wu J.S. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 394. P. 534.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.093>
33. Laput O.A., Vasenina I.V., Korzhova A.G., Bryuzgina A.A., Khomutova U.V., Tuyakova S.G., Akhmadeev Y.H., Shugurov V.V., Bolbasov E.N., Tverdokhlebov S.I., Chernyavskii A.V., Kurzina I.A. // Polymers. 2023. V. 15. № 16. P. 3381.  
<https://www.doi.org/10.3390/polym15163381>
34. Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V., Markov A.B., Kurzina I.A. // Vacuum. 2023. V. 207.  
<https://www.doi.org/https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111690>.
35. Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V., Markov A.B., Chernyavskii A.V., Kurzina I.A. // Vacuum. 2023. V. 221.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112858>
36. CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More. (2022) Casa Software Ltd. <http://www.casaxps.com/>
37. KRÜSS Software. (2022) KRÜSS Scientific Instruments, Inc., Matthews, NC, USA.  
<https://www.kruss-scientific.com>
38. Owens D., Wendt R. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.  
<https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
39. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers. Chichester: Wiley, 1992. 295 p.
40. Greczynski G., Hultman L. // J. Appl. Phys. 2022. V. 132. № 1.  
<https://www.doi.org/10.1063/5.0086359>
41. Jordá-Vilaplana A., Fombuena V., García-García D., Samper M.D., Sánchez-Nácher L. // Eur. Polym. J. 2014. V. 58. P. 23.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.002>
42. Jacobs T., Declercq H., de Geyter N., Cornelissen R., Dubruel P., Leys Ch., Beaurain A., Payen E., Morent R. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2013. V. 24. P. 469–478.  
<https://www.doi.org/10.1007/s10856-012-4807-z>
43. Czwartos J., Budner B., Bartnik A. // Express Polym. Lett. 2020. V. 14. P. 1063.  
<https://www.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.86>
44. Laput O.A., Vasenina I.V., Botvin V.V., Kurzina I.A. // J. Mater. Sci. 2022. P. 1.  
<https://www.doi.org/10.1007/s10853-021-06687-3>
45. Yastremsky E.V., Patsaev T.D., Mikhutkin A.A., Sharikov R.V., Kamyshinsky R.A., Lukanina K.I., Vasiliev A.L. // Cryst. Rep. 2022. V. 67. № 3. P. 421.  
<https://www.doi.org/10.1134/S1063774522030233>
46. Demina T.S., Piskarev M.S., Birdibekova A.V., Veryasova N.N., Shpichka A.I., Kosheleva N.V., Timashev P.S. // Polymers. 2022. V 14. № 22.  
<https://www.doi.org/10.3390/polym14224886>
47. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (2000) NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD.  
<https://www.doi.org/10.18434/T4T88K>
48. Jiang T., Carbone E.J., Lo K.W.-H., Laurencin C.T. // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 46. P. 1.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.12.001>
49. Hasan A., Memic A., Annabi N., Hossain M., Paul A., Dokmeci M.R., Khademhosseini A. // Acta Biomater. 2014. V. 10. № 1. P. 11.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.022>
50. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.

# ACTIVATION OF THE POLYLACTIC ACID SURFACE BY THE GLOW DISCHARGE LOW-TEMPERATURE PLASMA IN Ar/AIR GAS MIXTURE FLOWS WITH THE ADDITION OF DIETHYLAmine VAPOR

A. G. Korzhova<sup>1</sup>, A. A. Bryuzgina<sup>1</sup>, U. V. Khomutova<sup>1</sup>, O. A. Laput<sup>1,\*</sup>, I. V. Vasenina<sup>2</sup>,  
D. A. Zuza<sup>3</sup>, S. G. Tuyakova<sup>1</sup>, I. A. Kurzina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

<sup>2</sup>*P.N. Lebedev Physical Institute, Moscow, 119333 Russia*

<sup>3</sup>*Institute of High Current Electronics, Tomsk, 634055 Russia*

\*e-mail: olesyalaput@gmail.com

The surface physicochemical properties of the polylactic acid modified by flows of low-temperature glow discharge plasma were studied. A mixture of argon and air acted as the plasma-forming gas; diethylamine vapor was injected into the plasma as a precursor of amino groups. The elemental composition and chemical state of the surface were studied using X-ray photoelectron spectroscopy. The attachment of nitrogen atoms to the polylactic acid surface and the formation of a bond between the surface carbon and the penetrated nitrogen have been established. It was shown that the hydrophilicity of the plasma modified polylactic acid surface was significantly increased. The obtained polylactic acid-based materials with the argon/air/diethylamine plasma modified surface may have prospects for use in biomedicine due to improved hydrophilicity and the presence of reactive oxygen- and nitrogen-containing functional groups on the surface.

**Keywords:** low-temperature plasma, surface functionalization, polylactide, biocompatible polymers, diethylamine, elemental composition, wettability, glow discharge.

УДК 538.9:539.2:620.18:621.7:621.373.826

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ ПОРОШКАМИ $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{Al}$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРА

© 2024 г. А. Б. Лупсанов<sup>a, b, \*</sup>, У. Л. Мишигдоржийн<sup>b, \*\*</sup>, А. А. Машанов<sup>a</sup>,  
А. С. Милонов<sup>a, b</sup>, А. В. Номоев<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, Улан-Удэ, 670000 Россия

<sup>b</sup>Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, 670047 Россия

\*e-mail: lupandrey@yandex.ru, lupsanovab@bsu.ru

\*\*e-mail: undrakh@ipms.bscnet.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024 г.

После доработки 26.03.2024 г.

Принята к публикации 26.03.2024 г.

Показана актуальность лазерной модификации поверхности металлических деталей, приведены экспериментальные данные о влиянии обработки поверхности инструментальной стали 3Х2В8Ф импульсным иттербьевым волоконным лазером с добавлением пасты из порошков  $\text{B}_4\text{C}$  и  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{Al}$ . Показано, что при обработке поверхности образца стали, на которую предварительно с помощью клея нанесен слой пасты толщиной 1–2 мм из порошка F220 ( $\text{B}_4\text{C}$ ), в течение 15 мин лазером при оптимальных настройках режима работы получен функциональный слой толщиной 30–40 мкм с микротвердостью 1200–1400 HV и шероховатостью поверхности второго класса. При аналогичной обработке, но уже с добавлением к порошку F220 ( $\text{B}_4\text{C}$ ) порошка ПА-4 ( $\text{Al}$ ) в пропорции 7:3, получен функциональный слой толщиной 40–60 мкм с микротвердостью 1100–1300 HV и шероховатостью поверхности седьмого класса. На дифрактограммах модифицированных поверхностей образцов обнаружена более предпочтительная фаза  $\text{Fe}_2\text{B}$ , фаза  $\text{FeB}$ , которая приводит к резкому охрупчиванию функционального слоя, не выявлена.

**Ключевые слова:** лазерное упрочнение, лазерное легирование, поверхностное упрочнение, импульсный лазер, микротвердость, шероховатость, инструментальная сталь, профилометрия, металлические порошки, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S1028096024120073, EDN: QWYCXE

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день самый распространенный способ улучшения эксплуатационных свойств металлических деталей — поверхностное упрочнение, когда на поверхности изделия формируется тонкий функциональный слой из более твердого, чем основа, материала. В связи с появлением сканаторов — устройств программируемого управления скоростью лазерного луча — одними из наиболее перспективных способов получения функциональных слоев на поверхности металлов стали лазерная наплавка, лазерная микрообработка, лазерное легирование, лазерная сварка [1, 2]. Для этих способов характерна высокая скорость обработки, ее точность и качество, при этом экономится легирующий материал, а последующая

механическая обработка поверхности минимальна [2]. Данные способы широко применяют в радиоэлектронике, в автомобильной и аэрокосмической индустрии для обработки промышленных материалов (стали, алюминия и титана) [3–5], а также для производства медицинских микроразмерных устройств [6]. В качестве легирующих добавок часто используют соединения, обладающие высокой твердостью, такие как нитрид титана, карбиды титана, вольфрама, бора, хрома [2, 6–8]. Недостатком лазерного упрочнения является образование трещин на поверхности после обработки или в процессе дальнейшей эксплуатации из-за растягивающих остаточных напряжений [9–11].

Ранее авторами были опубликованы прикладные решения по легированию поверхности

инструментальной стали 3Х2В8Ф порошками В<sub>4</sub>С и В<sub>4</sub>С–Аl с помощью иттербьевого наносекундного импульсного волоконного лазера, позволившие повысить микротвердость и износостойкость поверхностного слоя при подборе оптимального режима работы импульсного лазера [12–15].

В настоящей работе исследованы микроструктура, микротвердость и шероховатость поверхностных слоев инструментальной стали 3Х2В8Ф, полученных с помощью лазерного упрочнения при легировании порошками В<sub>4</sub>С–Аl.

## МЕТОДИКА

В исследовании использовали прямоугольные образцы с размерами 18 × 18 × 10 мм из инструментальной стали 3Х2В8Ф. Эта сталь применяется для изготовления тяжело нагруженных прессовых инструментов (мелких вставок окончательного штамповочного ручья, матриц и пуансонов для выдавливания) при горячем деформировании легированных конструкционных сталей и жаропрочных сплавов, пресс-формы литья под давлением медных сплавов [16]. Для легирования стали использовали порошок карбида бора F220 (ГОСТ Р 52381-2005, не менее 95% В<sub>4</sub>С, основная фракция 75–63 мкм [17]) и порошок алюминия ПА-4 (ГОСТ 6058-2022, не менее 98 % Аl, основная фракция — более 85% частиц размером до 100 мкм [18]). Обработку проводили наносекундным импульсным иттербьевым волоконным лазером YLP-V2-1-100-100-100 (IPG Photonics, Россия). Лазеры этого типа применяют для гравировки, маркировки, микрообработки, прецизионной поверхностной обработки [13].

Микротвердость определяли методом Виккерса с помощью микротвердомера ПМТ-3М (ЛОМО, Россия) и рассчитывали по восстановленному отпечатку (ГОСТ 9450-76 [19]) с использованием программного комплекса Nexsys Image Expert MicroHardness 2.

Шероховатость поверхности измеряли на стилусном профилометре Dektar XT (Bruker AXS, Германия) и на профилометре модели 130 (“ПРОТОН”, Россия).

Для определения микроструктуры, элементного и фазового состава поверхностного слоя применяли методы оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Для этих целей использовали оптический микроскоп Olympus BX43 (Olympus Corp., Япония); металлографический микроскоп ЛОМО МЕТАМ РВ-21 (ЛОМО,

Россия), рентгеновский дифрактометр Bruker D2 Phaser (Bruker AXS, Германия), настольный растровый электронный микроскоп JEOL JCM-6000 (JEOL, Япония).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимальный режим обработки подбирали по следующим параметрам: выходная мощность 50–100 Вт, диапазон частот импульсов 50–90 кГц, расстояние от линзы до поверхности образца 180–220 мм, скорость прохождения лазерного луча по образцу 50–2000 мм/с, количество последовательных повторов обработки одной поверхности от пяти до 100. После подбора оптимального режима для получения удовлетворительных результатов при минимальной затрате времени были установлены следующие параметры: 100 Вт, 75 кГц, 197 мм, 200 мм/с, десять повторов соответственно, а общее время обработки лазером составило 15 мин.

Обработке лазером в подобранных режимах были подвергнуты два образца, на которые с помощью клея БФ-6 был нанесен тонким слоем (1–2 мм) порошок, на образец № 1 — F220 (В<sub>4</sub>С), а на образец № 2 — предварительно смешанный порошок 70 мас. % F220 (В<sub>4</sub>С) и 30 мас. % ПА-4 (Al).

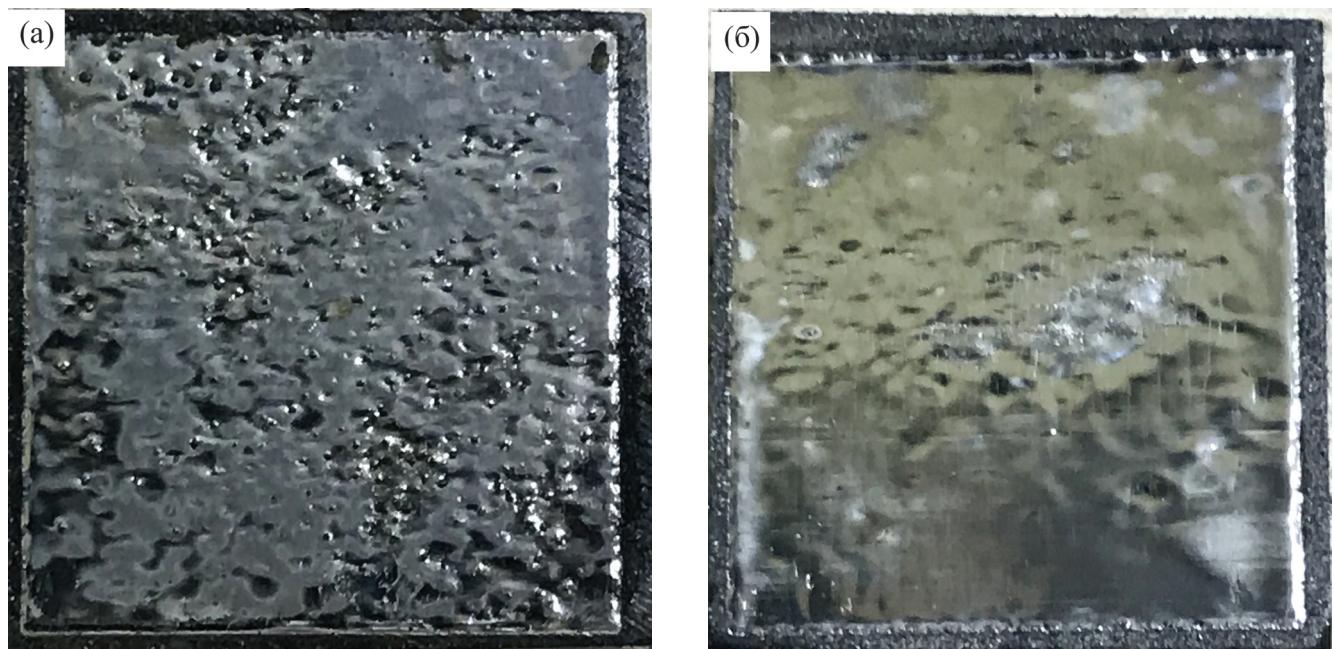
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе обработки были получены образцы с блестящей поверхностью (рис. 1). Они были распилены по центру пополам, после чего были подготовлены поперечные шлифы и изучены под микроскопом. Средняя толщина полученного на образце № 1 слоя составила 35.6 мкм (рис. 2а, б). Средняя толщина слоя на образце № 2 составила 46.6 мкм (рис. 2в, г).

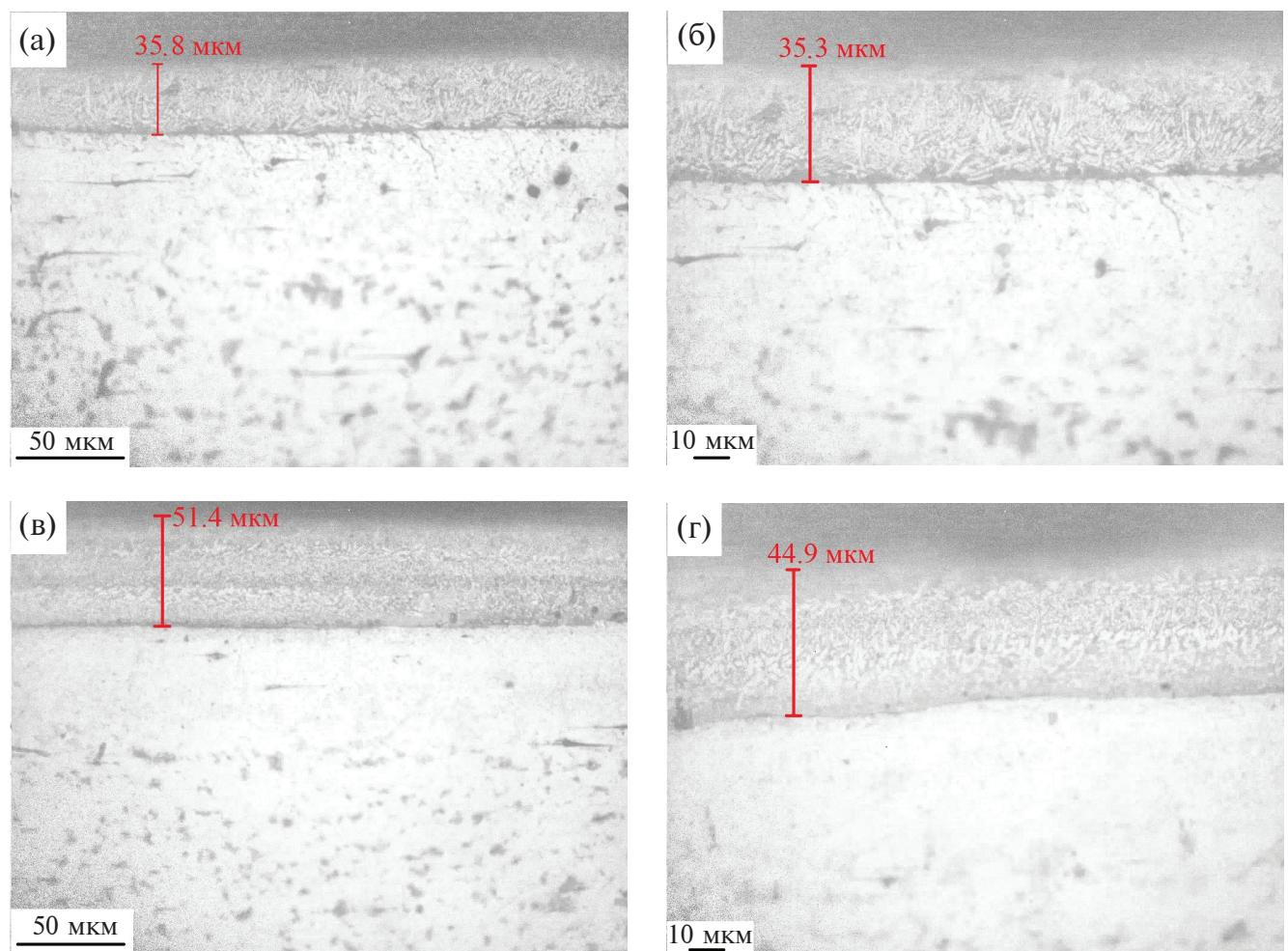
### *Показатель микротвердости по Виккерсу*

Для расчета микротвердости образца № 1 проведено шесть измерений наплавленной поверхности вертикально вниз к базовой стали с шагом 25–35 мкм, средняя микротвердость стали составила  $277 \pm 35$  HV. Для определения микротвердости функционального слоя проведено шесть измерений с шагом по горизонтали 20–30 мкм и по вертикали 3–7 мкм, средняя микротвердость наплавленного слоя составила  $1326 \pm 110$  HV. Отдельно проведены три измерения на границе между слоями с шагом 25–35 мкм по горизонтали, среднее значение микротвердости на границе составило  $791 \pm 100$  HV.

Для расчета микротвердости образца № 2 были проведены семь измерений от наплавленной по-



**Рис. 1.** Поверхность образцов: № 1, обработанного порошком В<sub>4</sub>С марки F220 (а); № 2, обработанного смесью из порошков В<sub>4</sub>С марки F220 (70 мас. %) и Al марки ПА-4 (30 мас. %) (б).



**Рис. 2.** РЭМ-изображения образцов № 1 (В<sub>4</sub>С) (а, б) и № 2 (В<sub>4</sub>С + Al) (в, г) при увеличении ×300 (а, в) и ×500 (б, г).

верхности вертикально вниз к базовой стали с шагом 25–35 мкм, средняя микротвердость стали составила  $258 \pm 35$  HV. По результатам пяти измерений в наплавленном слое в шахматном порядке с шагом по горизонтали 20–30 мкм и по вертикали 5–10 мкм средняя микротвердость  $1200 \pm 110$  HV. На границе между слоями в результате трех измерений среднее значение микротвердости составило  $714 \pm 100$  HV.

По данным всех измерений образцов № 1 и № 2 построен график зависимости микротвердости от расстояния от поверхности (рис. 3). На графике в диапазоне 60–90 мкм шаг 30 мкм уменьшен до 5 мкм для удобства отображения.

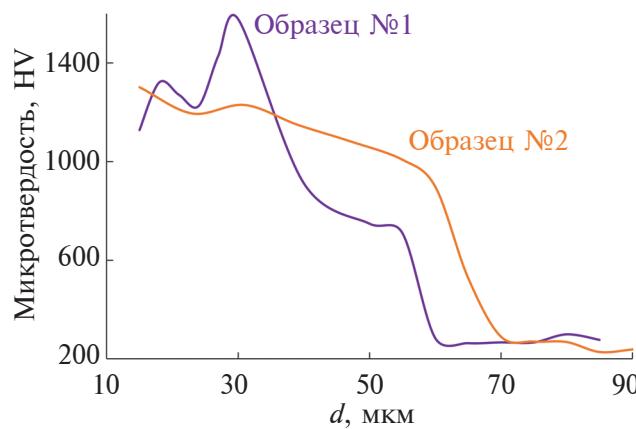


Рис. 3. Зависимость показателя микротвердости образцов № 1 ( $B_4C$ ) и № 2 ( $B_4C + Al$ ) от расстояния от поверхности  $d$ .

### Рентгенофазовый анализ

На дифрактограммах поверхности образцов № 1 (рис. 4) и № 2 (рис. 5) обнаружены пики боридов дижелеза ( $Fe_2B$ ), анализ не выявил рефлексов боридов моножелеза ( $FeB$ ). Так как фаза  $FeB$  преимущественно выделяется в поверхностном слое наплавляемого материала и содержит большее количество бора по сравнению с  $Fe_2B$ , а количество бора уменьшается по мере удаления от поверхности, вероятность обнаружения боридов моножелеза при их наличии на поверхности максимальна. Отсутствие фазы  $FeB$  указывает на то, что получена фаза  $Fe_2B$ , которая более предпочтительна.  $FeB$  имеет более высокую твердость, но его появление приводит к резкому охрупчиванию функционального слоя, а на границе фаз  $FeB - Fe_2B$  появляются многочисленные трещины из-за остаточных напряжений [20, 21]. В образце № 2 помимо борида дижелеза присутствует сплав  $AlCrFe$ . Образование кристаллического соединения  $AlCrFe$  позволяет утверждать, что в результате лазерного легирования произошла химико-термическая реакция с алюминием, что обеспечивает прочное внедрение алюминия в поверхность образца и увеличивает ее коррозионную стойкость. Можно предположить, что образование гладкой поверхности также связано с наличием  $AlCrFe$ .

### Профилометрия

Профилометрия была сделана на образцах до и после обработки, основные показатели шероховатости профиля представлены в табл. 1. Для

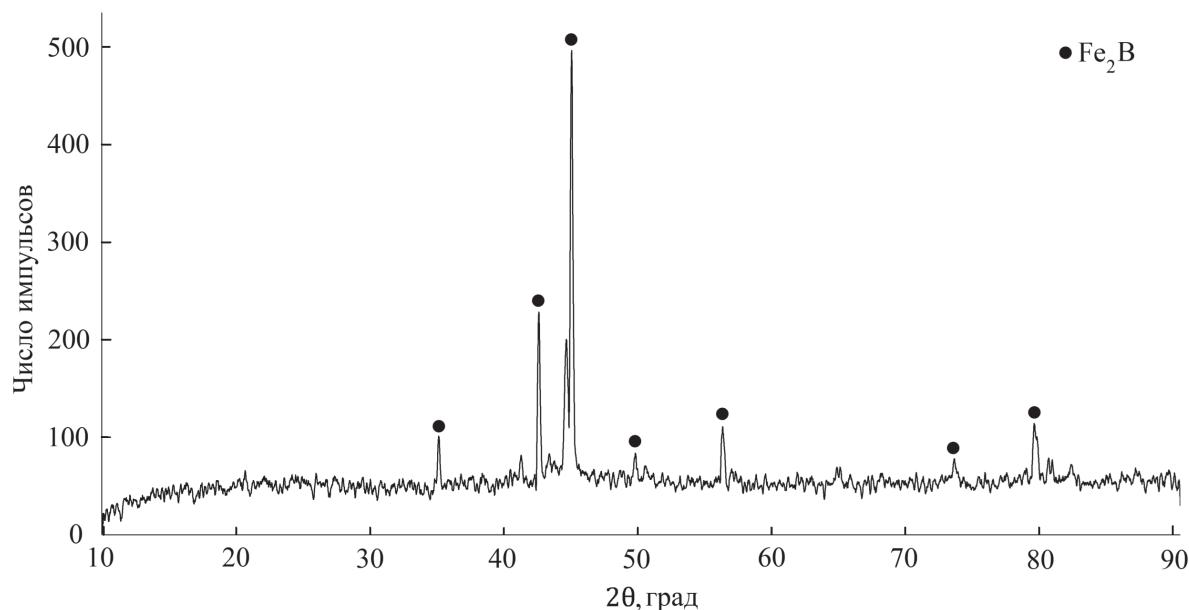


Рис. 4. Дифрактограмма образца № 1 ( $B_4C$ ).

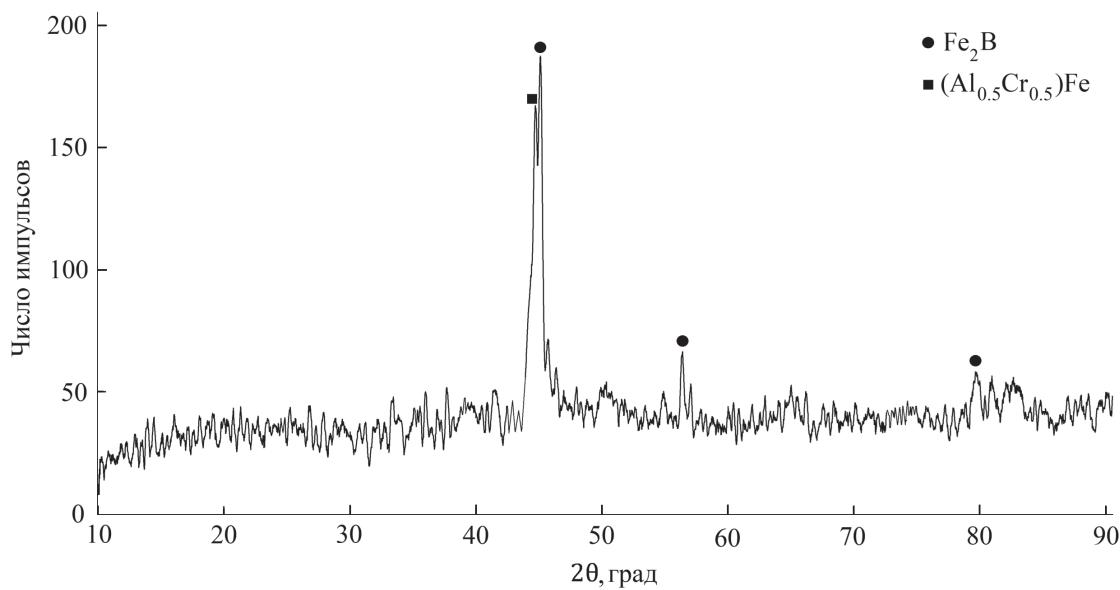


Рис. 5. Дифрактограмма образца № 2 ( $\text{B}_4\text{C} + \text{Al}$ ).

Таблица 1. Показатели шероховатости образцов до обработки и после лазерного легирования

Параметры*	Образец		
	До обработки	№ 1 ( $\text{B}_4\text{C}$ )	№ 2 ( $\text{B}_4\text{C} + \text{Al}$ )
$R_v$ , мкм	$9.5 \pm 2.1$	$100 \pm 13$	$2.9 \pm 0.43$
$R_p$ , мкм	$13.7 \pm 2$	$102.4 \pm 9.4$	$2.61 \pm 0.15$
$R_{\max}$ , мкм	$23.2 \pm 3.6$	$202.1 \pm 8.9$	$5.51 \pm 0.58$
$R_z$ , мкм	$9.2 \pm 1.2$	$98 \pm 14$	$2.47 \pm 0.36$
$S_m$ , мкм	$279 \pm 38$	$1080 \pm 180$	$610 \pm 180$
$R_a$ , мкм	$3.46 \pm 0.73$	$34.2 \pm 4.1$	$1.31 \pm 0.15$
Класс	5в	2б	7а

\* $R_v$  — глубина максимальной впадины профиля,  $R_p$  — высота максимального выступа профиля,  $R_{\max}$  — наибольшая высота профиля,  $R_z$  — высота неровностей профиля по десяти точкам,  $R_a$  — среднеарифметическое отклонение профиля, класс — класс шероховатости профиля.

анализа шероховатости согласно ГОСТу 2789-73 можно использовать наиболее репрезентативный показатель  $R_a$  — среднеарифметическое отклонение профиля [22, 23]. Шероховатость образца № 1 после обработки на порядок хуже, чем

до обработки, а шероховатость образца № 2 после обработки улучшилась в 2.6 раз по сравнению с необработанной поверхностью. По сравнению с образцом № 1 разница в 26 раз, что также видно на 3D-профилограммах (рис. 6).

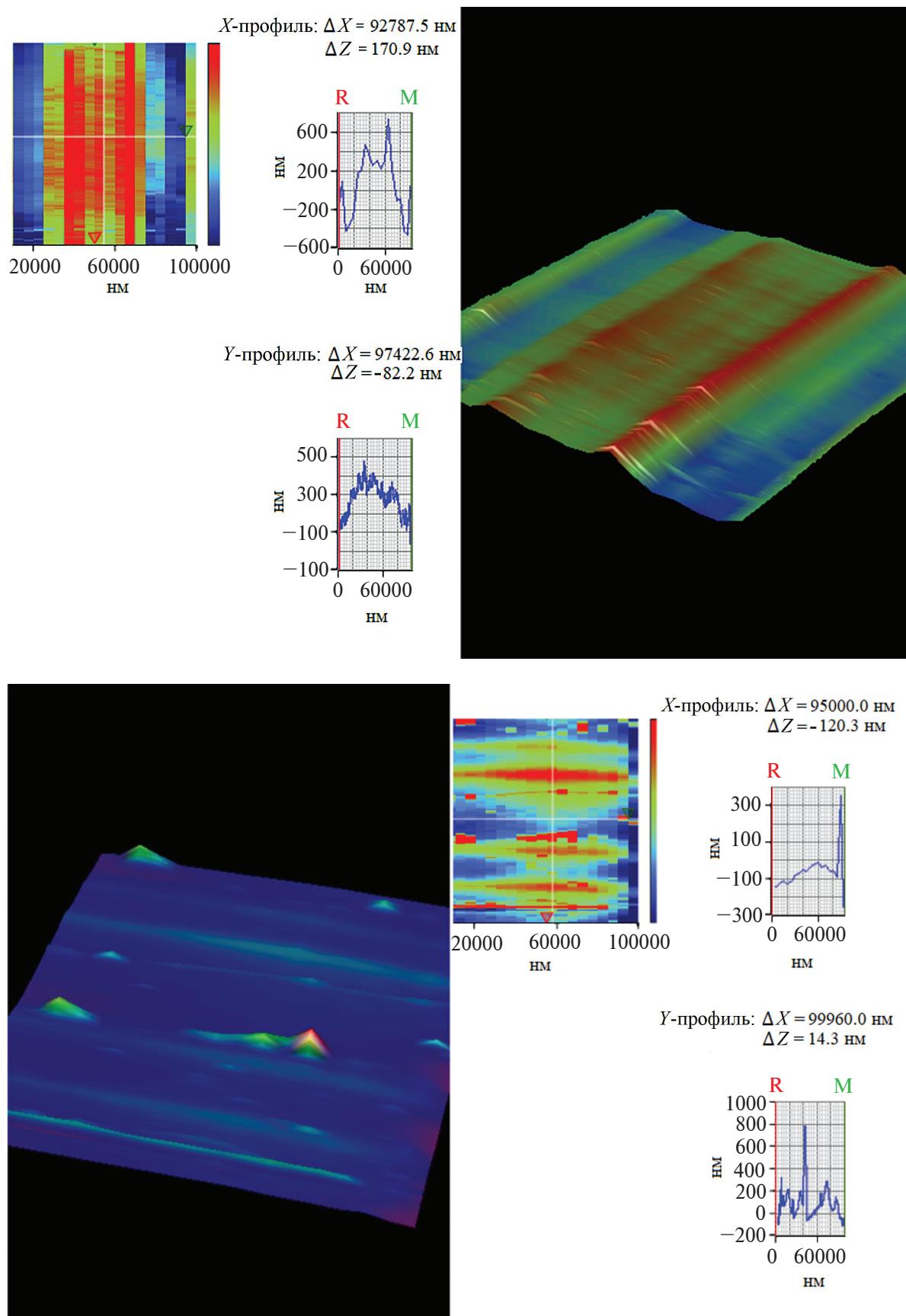


Рис. 6. 3D-профилограммы образцов № 1 ( $B_4C$ ) (а) и № 2 ( $B_4C + Al$ ) (б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования установлено, что при упрочнении в течение 15 мин с помощью импульсного иттербьевого волоконного лазера мощностью 100 Вт поверхности инструментальной стали 3Х2В8Ф порошком карбида бора ( $B_4C$ ) марки F220 при определенных параметрах обработки можно получить поверхность с микротвердостью  $1326 \pm 110$  HV, шероховатостью второго класса и средним арифметическим отклонением профиля  $R_a = 34.2 \pm 4.1$  мкм. При лазерном упрочнении с такими же параметрами обработки смесью из порошков карбида бора ( $B_4C$ ) марки F220 и алюминия (Al) марки ПА-4 в количестве 70 и 30 мас. % соответственно микротвердость функционального слоя составляет  $1200 \pm 110$  HV, а  $R_a = 1.31 \pm 0.15$  мкм, что соответствует седьмому классу шероховатости. Деталь, поверхность которой обладает такой шероховатостью, можно использовать в некоторых трибосистемах даже без дополнительной механической обработки. Повышенную микротвердость поверхности можно объяснить наличием фазы  $Fe_2B$ , имеющей высокую трещиностойкость, а содержание соединения AlCrFe приводит к более гладкой поверхности и увеличивает коррозионную стойкость поверхности.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № FWSF-2024-0010 и № FWSF-2024-0013 на проведение исследований и при финансовой поддержке Бурятского государственного университета им. Доржи Банзарова (БГУ) (грант № 24-03-01). Эксперименты проведены на оборудовании Института физического материаловедения СО РАН и ЦКП “Научные приборы” БГУ. Авторы выражают благодарность научным сотрудникам лаборатории физического материаловедения Института физического материаловедения СО РАН Н.С. Улаханову, И.А. Южакову, С.А. Лысых за помощь в обработке образцов и Д.Э. Дащееву за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климов В.Г., Жаткин С.С., Щедрин Е.Ю., Когтева А.В. // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2015. Т. 17. № 2 (4). С. 782.  
[http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2015/2015\\_2\\_782\\_788.pdf](http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2015/2015_2_782_788.pdf)
2. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.
3. Beguin J.D., Gazagne V., Balcaen Y., Alexis J., Andrieu E. // Mater. Sci. Forum. 2018. V. 941. P. 845. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.941.845>
4. Rumsey A.M., Jahan M.P. // Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys / Ed. Totten G.E. et al. 2018. V. 2. P. 1557.  
<https://www.routledge.com/Encyclopedia-of-Aluminum-and-Its-Alloys-Two-Volume-Set-Print/Totten-Tiryakioglu-Kessler/p/book/9781466510807>
5. Zhu C., Wan H., Min J., Mei Y., Lin J., Carlson B.E., Maddela S. // Opt. Lasers Engin. 2019. V. 119. P. 65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlaseng.2019.03.017>
6. Гусев А.А., Гусева Г.В. // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2012. Т. 14. № 6. С. 254. [http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2012/2012\\_6\\_254\\_259.pdf](http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2012/2012_6_254_259.pdf)
7. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.
8. Морозов Е.А., Шумков А.Е., Дроздов А.А., Юсубов Н.С. // Металлообработка. 2019. № 2 (110). С. 19.  
<https://doi.org/10.25960/mo.2019.2.19>
9. Schneider M.F. Laser Cladding with Powder. Ph. D. Thesis University of Twente, Enschede (The Netherlands). 1998. 177 p. <https://research.utwente.nl/files/6075114/t0000007.pdf>
10. Жидков М.В., Смирнов Н.А., Чэнь Ц., Кудряшов С.И., Япрынцев М.Н. // Письма о материалах. 2020. Т. 10. № 3. С. 243.  
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-3-243-248>
11. Великих В.С., Гончаренко В.П., Зверев А.Ф., Карташев В.С. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1985. № 4. С. 9.
12. Лабунец В.Ф., Ворошин Л.Г., Киндарчук М.В. Износостойкие боридные покрытия. Киев: Техника, 1989. 158 с.
13. Лупсанов А.Б., Лысых С.А., Южаков И.А., Милонов А.С., Мишигдоржийн У.Л., Номоев А.В. // Вестн. Бурятского гос. ун-та. Химия. Физика. 2022. № 2–3. С. 3.  
<https://journals.bsu.ru/doi/10.18101/2306-2363-2022-2-3-3-21>
14. Mishigdorzhiiyn U.L., Ulakhanov N.S., Nomoev A.V., Lupsanov A.B. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2064. P. 012102.  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2064/1/012102/pdf>
15. Патент 2786263 С1 (RU). Способ лазерного легирования инструментальной стали порошками карбида бора и алюминия. / ИФМ СО РАН. Лупсанов А.Б., Мишигдоржийн У.Л., Номоев А.В., Южаков И.А., Лысых С.А. // 2022. Бюл. № 35.
16. Lupsanov A., Lysykh S., Bronnikova S., Dasheev D., Mishigdorzhiiyn U., Nomoev A.V., Ulakhanov N., Yuzhakov I. // Key Engin. Mater. 2023. V. 943. P. 3.

- <https://doi.org/10.4028/p-4r8877>
17. Roberts G.A., Kraus G., Kennedy R.L. Tool Steels. Ohio: ASM International, 1998. 364 p.
  18. ГОСТ Р 52381–2005 (ИСО 8486-1:1996 ИСО 6344-2:1998 ИСО 9138:1993 ИСО 9284:1992). Национальный стандарт РФ. Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 27 октября 2005 г. № 267-ст). Национальные стандарты. М.: Стандартинформ, 2005.
  19. ГОСТ 6058–2022. Межгосударственный стандарт. Порошок алюминиевый. Технические условия (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 26 октября 2022 г. № 1192-ст, введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 декабря 2022 г.). Межгосударственные стандарты. М.: Российский институт стандартизации, 2022.
  20. ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195-78). Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников (с Изменениями № 1, 2) Государственный стандарт Союза ССР (утв. и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартизации, 1976).
  21. Батаев И.А., Курлаев Н.В., Ленивцева О.Г., Бутыленкова О.А., Лосинская А.А. // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2012. № 1. С. 85.  
[https://elibrary.ru/download/elibrary\\_17725258\\_62279488.pdf](https://elibrary.ru/download/elibrary_17725258_62279488.pdf)
  22. Протасевич В.Ф., Стасевич Г.В., Басалай И.А. // Металлургия: республиканский межведомственный сборник научных трудов. Минск: БНТУ, 2011. Вып. 33. Ч. 2. С. 161.  
<https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/20098/%d0%a1.%20161-172.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
  23. ГОСТ 2789-73. Межгосударственный стандарт. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики (с Изменениями № 1 и № 2) (утв. и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 23.04.73 № 995) Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта от 08.05.80 № 2019. М.: Стандартинформ, 2018.

## MODIFICATION OF THE TOOL STEEL SURFACE WITH $B_4C$ -Al POWDERS UNDER THE INFLUENCE OF PULSED LASER

A. B. Lupsanov<sup>1, 2, \*</sup>, U. L. Mishigdorzhiiyn<sup>2, \*\*</sup>, A. A. Mashanov<sup>1</sup>, A. S. Milonov<sup>1, 2</sup>,  
A. V. Nomoev<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, 670000 Russia

<sup>2</sup>Institution of Science Institute of Physical Materials Science SB RAS, Ulan-Ude, 670047 Russia

\*e-mail: lupandrey@yandex.ru, lupsanovab@bsu.ru

\*\*e-mail: undrakh@ipms.bscnet.ru

The relevance of laser modification of the surface of metal parts is shown; experimental data are presented on the effect of surface treatment of tool steel 3Kh2V8F with a pulsed ytterbium fiber laser with the addition of a paste of  $B_4C$  and  $B_4C$ -Al powders. It is shown that a functional layer 30–40  $\mu m$  thick with microhardness of 1200–1400 HV and a surface roughness of the second class was obtained when processing the surface of the steel sample, on which a layer of paste 1–2 mm thick from F220 ( $B_4C$ ) powder was previously applied using glue, for 15 min with a laser at optimal operating mode settings. With a similar treatment, but with the addition of PA-4 (Al) powder to the powder F220 ( $B_4C$ ) in a ratio of 7:3, a functional layer 40–60  $\mu m$  thick with a microhardness of 1100–1300 HV and a surface roughness of the seventh class was obtained. In the diffraction patterns of the modified surfaces of the samples, a more preferable  $Fe_2B$  phase was detected; the  $FeB$  phase, which leads to a sharp embrittlement of the functional layer, was not identified.

**Keywords:** laser hardening, laser alloying, surface hardening, pulsed laser, microhardness, roughness, tool steel, profilometry, metal powders, X-ray phase analysis.

УДК 621.38:539.1

## РОЛЬ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В РЕШЕТКАХ ГАЛЛИЯ И АЗОТА В КОМПЕНСАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ $n$ -GaN

© 2024 г. В. В. Козловский<sup>a,\*</sup>, А. Э. Васильев<sup>a,\*\*</sup>, А. А. Лебедев<sup>b,\*\*\*</sup>, Е. Е. Журкин<sup>a</sup>,  
М. Е. Левинштейн<sup>b</sup>, А. М. Стрельчук<sup>b</sup>, Д. А. Малевский<sup>b</sup>,  
А. В. Сахаров<sup>b</sup>, А. Е. Николаев<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251 Россия  
<sup>b</sup>Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: kozlovski@physics.spbstu.ru

\*\*e-mail: electronych@mail.ru

\*\*\*e-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 13.02.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Проведен сравнительный анализ образования радиационных дефектов в решетках галлия и азота нитрида галлия при облучении протонами с энергией 15 МэВ и электронами с энергией 0.9 МэВ. Для торможения протонов проведено численное моделирование по программе SRIM, для электронов — аналитические расчеты. Показано, что при протонном облучении полная скорость генерации вакансий в решетке галлия  $\eta_{\text{пф}}(\text{Ga})$  составляет  $\sim 560 \text{ см}^{-1}$ , а в решетке азота  $\eta_{\text{пф}}(\text{N}) \sim 1340 \text{ см}^{-1}$ . Детальные численные расчеты в режиме Full Cascade показали, что в решетке галлия скорость образования вакансий за счет протонов составляет  $110 \text{ см}^{-1}$ , а за счет каскадных процессов —  $450 \text{ см}^{-1}$ . В решетке азота эта “диспропорция” выглядит еще сильнее ( $60$  и  $1280 \text{ см}^{-1}$  соответственно). При электронном облучении скорость генерации вакансий в решетке галлия  $\eta_{\text{пф}}(\text{Ga})$  составляет  $\sim 4.7 \text{ см}^{-1}$ , а в решетке азота  $\eta_{\text{пф}}(\text{N}) \sim 2.0 \text{ см}^{-1}$ . Для экспериментального исследования радиационных дефектов в  $n$ -GaN, создающих глубокие уровни и компенсирующие проводимость материала, снимали прямые вольт-амперные характеристики диодов Шоттки, созданных на основе  $n$ -GaN. Показано, что скорости удаления носителей заряда в  $n$ -GaN составляют при облучении электронами  $0.47 \text{ см}^{-1}$ , а при облучении протонами  $150 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение расчетных и экспериментальных параметров радиационного дефектообразования позволяет сделать вывод о механизме процесса компенсации и радиационных дефектах, ответственных за этот процесс.

**Ключевые слова:** протонное облучение, электронное облучение, первично выбитый атом, каскадный процесс, радиационный дефект, пара Френкеля, нитрид галлия, вакансия галлия.

**DOI:** 10.31857/S1028096024120088, **EDN:** QWTYBF

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что облучение широкозонных полупроводников, в частности нитрида галлия  $n$ -типа проводимости, приводит к уменьшению концентрации носителей заряда, вплоть до полной компенсации проводимости материала [1–8]. Первые предположения о природе радиационных дефектов, ответственных за компенсацию  $n$ -GaN, были высказаны около 20 лет назад в [9, 10]. В частности, в [9] при изучении влияния уровня легирования  $n$ -GaN

на образование радиационных дефектов при протонном облучении было предположено, что основные радиационные дефекты, обуславливающие компенсацию проводимости  $n$ -GaN, связаны с компонентами пары Френкеля (вакансия и межузельный атом) в основном в одной из решеток, а именно в галлиевой. В [10] аналогичные предположения были сделаны для объяснения влияния и протонного, и электронного облучения на деградацию светодиодов на основе GaN.

В настоящей работе для количественной интерпретации приведенных выше предположений проведено моделирование процессов торможения электронов и протонов с энергией порядка МэВ в нитриде галлия. Главное различие в воздействии электронов и протонов заключается в энергии первично выбитых атомов (primary knock-on atoms) и структуре “первичных” пар Френкеля. Электроны передают атомам решетки малую энергию и могут создать лишь единичные, близко расположенные пары Френкеля. Протоны способны передать до трети своей начальной энергии и вызывать каскады столкновений с активным участием первично выбитых атомов в образовании “вторичных” пар Френкеля. В этом случае расстояния между компонентами пар могут быть значительными. Поэтому в настоящей работе будем разделять скорость введения первично выбитых атомов  $\eta_{\text{ПВ}}$  и полную скорость введения пар Френкеля  $\eta_{\text{ПФ}}$ , в частности вакансий.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для численного моделирования торможения протонов в GaN использован пакет программ Stopping Range of Ions in Matter (SRIM) [11], основанный на теоретических моделях, описанных в [12]. Рассчитывали количества смещений, создаваемых не только первично выбитыми атомами, но и атомами отдачи, генерируемыми в каскадах смещений. Расчеты для электронного облучения проводили аналитическим образом. Для удобства сравнения с электронным облучением для протонного облучения также частично использовали аналитические оценки, не прибегая к более точным, но менее наглядным численным вычислениям с помощью метода Монте-Карло. Пороговые значения энергии образования дефекта принимали равными 20.5 ( $E_d(\text{Ga})$ ) и 10.8 эВ ( $E_d(\text{N})$ ) [13]. Концентрации атомов галлия  $N_{\text{Ga}}$  и азота  $N_{\text{N}}$  считали равными  $4.43 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Для экспериментального наблюдения радиационных дефектов, компенсирующих проводимость, использовали протоны с энергией 15 МэВ и электроны с энергией 0.9 МэВ. Облучение проводили на циклотроне МГЦ-20 и ускорителе РТЭ-1В при комнатной температуре. Дефекты вводили равномерно по объему образцов, поскольку их толщина была значительно меньше длины пробега бомбардирующих частиц. В настоящей работе исследовали структуры  $n$ -GaN, выращенные на сапфировых подложках методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (metal-organic vapor phase epitaxy). Схема исследованных структур представлена на рис. 1.

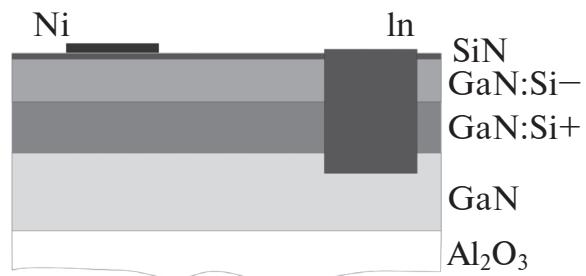


Рис. 1. Схематическое изображение изучаемых структур.

Сначала на подложке выращивали буферный слой нелегированного GaN толщиной 2.4 мкм, а затем слои, сильно и слабо легированные кремнием толщиной ~1 мкм каждый. Концентрация электронов в этих слоях, определенная из вольт-емкостных измерений, составляла  $6 \times 10^{18}$  и  $8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Завершался процесс роста *in situ* нанесением тонкого слоя пассивирующего диэлектрика Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> для снижения токов утечки. Омический контакт к  $n^+$  GaN формировали путем нанесения расплавленного индия. Никелевые контакты диаметром 600 мкм, формирующие барьера Шоттки, создавали методом термического напыления Ni через теневую маску. Концентрацию носителей заряда определяли прямым гальваническим методом из вольт-амперных характеристик диодов Шоттки, поскольку дифференциальное сопротивление базы диодов обратно пропорционально концентрации электронов. Скорость изменения концентрации носителей заряда рассчитывали по формуле

$$\eta_e = (n_0 - n)/D, \quad (1)$$

где  $n_0$  и  $n$  — концентрации носителей в эпитаксиальном слое до и после облучения,  $D$  — доза облучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Электронное облучение

Рассмотрим процесс образования радиационных дефектов в нитриде галлия при облучении электронами с энергией порядка МэВ. Как известно, атому решетки с массой  $M$  (массовым числом  $A$ ) при упругом взаимодействии с релятивистским электроном с энергией  $E_e$  и массой  $m$  может быть передана энергия  $E$ , величина которой лежит в пределах от нуля до максимальной:

$$E_{\max} = 2E_e(E_e + 2m_e c^2)/Mc^2 = \\ E_e(E_e + 1.022)/(469A) [\text{МэВ}]. \quad (2)$$

При  $E_{\max}$ , равной пороговой энергии образования дефекта  $E_d$ , формула (2) определяет граничную энергию электрона  $E_{\text{гран}}$ , выше которой начинают генерироваться первичные точечные дефекты вакансия–межузельный атом (пара Френкеля). Наиболее часто в литературе приводят следующие значения пороговой энергии:  $E_d(\text{Ga}) = 20.5$ ,  $E_d(N) = 10.8$  эВ [13]. Это соответствует граничным значениям энергии электронов (согласно (2)) 450 и 65 кэВ. Эксперименты показали, что в нитриде галлия влияние электронного облучения на свойства материала зарегистрировано лишь при энергии  $\sim 500$  кэВ и больше. Поэтому, так же как в [9, 10], предположим, что основные радиационные дефекты, обуславливающие компенсацию проводимости  $n$ -GaN, связаны с компонентами пары Френкеля (вакансия и межузельный атом) в основном в одной из решеток, а именно в галлиевой. Генетически родственные дефекты во второй решетке GaN – решетке азота, по мнению авторов [10], активно рекомбинируют уже при комнатной температуре. Скорость генерации первично выбитых атомов  $\eta_{\text{ПВА}}$  за счет взаимодействия с налетающим электроном вычисляется как произведение сечения дефектообразования  $\sigma_d$  на концентрацию атомов галлия  $N_{\text{Ga}}$ :

$$\eta_{\text{ПВА}} = N_{\text{Ga}} \sigma_d. \quad (3)$$

При упругом резерфордовском рассеянии сечение дефектообразования для электронного облучения можно оценивать по упрощенной формуле Мак-Кинли–Фешбаха [14]:

$$\sigma_d = (1/4\pi\epsilon_0)^2 (2\pi Z^2 e^4 / E_d M c^2) = (140 Z^2 / AE_d) [\text{барн}]. \quad (4)$$

В настоящей работе, как указано выше, для  $E_d$  было принято значение 20.5 эВ. При такой пороговой энергии сечение образования радиационных дефектов по формуле (4) составляет  $\sim 100$  барн. Поскольку галлий весьма тяжелый элемент, для него необходимо учесть сделанные в [15, 16] поправки к формуле (4), увеличивающие сечение примерно на 10% до 110 барн. При таких значениях сечения дефектообразования и известной  $N_{\text{Ga}}$ , равной  $4.43 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , темп генерации пар Френкеля, рассчитываемый по формуле (3), составляет  $\eta_{\text{FP}}(\text{Ga}) = 4.7 \text{ см}^{-1}$ . Для решетки азота сечение образования радиационных дефектов по формуле (4) составляет  $\sim 45$  барн, а скорость генерации вакансий азота  $\eta_{\text{ПФ}}(N) \sim 2.0 \text{ см}^{-1}$ . В связи с практически полным отсутствием каскадных процессов в рассматриваемом случае скорость введения первично выбитых атомов  $\eta_{\text{ПВА}}$  и полная скорость введения пар Френкеля  $\eta_{\text{ПФ}}$  совпадают.

Сравним полученные расчетные значения параметров  $\eta_{\text{ПФ}}$  с экспериментом. Как известно, введение радиационных дефектов в  $n$ -GaN создает глубокие уровни, приводящие к уменьшению концентрации электронов в зоне проводимости (для  $n$ -типа) и компенсации проводимости материала. На рис. 2 представлены прямые вольт-амперные характеристики исходного диода (кривая 1) и диодов, облученных тремя дозами электронов. До облучения сопротивление диода на линейном участке составляло 490 Ом, а после облучения дозой  $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  стало 640 Ом. При неизменной подвижности электронов увеличение сопротивления в 1.3 раза ведет к аналогичному уменьшению концентрации носителей заряда от  $8.0 \times 10^{16}$  до  $6.1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (практически при неизменном положении уровня Ферми  $E_F = E_C - 0.10$  эВ [8]). Тогда по формуле (1) скорость удаления носителей заряда составит  $\eta_e = 0.47 \text{ см}^{-1}$ .

Отметим, что скорость удаления вычисляли при степени компенсации материала базы порядка 25%. Для сравнения укажем ближайшую работу [8], в которой при облучении электронами с более высокой энергией 10 МэВ была зарегистрирована  $\eta_e$ , примерно в два раза больше полученной в настоящей работе. Отметим также, что в [8] исследовали структуры, выращенные другим методом – методом газофазного осаждения из металлоорганических соединений (metal-organic vapour deposition). Скорость удаления на начальных стадиях облучения может служить мерой образования в решетке галлия “далеких” пар Френкеля, т.е. разделившихся на изолированные вакансии и межузельные атомы. При облучении электронаами с энергией 0.9 МэВ скорость удаления составляет

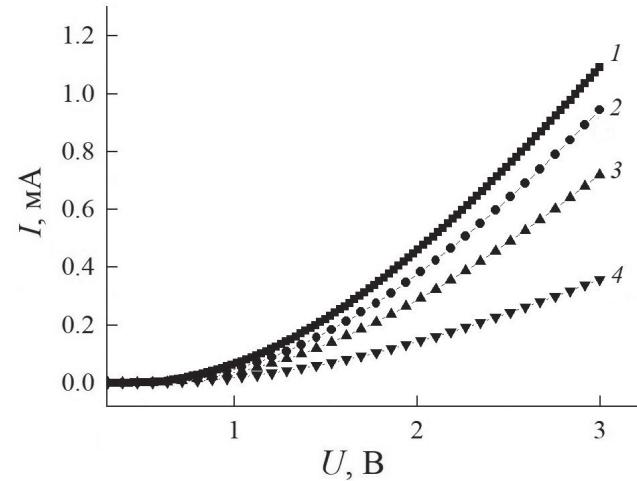


Рис. 2. Прямые вольт-амперные характеристики диодов Шоттки после облучения электронами с энергией 0.9 МэВ при различных дозах  $D$ : 1 — 0; 2 —  $2 \cdot 10^{16}$ ; 3 —  $4 \cdot 10^{16}$ ; 4 —  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

ляет  $0.47 \text{ см}^{-1}$ , а темп генерации первично выбитых атомов в решетке галлия  $4.7 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому доля разделившихся (диссоциировавших) первичных пар Френкеля составляет  $\sim 10\%$ .

### Протонное облучение

На рис. 3 представлены результаты численного моделирования торможения протонов с энергией 15 МэВ в нитриде галлия с использованием программы SRIM. Здесь рассчитана физическая величина, равная скорости генерации атомов отдачи и вакансий одним протоном на расстоянии 1 см в каждой подрешетке бинарного широкозонного полупроводника. Атомы отдачи (recoils atoms), а, следовательно, и пары Френкеля, могут образовываться либо при взаимодействии с протонами (так называемые первично выбитые атомы), либо в каскадных процессах при взаимодействии энергичных первично выбитых атомов с атомами решетки (так называемые вторично выбитые атомы) (secondary knock-on atoms). Как видно из рисунка, распределение вакансий по глубине практически равномерное. И эта равномерность соблюдается на глубинах до 200 мкм, что намного превышает рабочие толщины полупроводников, экспериментально изученных в настоящей работе. Из рис. 3 видно, что скорость генерации вакансий в решетке галлия  $\eta_{\text{пф}}(\text{Ga})$  составляет  $\sim 560 \text{ см}^{-1}$ , а в решетке азота  $\eta_{\text{пф}}(\text{N})$  намного больше —  $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$ . Детальные численные расчеты по программе SRIM в режиме Full Cascade показали, что в решетке галлия образование вакансий за счет протонов составляет  $\eta_{\text{ПВА}} = 110 \text{ см}^{-1}$ , а за счет каскадных процессов  $450 \text{ см}^{-1}$ . В решетке азота эта “диспропорция” выглядит еще сильнее (60 и  $1280 \text{ см}^{-1}$  соответственно).

Сравним полученные расчетные значения параметров  $\eta_{\text{пф}}$  с экспериментом. На рис. 4 представлены прямые вольт-амперные характеристики исходного диода (кривая 1) и диодов, облученных тремя дозами протонов. Для протонного облучения, в отличие от низкодозного электронного облучения, был расширен диапазон доз, чтобы увеличить степень компенсации  $n$ -GaN до 75%. Из данных рис. 4 можно оценить скорость удаления носителей заряда  $\eta_e$ . При малых дозах облучения, когда степень компенсации не превышает 25%, величина  $\eta_e$  составляет  $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ . При больших дозах облучения (степень компенсации  $\sim 75\%$ ) эта величина уменьшается в 1.5–2.0 раза. Нелинейная зависимость  $\eta_e$  от дозы облучения может указывать на то, что в GaN, в отличие от SiC, при облучении протонами реализуется механизм компенсации, при котором радиационный дефект (вакансия) взаимодействует с атомом мелкой примеси, образуя электрически нейтраль-

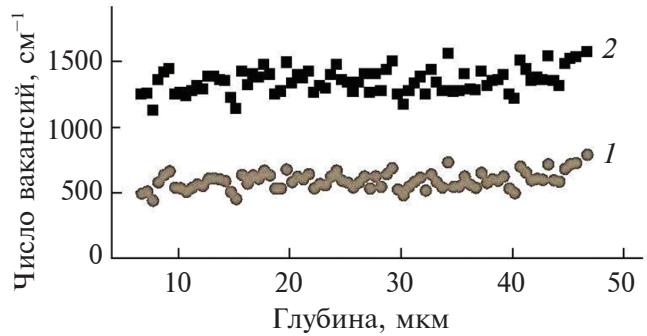


Рис. 3. Численное моделирование с использованием программ SRIM скорости генерации вакансий одним протоном ( $\eta$ ) в решетках галлия (1) и азота (2) при облучении GaN протонами с энергией 15 МэВ.

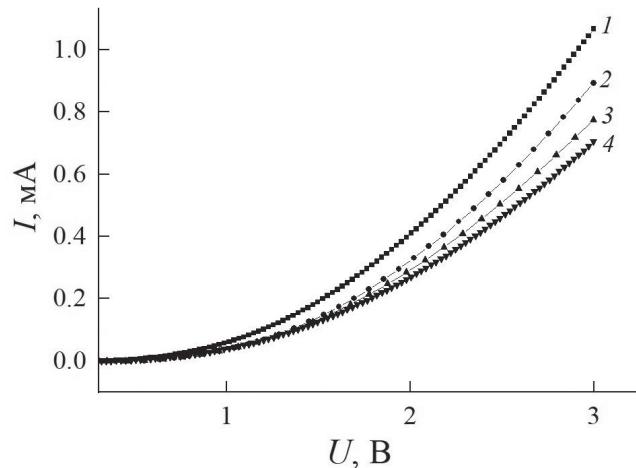


Рис. 4. Прямые вольт-амперные характеристики диодов Шоттки после облучения протонами с энергией 15 МэВ при различных дозах D: 1 — 0; 2 —  $1 \times 10^{14}$ ; 3 —  $4 \times 10^{14}$ ; 4 —  $5 \times 10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

ный или акцепторный центр [17]. Такой механизм компенсации характерен, например, для случая облучения протонами кремния. В пользу указанного механизма компенсации проводимости указывают и данные [8, 9, 18], где обнаружена зависимость скорости удаления носителей заряда от исходной концентрации, легирующей (донорной) примеси при облучении  $n$ -GaN. И в этом случае в компенсации проводимости будет участвовать второй радиационный дефект, в состав которого входит атом донорной примеси, скорее всего, комплекс (вакансия галлия — атом донорной примеси). В качестве основных трех процессов, приводящих к снижению концентрации свободных носителей, обычно рассматривают [17, 19]: формирование глубоких ловушек собственными точечными дефектами — парами Френкеля, образующимися при облучении; “деактивацию” легирующей примеси путем формирования

нейтральных комплексов, включающих атом легирующей примеси и точечный радиационный дефект; формирование глубоких компенсирующих ловушек путем формирования заряженных комплексов, состоящих из атома легирующей примеси и точечного радиационного дефекта.

Первый механизм реализуется, например, в карбиде кремния, третий — в кремнии. Для уточнения механизма компенсации в нитриде галлия необходимо тщательное изучение в будущем формы зависимости (линейная или экспоненциальная) концентрации носителей заряда от дозы облучения. Скорость удаления на начальных стадиях облучения может служить мерой образования в решетке галлия “далеких” пар Френкеля, т.е. разделившихся на изолированные вакансии и межузельные атомы. При облучении протонами с энергией 15 МэВ скорость удаления составляет  $150 \text{ см}^{-1}$ , а темп генерации первично выбитых атомов в решетке галлия  $560 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому доля разделившихся (диссоциировавших) первичных пар Френкеля при протонном облучении составляет  $\sim 25\%$ .

Сравнивая два вида облучения по скорости удаления носителей заряда, можно сказать, что эффективность воздействия протонов примерно в 300 раз сильнее, чем электронов ( $150/0.47$ ), хотя темпы генерации пар Френкеля отличаются всего в 100 раз ( $560/4.7$ ). Причина этого — вторичное радиационное дефектообразование, а именно степень диссоциации генерирующихся первичных радиационных дефектов — пар Френкеля. Отметим, что несмотря на различие в механизмах компенсации GaN и SiC, полученные в настоящей работе скорости удаления носителей заряда в *n*-GaN и при облучении электронами ( $0.47 \text{ см}^{-1}$ ) и протонами ( $150 \text{ см}^{-1}$ ) совпадают с хорошей точностью с аналогичными параметрами, полученными для *n*-SiC [20, 21]. Это позволяет прогнозировать близкие параметры стойкости двух широкозонных полупроводников к указанным видам облучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе численные и аналитические расчеты показали, что результаты экспериментальной компенсации проводимости *n*-GaN, облученного электронами с энергией 0.9 МэВ и протонами с энергией 15 МэВ, можно объяснить образованием вторичных радиационных дефектов, в состав которых входит атом донорной примеси, скорее всего, комплексов, состоящих из вакансии галлия и атома донорной примеси.

Численное моделирование, проведенное для протонного облучения, позволяет получить набор количественных данных о роли радиационных

дефектов в решетках галлия и азота в компенсации проводимости *n*-GaN. Показано, что полная скорость генерации вакансий в решетке галлия  $\eta_{\text{пФ}}(\text{Ga})$  составляет  $\sim 560 \text{ см}^{-1}$ , а в решетке азота  $\eta_{\text{пФ}}(\text{N}) \sim 1340 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что при протонном облучении доля вакансий, созданных непосредственно протонами, во всех решетках не превышает 20%. Остальные 80% создают атомы отдачи в каскадных процессах. Поэтому процессы компенсации проводимости *n*-GaN, наблюдавшиеся при протонном облучении, будут определяться глубокими центрами, созданными не первично выбитыми вакансиями, а вакансиями, образовавшимися в каскадах смещений. При электронном облучении скорость генерации вакансий в решетке галлия  $\eta_{\text{пФ}}(\text{Ga})$  составляет  $\sim 4.7 \text{ см}^{-1}$ , а в решетке азота  $\eta_{\text{пФ}}(\text{N}) \sim 2.0 \text{ см}^{-1}$ . При электронном облучении вкладом каскадных процессов можно пренебречь.

Экспериментально показано, что скорости удаления носителей заряда в *n*-GaN составляют при облучении электронами  $0.47 \text{ см}^{-1}$ , а при облучении протонами  $150 \text{ см}^{-1}$ . Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных, на основе которого установлено, что доля пар Френкеля в решетке галлия, диссоциирующих на отдельные компоненты, составляет порядка 10% при электронном облучении и 25% при протонном. Обнаружена нелинейная зависимость концентрации носителей заряда от дозы облучения. Нелинейность свидетельствует о наличии в составе вторичного радиационного дефекта, ответственного за компенсацию проводимости, атома донорной примеси.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-12-00003).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Binari S.C., Dietrich H.B., Kelner G. et al. // Appl. Phys. 1995. V. 78. № 5. P. 3008.  
<https://doi.org/10.1063/1.360712>
2. Kucheyev S.O., Boudinov H., Williams J.S. et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 7. P. 4117.  
<https://doi.org/10.1063/1.1455154>
3. Polyakov A Y, Pearton S J, Frenzer P. et al. // Mater. Chem. C. 2013. V. 5 № 1. P. 877.  
<https://doi.org/10.1039/C2TC00039C>
4. J. Pearton S.J., Ren F., Erin Patrick et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. P. Q35.  
<https://doi.org/10.1149/2.0251602jss>

5. Pearson J., Deist R., Ren F. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2013. V. 31. P. 5.  
<https://doi.org/10.1116/1.4799504>
6. Karmarkar A.P., White B.D., Buttari D. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2005. V. 52. P. 2239.  
<https://doi.org/10.1109/TNS.2005.860668>
7. Лебедев А.А., Белов С.В., Мынбаева М.Г. и др. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. Вып. 10. С. 1386.  
<https://doi.org/10.1134/S1063782615100127>
8. Polyakov A.Y., Lee I.-H., Smirnov N.B. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 123703.  
<https://doi.org/10.1063/1.3596819>
9. Emtsev V.V., Davydov V.Yu., Haller E.E. et al. // Physica B. 2001. V. 308–310. P. 58.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00650-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00650-0)
10. Ionascut-Nedelcescu A., Carbone C., Houdayer A. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2002. V. 49. P. 2733.  
<https://doi.org/10.1109/TNS.2002.805363>
11. SRIM-2013 Software Package. <http://www.srim.org>  
[https://doi:10.1007/978-1-4615-8103-1\\_3](https://doi:10.1007/978-1-4615-8103-1_3)
12. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon, 1985. 342 p.
13. Look D.C., Reynolds D.C., Hemsky J.W. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 2273.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2273>
14. MacKinley W.A., Feshbach H. // Phys. Rev. 1948. V. 74. P. 1759.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.74.1759>
15. Chen D., Cai D., Bernard D., Penelieu Y. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2023. V. 535. P. 137.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2022.12.007>
16. Dang T.-H., Konczykowski M., Jaffrè H. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2022. V. 40. P. 033416.  
<https://doi.org/10.1116/6.0001821>
17. Titov A.I., Kucheyev S.O. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 10. P. 5740.  
<https://doi.org/10.1063/1.1513199>
18. Emtsev V.V., Davydov V.Yu., Kozlovski V.V. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2000. V. 15. P. 73.  
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/15/1/313>
19. Kozlovski V.V., Lebedev A.A., Bogdanova E.V. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 155702.  
<https://doi.org/10.1063/1.4918607>
20. Козловский В.В., Васильев А.Э., Лебедев А.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейtron. исслед. 2022. № 6. С. 64.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096022060097>
21. Козловский В.В., Васильев А.Э., Давыдовская К.С., Лебедев А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейtron. исслед. 2019. № 2. С. 82.  
<https://doi.org/10.1134/S0207352819020070>

## EFFECT OF RADIATION-INDUCED DEFECTS IN GALLIUM AND NITROGEN LATTICES ON *n*-GaN CONDUCTIVITY COMPENSATION

V. V. Kozlovski<sup>1,\*</sup>, A. E. Vasil'ev<sup>1,\*\*</sup>, A. A. Lebedev<sup>2,\*\*\*</sup>, E. E. Zhurkin<sup>1</sup>,  
M. E. Levinstein<sup>2</sup>, A. M. Strelchuk<sup>2</sup>, D. A. Malevsky<sup>2</sup>, A. V. Sakharov<sup>2</sup>, A. E. Nikolaev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia

<sup>2</sup>Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

\*e-mail: kozlovski@physics.spbstu.ru

\*\*e-mail: electronych@mail.ru

\*\*\*e-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru

A comparative analysis of radiation defect formation in the gallium and nitrogen lattices of gallium nitride under irradiation with 15 MeV protons and 0.9 MeV electrons was performed. For proton deceleration, numerical simulations were carried out using the SRIM program, and for electrons, analytical calculations were carried out. Under proton irradiation, the total vacancy generation rate in the gallium lattice  $\eta_{FP}(\text{Ga})$  was shown to be  $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ , and in the nitrogen lattice  $\eta_{FP}(\text{N}) \sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ . Detailed numerical calculations in the Full Cascade mode showed that in the gallium lattice, the vacancy formation rate due to protons was  $110 \text{ cm}^{-1}$ , and due to cascade processes was  $450 \text{ cm}^{-1}$ . In the nitrogen lattice, this “disproportion” looked even stronger ( $60$  and  $1280 \text{ cm}^{-1}$ , respectively). Under electron irradiation, the vacancy generation rate in the gallium lattice  $\eta_{FP}(\text{Ga})$  was  $\sim 4.7 \text{ cm}^{-1}$ , and in the nitrogen lattice  $\eta_{FP}(\text{N}) \sim 2.0 \text{ cm}^{-1}$ . To experimentally study radiation defects in *n*-GaN, which create deep levels and compensate for the conductivity of the material, direct current–voltage characteristics of Schottky diodes based on *n*-GaN were measured. It was shown that the rates of charge carrier removal in *n*-GaN were  $0.47 \text{ cm}^{-1}$  under electron irradiation and  $150 \text{ cm}^{-1}$  under proton irradiation. Comparison of the calculated and experimental parameters of radiation defect formation allows us to draw a conclusion about the mechanism of the compensation process and the radiation defects responsible for this process.

**Keywords:** proton irradiation, electron irradiation, primary knocked-out atom, cascade process, radiation defect, Frenkel pair, gallium nitride, gallium vacancy.

УДК 621.785

## ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ БОРИДНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЕЙ 45 И У10

© 2024 г. С. А. Лысых<sup>a,\*</sup>, П. В. Москвин<sup>b</sup>, М. С. Воробьев<sup>b</sup>, В. Н. Корнопольцев<sup>c</sup>,  
У. Л. Мишигдоржийн<sup>a</sup>, Ю. П. Хараев<sup>d</sup>, А. С. Милонов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, 670047 Россия

<sup>b</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634055 Россия

<sup>c</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, 670047 Россия

<sup>d</sup>Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления СО РАН, Улан-Удэ, 670013 Россия

\*e-mail: lysyh.stepa@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

Представлены результаты поверхностного упрочнения образцов сталей 45 и У10 комплексным насыщением бором и медью, а также последующим воздействием на слой электронного пучка при использовании источника с плазменным катодом в целях повышения ряда физико-механических свойств боридных слоев, в частности пластичности и износостойкости. Проведен сравнительный анализ строения диффузационного слоя после боромеднения и последующей модификации этого слоя электронным пучком. Проанализирована морфология диффузационного слоя, исследованы микротвердость, элементный и фазовый составы. Проведена оценка пластичности полученных диффузационных слоев до и после обработки электронным пучком.

**Ключевые слова:** боромеднение, сталь 45, сталь У10, диффузионный слой, микроструктура, микротвердость, пластичность, электронно-пучковая обработка.

DOI: 10.31857/S1028096024120091, EDN: QWTTFF

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день наиболее перспективными технологиями поверхностного упрочнения деталей являются методы физико-химического модифицирования, т.е. целенаправленное изменение свойств поверхности материала в результате внешнего технологического воздействия. К таким способам относится химико-термическая обработка. В результате диффузии легирующего элемента возможно получение диффузационных слоев различной толщины, твердости и функционального назначения. К самому известному методу химико-термической обработки, безусловно, можно отнести борирование, под которым следует понимать диффузионное насыщение поверхности железоуглеродистых сплавов бором при нагреве и выдерживании в активной среде. После борирования на поверхности сплавов образуются слои повышенной твердости, износостойкости,

обладающие рядом других повышенных физико-механических свойств. Однако борирование имеет и несколько отрицательных характеристик, сказывающихся на работоспособности упрочненных деталей. К ним следует отнести высокую хрупкость, вследствие которой возможно образование трещин и дальнейшее скальвание боридного слоя и отделение от основы металла [1–5].

Для снижения ряда отрицательных характеристик борирования отечественными и зарубежными учеными разработаны технологии комплексного насыщения поверхностей железоуглеродистых сплавов бором совместно с другими элементами (алюминием, хромом, титаном и другими элементами). В результате комплексного насыщения на поверхности стальных образцов формируются двухфазные слои на основе бора ( $\text{FeB}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ ). В некоторых случаях высокопористая фаза  $\text{FeB}$  может полностью отсутствовать,

поэтому слои, состоящие из фазы  $\text{Fe}_2\text{B}$ , имеют меньшую микротвердость, увеличенную пластичность. В результате проблемы трещинообразования и скальвания диффузационного слоя частично решаются.

В последние годы большой научный задел был получен при обработке поверхностных слоев металлических материалов с применением нескольких технологий, одна из которых — обработка электронным пучком. Применение сразу нескольких методов обработки позволяет минимизировать недостатки, присущие отдельно взятым технологиям [6].

Целью настоящей работы было исследование строения диффузационных слоев после комплексного насыщения поверхности образцов сталей 45 и У10 с последующей модификацией импульсным электронным пучком.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалами исследования были углеродистая конструкционная сталь 45 и инструментальная сталь У10, химический состав которых представлен в табл. 1.

Процесс поверхностного диффузационного насыщения образцов бором и медью проводили в порошковой насыщающей смеси состава 62%  $\text{B}_4\text{C} + 17\% \text{CuO} + 19\% \text{Al} + 2\% \text{NaF}$ . Образцы погружали в контейнер и засыпали насыщающей смесью. Для предотвращения попадания кислорода поверх контейнера засыпали легкоплавкое стекло. Исходя из данных [7–9] оптимальное время выдерживания составляло 4 ч. Процесс проводили в муфельной печи ЭКПС-50 при температуре 950°C. Далее контейнер вынимали и охлаждали на открытом воздухе. После образцы подготавливали к металлографическим исследованиям.

Для обработки электронным пучком боромедленного слоя использовали источник электронов “СОЛО” с плазменным катодом на основе дугового разряда низкого давления (рис. 1) [10, 11]. Этот источник в составе одноименной экспериментальной установки входит в Комплекс

уникальных электрофизических установок России “УНИКУУМ” в Институте сильноточной электроники СО РАН.

Обработку электронным пучком проводили в среде аргона при давлении в вакуумной камере 35 мПа в магнитном поле с индукцией до 100 мТл. Энергия электронов в процессе обработки достигала 25 кэВ, диаметр пучка электронов составлял около 3 см. Ток пучка изменяли в течение импульса длительностью 950 мкс в пределах 20–120 А таким образом, чтобы температура на поверхности образца через 150 мкс после начала воздействия составляла около 1500°C. Исследуемую область образцов подвергали воздействию трех импульсов, временной интервал между которыми составлял 3 с. Характерные осцилограммы представлены на рис. 2.

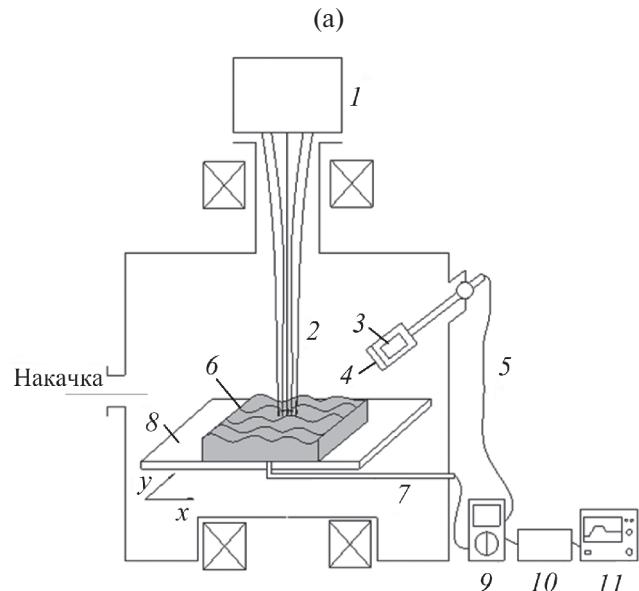
Металлографические исследования выполняли на оптическом микроскопе “Альтами МЕТ 2С”. Микротвердость и балл хрупкости определяли на микротвердомере ПМТ-3М, нагрузка на алмазную пирамидку составляла 50 и 200 г. Элементный анализ исследовали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JCM-6510LV с элементным дисперсионным анализатором в ЦКП “Прогресс” ВСГУТУ. Для изучения структуры протравленной поверхности образцов использовали режим детектирования вторичных электронов. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D2 Phaser с линейным детектором LYNXEYE. Шаг измерения составлял 0.02°, время обработки одного шага 1.2 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

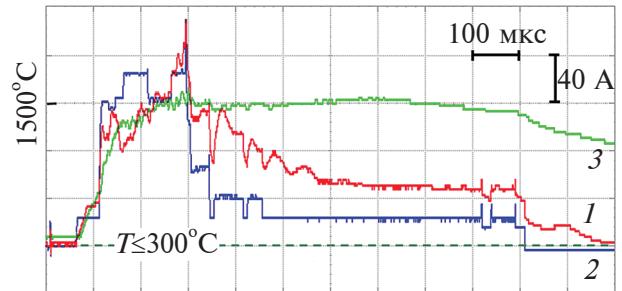
В результате поверхностного упрочнения бором и медью образцов сталей 45 и У10 были получены диффузионные слои толщиной 130–145 мкм (рис. 3). Диффузионный слой, полученный на образце стали 45 (рис. 3а), имеет компактное строение, т.е. иглы боридов располагаются перпендикулярно плоскости поверхности, плотно прижимаясь к друг другу. Концы игл имеют скругленную форму. Это объясняется влиянием легирующих элементов (углерода, никеля

**Таблица 1.** Химический состав сталей 45 и У10

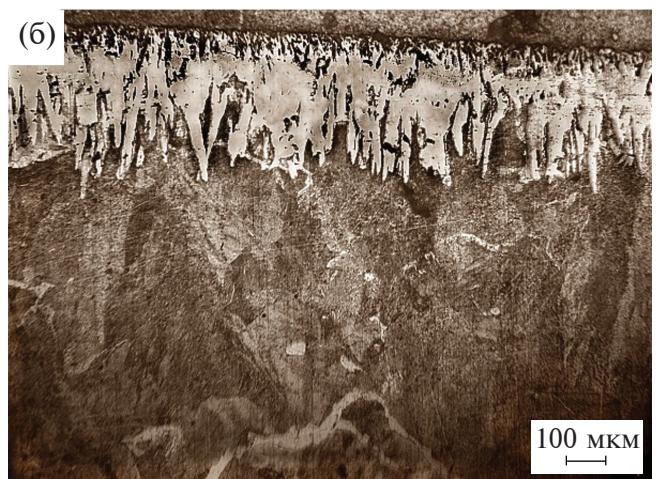
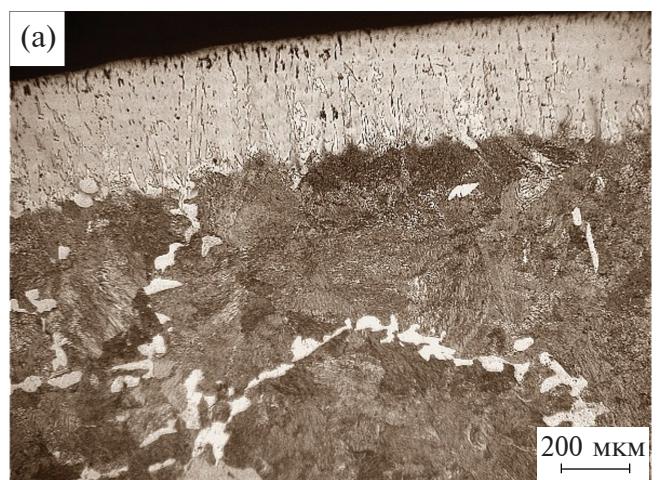
Марка стали	Химический состав, мас. %					
	C	Mn	Ni	Cr	Cu	Fe
Сталь 45	0.42–0.5	0.5–0.8	до 0.25	до 0.25	до 0.25	97
Сталь У10	0.96–1.03	0.17–0.33	до 0.25	до 0.2	до 0.25	97



**Рис. 1.** Схема обработки в импульсной электронно-лучевой установке (а) и внешний вид установки «СОЛО» (ИСЭ СО РАН) (б): 1 — плазменный катод; 2 — электронный пучок; 3 — линза; 4 — кварцевое стекло; 5 — оптоволоконный кабель; 6 — образец; 7 — термопара; 8 — стол-манипулятор; 9 — мультиметр; 10 — высокоскоростной инфракрасный пирометр; 11 — осциллограф.



**Рис. 2.** Характерные осциллограммы тока разряда  $I_d$  (1) плазменного катода, тока в цепи ускоряющего промежутка источника электронов  $I_g$  (2) и выходного сигнала высокоскоростного пирометра  $T [^{\circ}\text{C}]$  (3):  $T = 300 + 400n_{\text{кл}}$ , где  $n_{\text{кл}}$  — число клеток.



**Рис. 3.** РЭМ-изображение диффузационного слоя сталей 45 (а) и Y10 (б) после комплексного поверхностного насыщения бором и медью.

или хрома), оттесненных при диффузии бора или содержащихся в стали в виде карбидов, которые тормозят продольный рост боридного слоя [12].

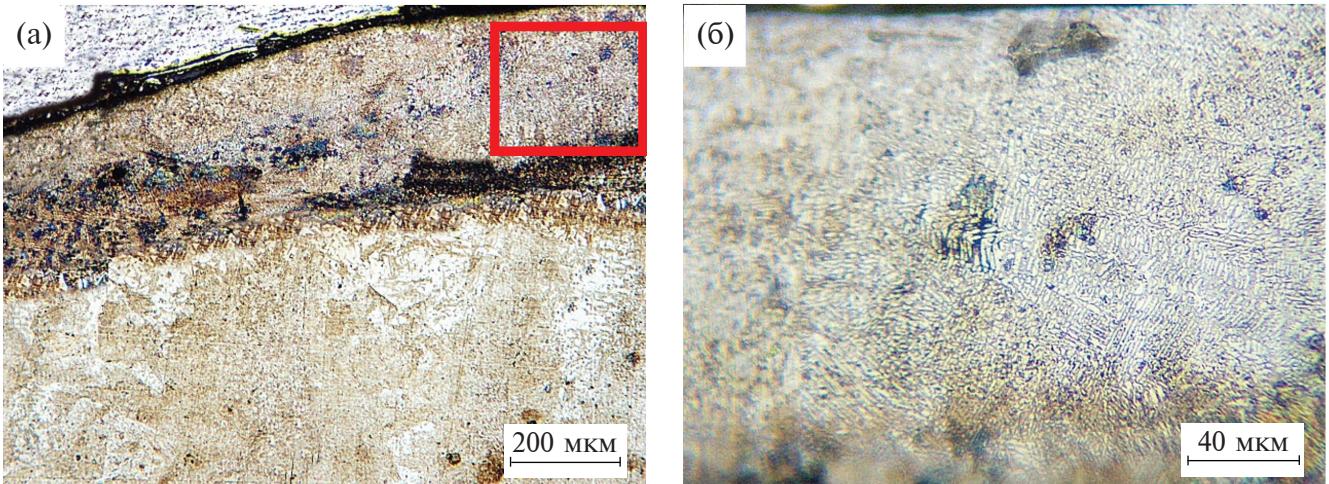


Рис. 4. РЭМ-изображение образца стали 45 после боромеднения с последующей обработкой электронным пучком (а) и увеличенный участок, выделенный квадратом (б).

Диффузионный слой стали У10, наоборот, в отличие от слоя стали 45 не имеет компактного строения (рис. 3б). Концы игл скруглены, а их рост происходит не только по нормали к поверхности, но и под некоторым углом [5]. Отличительной особенностью является глубокое внедрение игл в основу стали, что многие авторы считают причиной прочного сцепления диффузионного слоя с металлической основой [13–15].

В результате воздействия электронного пучка на поверхности образца стали 45 был получен диффузионный слой толщиной 165 мкм (рис. 4). Прирост составил 35 мкм. Слой теряет игольчатую структуру, становится сплошным и приобретает темный цвет, который отчетливо виден после травления. На границе слой–основа наблюдается переходная зона

в виде концов боридных игл. Диффузионный слой на поверхности образца стали У10 после обработки электронным пучком, как и в случае стали 45, становится сплошным (рис. 5). Толщина составляет 185 мкм, что на 40 мкм больше по сравнению с боромеднением. На границе слой–основа наблюдаются концы боридных игл толщиной 20–40 мкм.

Максимальная микротвердость сплошного слоя на поверхности образца стали 45 после обработки электронным пучком снижается до 1380 HV по сравнению с 1800 HV после боромеднения, а микротвердость слоя на поверхности образца стали У10 существенно снижается до 1390 HV (рис. 6). Далее следует плавное снижение твердости без резких перепадов. После боромеднения микротвердость составила 1900 HV.

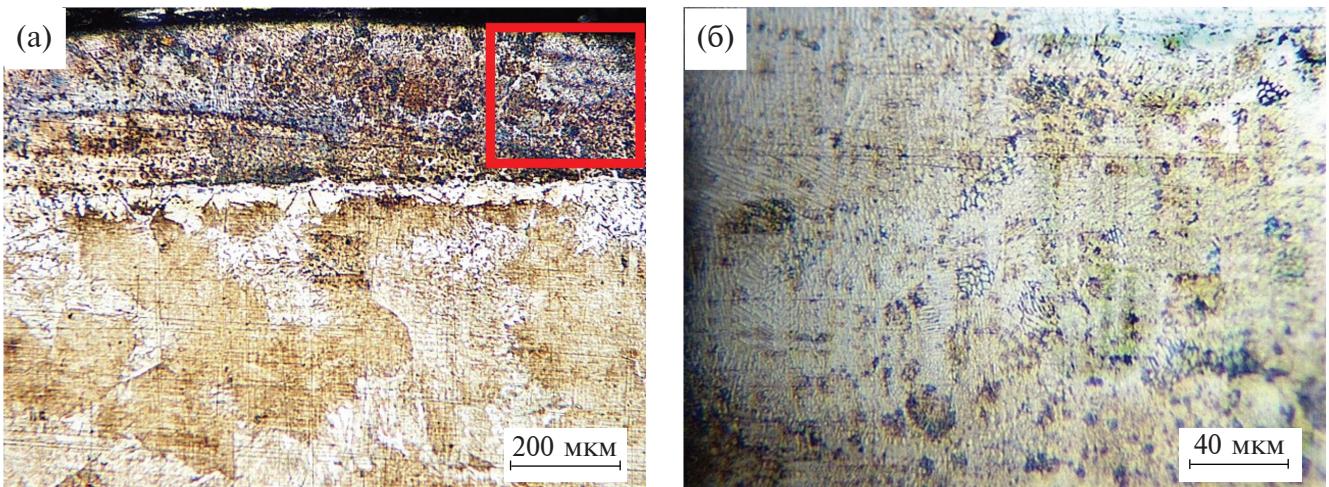
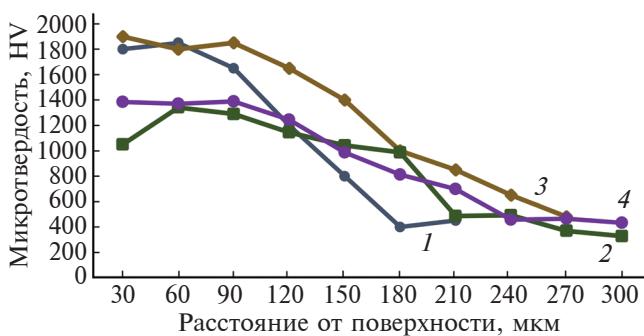


Рис. 5. РЭМ-изображение образца стали У10 после боромеднения с последующей обработкой электронным пучком (а) и увеличенный участок, выделенный квадратом (б).



**Рис. 6.** Распределение микротвердости образцов сталей 45 (1, 2) и У10 (3, 4) после химико-термической обработки (1, 3) и боромеднения с последующей обработкой электронным пучком (2, 4).

**Таблица 2.** Элементный состав диффузационного слоя на поверхности образца стали 45 после боромеднения совместно с обработкой электронным пучком (мас. %)

Номер спектра	C	Cr	B	Mn	Ni	Cu	Fe
1	0.54	0.18	11.21	0.25	0.12	0.22	87.48
2	0.68	0.17	7.64	0.18	0.09	0.12	91.12
3	0.37	0.12	7.83	0.16	0.11	0.16	91.25
4	0.42	0.14	—	0.43	0.16	0.06	98.79
5	0.46	0.16	—	0.38	0.18	0.03	98.79

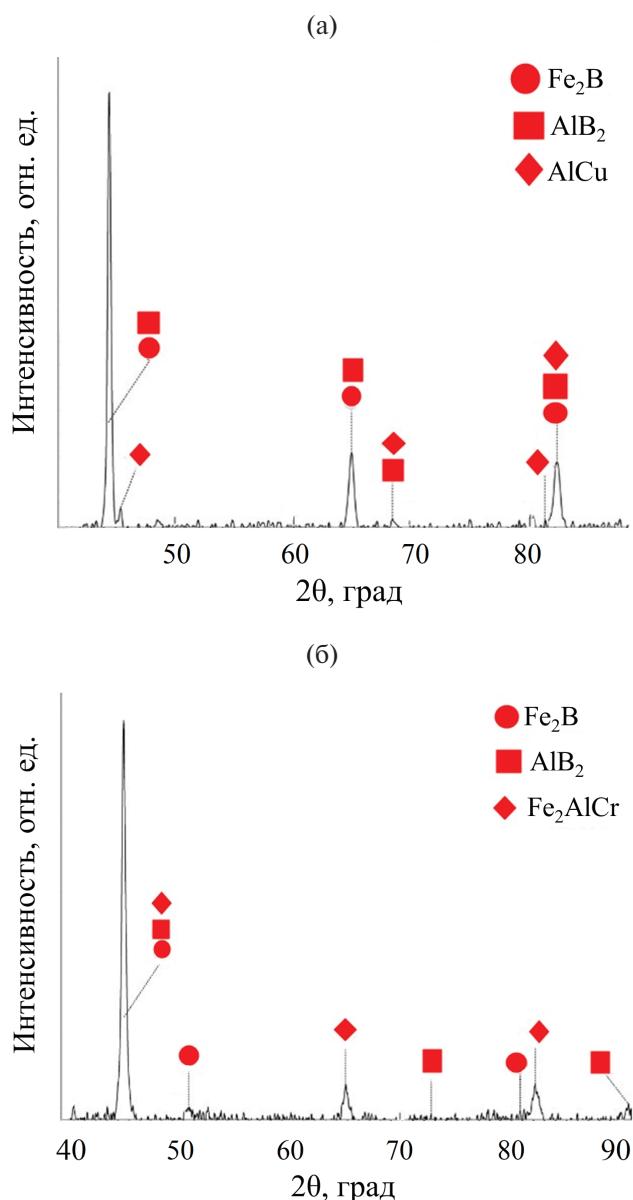
**Таблица 3.** Элементный состав диффузационного слоя на поверхности образца стали марки У10 после боромеднения совместно с обработкой электронным пучком (мас. %)

Номер спектра	C	Cr	B	Mn	Ni	Cu	Fe
1	0.87	0.14	10.46	0.18	0.14	0.14	88.07
2	0.73	0.12	8.39	0.21	0.11	0.08	90.36
3	0.76	0.08	8.03	0.2	0.09	—	90.84
4	0.89	0.16	—	0.28	0.14	—	98.53
5	0.82	0.18	—	0.3	0.16	0.16	98.38

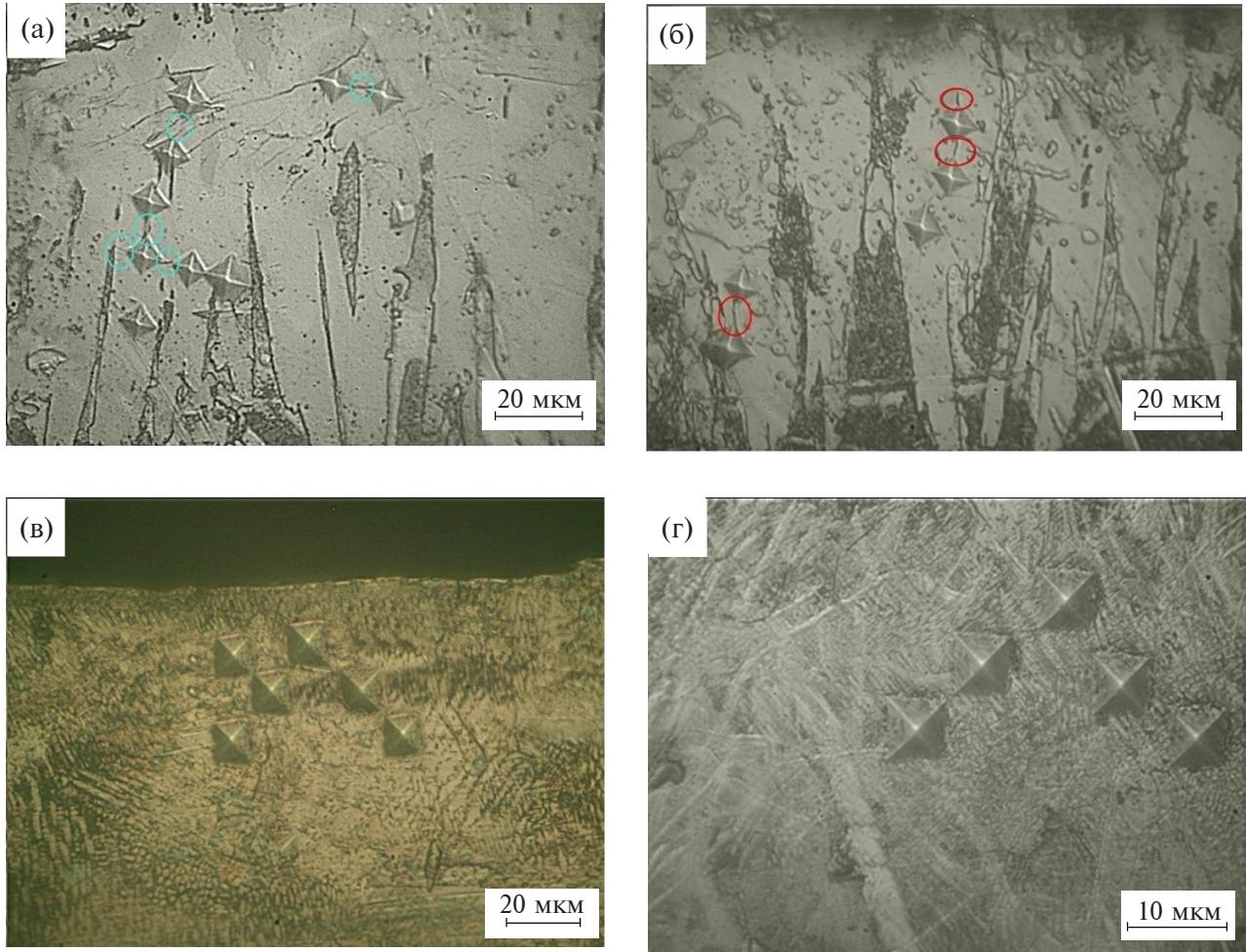
Элементный анализ образца стали 45 после боромеднения совместно с обработкой электронным пучком показал, что концентрация бора в слое после воздействия электронного пучка снижается и достигает 11.21 мас. % (табл. 2). В слое присутствуют углерод, хром, марганец и никель. На поверхности также обнаружена медь в количестве 0.22 мас. %.

По данным элементного анализа диффузационного слоя на поверхности образца стали У10 при боромеднении совместно с обработкой электронным пучком концентрация бора уменьшилась до 10.46 мас. % (табл. 3). Углерод в максимальном количестве присутствует на поверхности и под диффузионным слоем. Также слой легирован всеми элементами, входящими в состав стали.

Рентгенофазовый анализ показал, что диффузионный слой стали 45 состоит из фаз  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlCu}$  (рис. 7). Алюминий в состав стали 45 не входит, его присутствие в поверхностном слое может быть вызвано попаданием из насыщаю-



**Рис. 7.** Дифрактограммы образцов сталей 45 (а) и У10 (б).



**Рис. 8.** РЭМ-изображения сталей 45 (а, в) и У10 (б, г) в ходе измерения предельной пластичности после: а – борированием; б – боромеднении; в, г – боромеднения с последующей обработкой электронным пучком.

щей смеси при химико-термической обработке. Наличие фазы FeB не подтверждено, о чем свидетельствует табл. 2, количество бора соответствует только фазе Fe<sub>2</sub>B. Диффузационный слой стали У10 состоит из фаз Fe<sub>2</sub>B, AlB<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>AlCr. Предположительно, диффузационный слой был легирован алюминием в процессе химико-термической обработки.

На рис. 8 изображены отпечатки, определяющие хрупкость диффузационных слоев на образцах сталей 45 и У10 после борирования (рис. 8а), боромеднения (рис. 8б) и боромеднения совместно с обработкой электронным пучком (рис. 8в, г). Для оценки хрупкости диффузационных слоев определяли предельную пластичность  $\epsilon_{\text{пред}}$  по формуле  $\epsilon_{\text{пред}} = D_{\text{отп}} / L_{\text{тр}}$  [16], где  $D_{\text{отп}}$  – диагональ отпечатка,  $L_{\text{тр}}$  – длина трещины между отпечатками (рис. 8а, б, табл. 4). Из результатов исследований следует, что по сравнению с борированием при боромеднении величина пластической деформации увеличивается в 1.7–1.8 раз. Вероятно, это связано

**Таблица 4.** Результаты измерения предельной пластичности

$D_{\text{отп}}$	$L_{\text{тр}}$	$\epsilon_{\text{пред}}$
Борирование (рис. 8а)		
3.85	3.09	1.24
4.01	2.96	1.35
3.25	2.61	1.25
3.65	2.82	1.29
Боромеднение (рис. 8б)		
5.33	2.98	1.79
7.16	3.26	2.19
6.83	3.27	2.08
8.21	3.76	2.18

Примечание. После боромеднения совместно с обработкой электронным пучком трещины между отпечатками не обнаружены (рис. 8в, г).

с образованием фазы Fe<sub>2</sub>B. После боромеднения с последующим воздействием электронного пучка трещины между отпечатками не обнаружены (рис. 8в).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате боромеднения толщина диффузионного слоя стала 130–145 мкм, при последующем воздействии электронного пучка прирост толщины составил 35–40 мкм.

Микротвердость слоя после обработки электронным пучком снизилась до 1380 HV по сравнению с боромеднением, после которого максимальное значение микротвердости составило 1900 HV.

Предельная пластичность при боромеднении в 1.7–1.8 раз выше по сравнению с чистым борированием. После боромеднения совместно с обработкой электронным пучком трещины между отпечатками не обнаружены, что свидетельствует о высокой пластичности модифицированного слоя, превосходящей пластичность исходного диффузионного слоя.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10163-П) и в рамках государственного задания БИП СО РАН № 0273-2021-0007.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хараев Ю.П., Грешилов А.Д., Куркина Л.А., Федотов Н.И., Бутуханов В.А. // Обработка металлов (технология—оборудование—инструменты). 2012. № 2 (55). С. 62.
2. Одарченко В.И., Казначеева Д.А., Щербаков В.Г. // XXIII Туполевские чтения (Школа молодых ученых). Т. 1. Казань: Изд-во КНИТУ-КАИ, 2017. С. 328.
3. Гуляшинов П.А. // Обработка металлов (технология—оборудование—инструменты). 2022. № 2 (24). С. 91.
4. Мустафина Т.В., Мустафин Г.А., Марширов И.В. // Ползуновский вестн. 2015. № 3. С. 15. [http://elib.altstu.ru/journals/Files/archive/pv/2015/PV\\_3\\_2015.pdf](http://elib.altstu.ru/journals/Files/archive/pv/2015/PV_3_2015.pdf)
5. Крукович М.Г. // Евразийский союз ученых. 2020. № 10 (79). С. 30. <http://doi.org/10.31618/ESU/2413-9335.2020.6.79.1075>
6. Комаров Д.В., Коновалов С.В., Жуков Д.В., Виноградов И.С., Панченко И.А. // Ползуновский вестн. 2022. № 3. С. 204. <http://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2022.03.028>
7. Астрашаб Е.В., Щербаков В.Г. // XXIII Туполевские чтения (Школа молодых ученых). Т. 1. Казань: Изд-во КНИТУ-КАИ, 2017. С. 230.
8. Корнопольцев В.Н., Мосоров В.И. // Актуальные проблемы в машиностроении. 2014. № 1. С. 403.
9. Галынская Н.А., Кухарева Н.Г., Нисс В.С., Петрович С.Н. // Вестн. БНТУ. 2011. № 4. С. 15.
10. Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M., Grigoryev V.P., Koval T.V. // Laser and Particle Beams. 2003. V. 21. P. 243. <http://doi.org/10.1017/S026303460321212X>
11. Vorobyov M.S., Moskvin P.V., Shin V.I., Koval N.N., Ashurova K.T., Doroshkevich S.Yu., Devyatkov V.N., Torba M.S., Levanisov V.A. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. Вып. 10. С. 38. <http://doi.org/10.21883/PJTF.2021.10.50972.18719>
12. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Грешилов А.Д., Земляков С.А. // Обработка металлов. 2011. № 3 (52). С. 35.
13. Nokhrina O.I., Gizatulin R.A., Golodova M.A., Proshunin I.E., Valuev D.V., Martyushev N.V., Karlina A.I. // Metallurgist. 2022. V. 65. № 11–12. P. 1429. <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01289-z>
14. Mishigdorzhbyn U., Chen Y., Ulakhanov N., Liang H. // Lubricants. 2020. V. 8. Iss. 3. P. 26. <http://doi.org/10.3390/lubricants8030026>
15. Шевчук Е.П., Плотников В.А., Бектасова Г.С. // Изв. АлтГУ. Физика. 2021. № 1 (117). С. 64. [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2021\)1-10](https://doi.org/10.14258/izvasu(2021)1-10)
16. Скуднов В.А. Предельные пластические деформации металлов. М.: Металлургия, 1989. 176 с.

## ELECTRON BEAM MODIFICATION OF BORIDE DIFFUSION LAYERS ON THE SURFACE OF STEELS 45 AND U10

S. A. Lysykh<sup>1,\*</sup>, P. V. Moskvin<sup>2</sup>, M. S. Vorobyov<sup>2</sup>, V. N. Kornopoltsev<sup>3</sup>,  
U. L. Mishigdorzhiiyn<sup>1</sup>, Yu. P. Kharaev<sup>4</sup>, A. S. Milonov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physical Materials Science SB RAS, Ulan-Ude, 670047 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

<sup>3</sup>*The Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, 670047 Russia*

<sup>4</sup>*East Siberia State University of Technology and Management SB RAS, Ulan-Ude, 670013 Russia*

\*e-mail: lysyh.stepa@yandex.ru

We present the results of surface hardening of samples made of steels 45 and U10 by complex saturation with boron and copper, as well as subsequent processing of the layer with an electron beam using a source with a plasma cathode in order to increase a number of physical and mechanical properties of boride layers, in particular ductility and wear resistance. A comparative analysis of the structure of the diffusion layer after borocoppering and subsequent modification of this layer with an electron beam was carried out. The morphology of the diffusion layer was analyzed. Microhardness, elemental and phase compositions were studied. The plasticity of the resulting diffusion layers was evaluated before and after electron beam processing.

**Keywords:** borocoppering, steel 45, steel U10, diffusion layer, microstructure, microhardness, plasticity, electron beam processing.

УДК 538.915

# ИНДУЦИРОВАННЫЕ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ КВАНТОВЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КВАЗИДВУМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЕ В КВАНТОВЫХ ЯМАХ GaAs РАЗЛИЧНОЙ ШИРИНЫ

©2024 г. А. А. Капустин<sup>a,\*</sup>, С. И. Дорожкин<sup>a</sup>, И. Б. Федоров<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: kapustin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 03.07.2024 г.

Принята к публикации 03.07.2024 г.

При помощи оригинальной магнетоемкостной методики, основанной на одновременном измерении емкостей между квазидвумерной электронной системой в одиночной квантовой яме GaAs и двумя затворами, расположенными по разные стороны от нее, исследованы индуцированные магнитным полем квантовые фазовые переходы между двухслойным и “однослойным” состояниями системы. Измерения выполнены на образцах с шириной квантовых ям 50 и 60 нм. Двухслойное состояние образовано слоями двумерных электронов, расположенными около противоположных стенок квантовой ямы. Оно характеризуется квантовыми магнетоосцилляциями сжимаемости каждого из слоев с частотой осцилляций, определяемой плотностью электронов в соответствующем слое. В “однослойном” состоянии минимумы сжимаемости наблюдаются только при заполнении всеми электронами одного или двух спиновых подуровней нижнего уровня Ландау (т. е. при значениях полных факторов заполнения  $v_{\text{tot}} = 1, 2$ ). Кроме того, в этом состоянии выполняется соотношение между измеряемыми емкостями, характерное для случая нахождения между затворами только одного слоя электронов. Установлено, что один переход из двухслойного в “однослойное” состояние происходит при достижении квантового предела, т.е. при  $v_{\text{tot}} \approx 2$ , независимо от плотности электронов в системе и ширины квантовой ямы. В области  $1 < v_{\text{tot}} < 2$  обнаружено различное поведение электронных систем в ямах различной ширины. В яме шириной 50 нм “однослойное” состояние существовало при всех исследованных значениях факторов заполнения  $v_{\text{tot}} \leq 2$ . В яме шириной 60 нм при  $1 < v_{\text{tot}} < 2$  наблюдали область двухслойного состояния с несжимаемым состоянием электронов в слое большей плотности — на факторе заполнения единица в этом слое. В результате на образцах с шириной квантовой ямы 60 нм наблюдали три индуцированных магнитным полем квантовых фазовых перехода, на образце с шириной квантовой ямы 50 нм — только один. Такая зависимость картин квантовых фазовых переходов от ширины квантовой ямы, предположительно, обусловлена различной величиной туннельной связи между слоями. Впервые установлено существование индуцированного магнитным полем сжимаемого однослойного состояния в номинально двухслойной электронной системе.

**Ключевые слова:** гетероструктуры, двумерный электронный газ, широкая квантовая яма, квантовый фазовый переход, магнетоемкостная спектроскопия, GaAs/AlGaAs, квантовый эффект Холла, полевой транзистор, плотность состояний, квантохолловский псевдоспиновый ферромагнетик, двухслойная электронная система.

DOI: 10.31857/S1028096024120101, EDN: QWSTXI

## ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к свойствам двухслойных электронных систем (ДсЭС) обусловлен, прежде всего, обнаружением в них необычных свойств

электронных состояний целочисленного квантового эффекта Холла, имеющих многочастичную природу и реализующихся при заполнении электронами системы одного [1, 2] или двух [3, 4] спиновых подуровней нижнего уровня Ландау

(т.е. на полных факторах заполнения  $v_{\text{tot}} = 1, 2$ ). Другим неожиданным результатом оказалось недавнее наблюдение [5] необычных состояний дробного квантового эффекта Холла в двухслойных электронных системах, по-видимому, связанное с до сих пор не рассмотренными особенностями электрон-электронных корреляций.

Двухслойные электронные системы в полупроводниковых гетероструктурах могут быть созданы и идентифицируются в двойных квантовых ямах (КЯ), где слои разделены искусственным потенциальным барьером [1, 6, 7], а также в одиночных широких КЯ, где разные слои располагаются около противоположных стенок ямы вследствие отталкивания между электронами [3, 5]. Кvantovomеханические расчеты таких систем в приближении Хартри имеют своим результатом энергетический спектр, образованный несколькими подзонами размерного квантования. В случае симметричной КЯ волновые функции двух нижних подзон располагаются в обоих слоях даже при очень малых значениях туннельной связи между ними, а центр тяжести волновой функции расположен между слоями. Подобная ситуация возникает в теории квантохолловского псевдоспинового ферромагнетизма [8], основанной на приближении Хартри–Фока и разработанной для целочисленных факторов заполнения уровней Ландау. Псевдоспин в этом случае характеризует принадлежность электрона к одному из двух электронных слоев. В такой ситуации обменное взаимодействие может обеспечить возникновение основного многочастичного состояния, в котором электрон находится одновременно в обоих слоях даже в случае отсутствия туннелирования между ними (так называемое псевдоспиновое ферромагнитное состояние с легкой плоскостью намагничивания или спонтанное межслоевое когерентное состояние). В таком состоянии возникает энергетическая щель в электронном спектре системы, обеспечивающая реализацию многочастичного состояния квантового эффекта Холла. Существование такого состояния хорошо установлено для двойных КЯ при полном факторе заполнения  $v_{\text{tot}} = 1$  [2, 9–11]. Другой тип квантохолловского псевдоспинового ферромагнетика с легкой осью намагничивания (аналог изингового ферромагнетика), по-видимому, наблюдали в широких КЯ GaAs при факторах заполнения  $v_{\text{tot}} = 2, 4$  [3]. Характерной чертой таких состояний считается возникновение доменной структуры с противоположной ориентацией псевдоспина и возникновение гистерезисных эффектов.

Оказывается, однако, что при введении асимметрии потенциала, например, приложением

напряжения между двухслойной электронной системой и параллельным ей металлическим электродом (затвором полевого транзистора) изменение заряда происходит практически полностью только в одном слое (ближайшем к затвору в случае полевого транзистора) [12, 13]. В результате в асимметричных (несбалансированных) двойных слоях волновые функции разных подзон имеют ярко выраженные максимумы в различных слоях, в результате чего различные подзоны размерного квантования могут быть ассоциированы с различными слоями.

Разработанная нами емкостная методика [12], основанная на одновременном измерении емкостей между квазидвумерной электронной системой в одиночной КЯ GaAs и двумя затворами, расположенными по разные стороны от нее, позволяет характеризовать сжимаемость каждого из слоев двухслойной электронной системы, основными особенностями которой являются минимумы, возникающие в магнитном поле при заполнении целого числа уровней Ландау электронами данного слоя (в дальнейшем называемые несжимаемыми состояниями). Минимумы сжимаемости проявляются в виде минимумов емкости, измеряемой между двухслойной электронной системой и затвором, соседним с изучаемым слоем. Оказалось [14], что в картине магнетоосцилляций емкостей присутствуют минимумы трех типов. Минимумы первого типа соответствуют несжимаемым состояниям одного из слоев, их можно наблюдать при целочисленных факторах заполнения уровней Ландау электронами данного слоя. Минимумы второго типа возникают при совпадении несжимаемых состояний в обоих слоях. Минимумы третьего типа являются минимумами сжимаемости всей электронной системы, наблюдаемыми при заполнении одного или двух спиновых подуровней нижнего уровня Ландау электронами всей системы. Минимумы первого типа вместе с минимумами второго типа периодичны по обратному магнитному полю с периодами, в общем случае, различными для разных слоев, что позволяет определять плотность электронов в слоях. Положение минимумов третьего типа из такой периодичности выпадает. Очевидно, что существование минимумов двух первых типов является характерным для системы, состоящей из двух слоев электронов, каждый из которых характеризуется своим спектром уровней Ландау, заполняемых электронами этого слоя. Такое состояние мы будем называть двухслойным. Магнетоосцилляции, измеряемые с использованием разных затворов, асинхронны вне состояния баланса между слоями. Однако

оказалось, что, независимо от величин плотности электронов в разных слоях, при значениях полных факторов заполнения  $v_{\text{tot}} = 1, 2$  вся изучаемая электронная система становится несжимаемой, что проявляется в глубоких (при низких температурах) минимумах, синхронных в обеих емкостях. Феноменологически это означает, что при этих факторах заполнения вся электронная система ведет себя как чисто двумерная, а именно, описывается одним спектром уровней Ландау, заполняемым всеми электронами. Такое состояние мы будем называть “однослойным”. Емкостные измерения позволяют характеризовать распределение плотности электронов перпендикулярно квазидвумерной электронной системе. Оказалось, что наша экспериментальная реализация емкостной методики [12] предоставляет возможность различить случаи, когда между затворами находится один или два электронных слоя [14]. Такую возможность дает сравнение значений магнетоемкостей, измеренных с использованием разных затворов и нормированных на их величины при выбранном значении магнитного поля. В случае одного электронного слоя кривые магнетоемкости, включая квантовые магнетоосцилляции, должны совпадать. Такой критерий был получен на основании теоретического рассмотрения квантовой магнетоемкости при наличии двух затворов [15], и его справедливость была подтверждена экспериментальными данными [14], полученными при комбинациях затворных напряжений, обеспечивающих существование в исследуемой КЯ только одного слоя двумерных электронов.

В нашей работе [14] было обнаружено, что в образцах гетероструктур GaAs/AlGaAs с КЯ шириной 60 нм в изученной системе реализовано несжимаемое “однослойное” состояние при полных факторах заполнения  $v_{\text{tot}} = 1, 2$ , и система может находиться в двухслойном состоянии вне этих факторов заполнения. В результате при развертке магнитного поля происходит несколько повторяющихся квантовых фазовых переходов между двухслойным и “однослойным” состояниями. В настоящей работе выполнены аналогичные экспериментальные исследования на образцах с КЯ шириной 50 нм и приведено сравнение результатов, полученных на образцах с КЯ различной ширины (50 и 60 нм).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследуемые электронные системы создавались в КЯ GaAs, входящих в состав гетероструктур GaAs/AlGaAs, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Образцы были вытрав-

лены в виде стандартных холловских мостиков. Омические контакты к электронной системе создавали вжиганием сплава NiGeAu, диффундирующего через всю ширину КЯ. Образцы 1 и 2 имели ширину КЯ  $w = 50$  и 60 нм соответственно. Около верхнего края КЯ возникал передний электронный слой (FL) благодаря стеканию туда электронов из слоя легирования, расположенного в слое AlGaAs между поверхностью образца 1 (образца 2) и верхней границей КЯ на расстоянии 91 нм (65 нм) от нее. На поверхность образца 1 (образца 2) на расстоянии 120 нм (140 нм) от верхней границы КЯ напыляли передний затвор (FG, пленка AuCr). Второй, задний, затвор (BG) создавали в процессе роста гетероструктуры с противоположной стороны от КЯ. Задний затвор представлял собой сильнолегированную область GaAs и находился в образце 1 (образце 2) на расстоянии 1000 нм (850 нм) от нижней границы КЯ. В обоих образцах можно было создавать второй слой электронов (BL) около нижней границы КЯ приложением к заднему затвору положительного напряжения. После возникновения второго слоя изменение напряжения на любом из затворов приводит к изменению концентрации электронов почти полностью в слое, ближайшем к этому затвору [12].

Для характеристизации отдельных слоев в исследованных образцах нами была развита оригинальная емкостная методика [12], состоящая в одновременном измерении емкостей между двухслойной электронной системой и двумя затворами. Для этого постоянные напряжения на разных затворах модулировали низкочастотными переменными напряжениями разной частоты от двух генераторов, встроенных в анализаторы сигналов (Lock-in Amplifier Stanford Research Systems SR830). Изменяемая емкость была пропорциональна реактивной компоненте переменного тока соответствующей частоты, протекающего между передним (или задним) затвором и двухслойной электронной системой, которая детектировалась соответствующим анализатором. Чтобы уменьшить величину паразитных емкостей, переменное напряжение подавали на передний и задний затворы через коаксиальные кабели. Как следует из введения, один из критериев “однослойности” системы основан на сравнении магнетоемкостей между электронной системой и различными затворами, и, следовательно, требует исключения всех паразитных величин емкостей, включая емкости между задним затвором и областями образцов с легированными контактами, а также областями, не покрытыми верхним затвором. Описание соответствующего способа дано в дополнительном

материале к [14]. В настоящей работе нами представлены нормированные значения магнетоемкостей, вычисленные по формулам:

$$\begin{aligned} C_{n,FG}(v_{\text{tot}}^{-1}) &= \\ = \left( C_{FG}(v_{\text{tot}}^{-1}) - C_{FG,\text{par}} \right) / \left( C_{FG}(v_{\text{tot}}^{-1} = 2/3) - C_{FG,\text{par}} \right), \\ C_{n,BG}(v_{\text{tot}}^{-1}) &= \\ = \left( C_{BG}(v_{\text{tot}}^{-1}) - C_{BG,\text{par}} \right) / \left( C_{BG}(v_{\text{tot}}^{-1} = 2/3) - C_{BG,\text{par}} \right). \end{aligned}$$

Здесь величина обратного фактора заполнения  $v_{\text{tot}}^{-1} = eB / hn_s$ ;  $e$  — заряд электрона;  $B$  — индукция магнитного поля;  $n_s$  — полная концентрация электронов в системе;  $h$  — постоянная Планка.  $C_{FG,\text{par}}$  и  $C_{BG,\text{par}}$  — паразитные емкости, независящие от величины индукции магнитного поля. Нормирование емкостей осуществляли на значение при факторе заполнения  $v_{\text{tot}}^{-1} = 3/2$ , при котором, как будет показано ниже, исследованные электронные системы находятся в “однослойном” сжимаемом состоянии. В настоящей статье все измеренные нами зависимости емкостей  $C_{n,FG}$  и  $C_{n,BG}$  от  $B$  приведены как функции величины  $v_{\text{tot}}^{-1}$ , пропорциональной магнитному полю  $B$ .

Измерения проводили в области температур ниже 4.2 К в криостате с откачкой паров  $^3\text{He}$ . Образец помещали внутрь сверхпроводящего соленоида так, чтобы магнитное поле  $B$  (от 0 до 11 Тл) было направлено перпендикулярно плоскости КЯ. Более подробно методика одновременного измерения двух магнетоемкостей описана в работах [12, 16] (а также в дополнительных материалах к работе [14]).

Как было отмечено, распределение электронной плотности перпендикулярно квантовой яме можно характеризовать на основании сравнения нормированных величин магнетоемкости. Теоретической основой этого утверждения являются результаты расчета магнетоемкости [15] для рассматриваемой системы полевого транзистора с двумя затворами. Полезно привести здесь соответствующие формулы, полученные для модели с двумя слоями электронов, расположеннымими в двух узких квантовых ямах постоянной формы и находящимися в состоянии равновесия с одинаковым электрохимическим потенциалом:

$$\frac{C_{FG}}{S_{FG}} = e^2 \left[ \lambda d_f + \frac{\lambda d D_{BL} + 1 + \frac{d}{d_b} + \frac{d_f}{d_b}}{D_{BL} + \lambda d D_{FL} D_{BL} + \left(1 + \frac{d}{d_b}\right) D_{FL}} \right]^{-1},$$

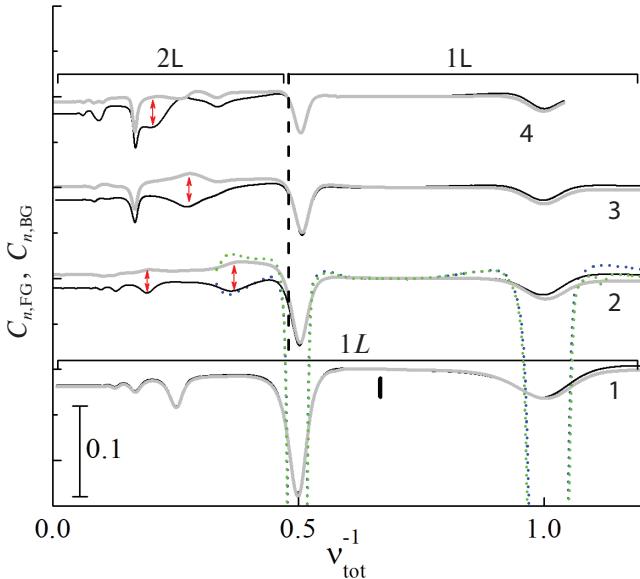
$$\frac{C_{BG}}{S_{BG}} = e^2 \left[ \lambda d_b + \frac{\lambda d D_{FL} + 1 + \frac{d}{d_f} + \frac{d_b}{d_f}}{D_{FL} + \lambda d D_{BL} D_{FL} + \left(1 + \frac{d}{d_f}\right) D_{BL}} \right]^{-1}. \quad (1)$$

Здесь  $D_{FL} = \partial n_{FL} / \partial \mu_{FL}$  и  $D_{BL} = \partial n_{BL} / \partial \mu_{BL}$  — термодинамическая плотность состояний, соответственно, в переднем и заднем слое электронов в магнитном поле  $B$ ,  $\mu_{FL}$ ,  $\mu_{BL}$  — химические потенциалы соответствующих слоев;  $n_{FL}$  и  $n_{BL}$  — плотность электронов в переднем и заднем слоях;  $d_b$  ( $d_f$ ) — расстояние от заднего (переднего) затвора до ближайшего слоя электронов;  $d$  — расстояние между слоями электронов;  $\lambda = e^2 / \epsilon \epsilon_0$ , где  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость материала и вакуума соответственно;  $S_{FG}$  ( $S_{BG}$ ) — площадь переднего (заднего) электронного слоя, находящаяся между двумя затворами.

Из этих формул следует, что особенности в магнетоемкости связаны с особенностями термодинамических плотностей состояний  $D_{FL}$  и  $D_{BL}$ , которые зависят от факторов заполнения уровней Ландау электронами разных слоев (в общем случае различных). Таким образом, из приведенных формул следуют магнетоосцилляции емкостей по обратному магнитному полю, асинхронные в разных емкостях. Такое поведение наблюдается на всех парах магнетоемкостных кривых, приведенных на рис. 1 и 2, при  $v_{\text{tot}}^{-1} < 0.5$  за исключением пары кривых 1 на рис. 1. Эта пара зависимостей была измерена при комбинации затворных напряжений, когда в образце отсутствовал нижний слой, т. е. между затворами существовал только один электронный слой. В этом случае наблюдается хорошее совпадение нормированных величин магнетоемкости во всем исследованном диапазоне магнитных полей, демонстрирующее выполнение критерия “однослойности” электронной системы. Этот критерий прямо следует из уравнений (1) при  $D_{BL} = 0$ ,  $D_{FL} = D(v_{\text{tot}}^{-1})$ ,  $d'_b = d_b + d$ ,  $d'_f = d_f$ :

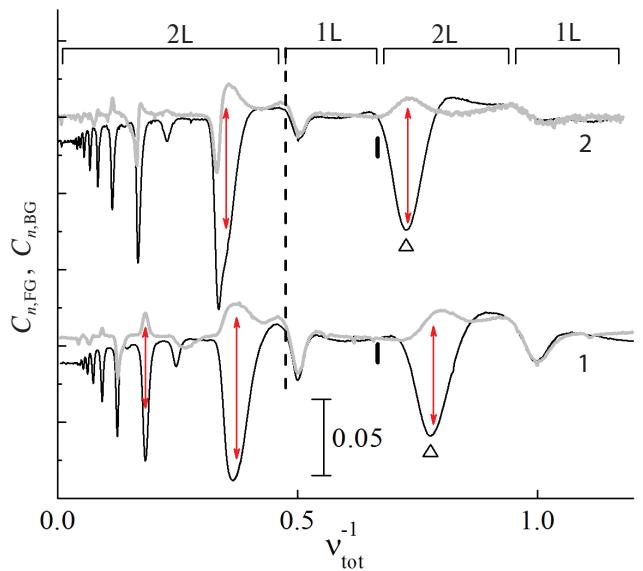
$$\begin{aligned} C_{n,FG}(v_{\text{tot}}^{-1}) &= C_{n,BG}(v_{\text{tot}}^{-1}) = \\ = \frac{\lambda + (d'^{-1}_b + d'^{-1}_f) / D_{3/2}}{\lambda + (d'^{-1}_b + d'^{-1}_f) / D(v_{\text{tot}}^{-1})}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $D_{3/2}$  — плотность состояний в магнитном поле, соответствующем фактору заполнения  $v_{\text{tot}}^{-1} = 3/2$ .



**Рис. 1.** Нормированные на значение при  $v_{\text{tot}} = 3/2$  (отмечено вертикальным штрихом) зависимости магнетоемкости, измеренные в КЯ шириной  $w = 50$  нм между электронной системой и передним ( $C_{n,FG}$ , темные линии), задним ( $C_{n,BG}$ , светлые линии) затворами, от обратного фактора заполнения  $v_{\text{tot}}^{-1}$ , пропорционального магнитному полю  $B$  и соответствующего полной концентрации электронов. Все кривые получены при напряжении на переднем затворе  $V_{\text{FG}} = 0$ , температуре  $T = 3$  (сплошные кривые) и  $0.5$  К (пунктирные кривые), напряжении на заднем затворе  $V_{\text{BG}}$  и соответствующей концентрации электронов в ближайшем слое  $n_{\text{BL}}$ :  $V_{\text{BG}} = 0.2$  В,  $n_{\text{BL}} = 0$  (1);  $V_{\text{BG}} = 1.2$  В,  $n_{\text{BL}} = 0.22 \times 10^{11}$  см $^{-2}$  (2);  $V_{\text{BG}} = 1.8$  В,  $n_{\text{BL}} = 0.74 \times 10^{11}$  см $^{-2}$  (3);  $V_{\text{BG}} = 2.4$  В,  $n_{\text{BL}} = 0.90 \times 10^{11}$  см $^{-2}$  (4). Отмечены области, в которых электронная система находится в двухслойном (2L) и “однослойном” (1L) состояниях; вертикальная штриховая линия отмечает границу этих областей вблизи  $v_{\text{tot}} \approx 2$ . Стрелками отмечены наиболее выраженные особенности нормированных магнетоемкостей в двухслойном состоянии (минимумы  $C_{n,FG}$  и соответствующие им максимумы  $C_{n,BG}$ ).

Ключевым наблюдением настоящей работы является существование перехода между двухслойным и “однослойным” состояниями при  $v_{\text{tot}} \approx 2$  независимо от ширины квантовой ямы и полной плотности электронов в ней, а также различное поведение электронных систем в ямах различной ширины при  $v_{\text{tot}} < 2$ . Области двухслойных состояний мы идентифицируем как области с различающимися особенностями на кривых магнетоемкости, измеренных между электронной системой и передним (темные линии), задним (светлые линии) затворами (область 2L на рис. 1 и 2). Наиболее очевидные различия между этими кривыми состоят в экстремумах противоположного знака (отмече-



**Рис. 2.** Нормированные на значение при  $v_{\text{tot}} = 3/2$  (отмечено вертикальным штрихом) зависимости магнетоемкости, измеренные в КЯ шириной  $w = 60$  нм между электронной системой и передним ( $C_{n,FG}$ , темные линии), задним ( $C_{n,BG}$ , светлые линии) затворами, от обратного фактора заполнения  $v_{\text{tot}}^{-1}$ . Все кривые получены при напряжении на переднем затворе  $V_{\text{FG}} = -0.2$  В, температуре  $T = 1.5$  К, напряжении на заднем затворе  $V_{\text{BG}}$  и соответствующей концентрации электронов в ближайшем слое  $n_{\text{BL}}$ :  $V_{\text{BG}} = 0.8$  В,  $n_{\text{BL}} = 0.56 \times 10^{11}$  см $^{-2}$  (1);  $V_{\text{BG}} = 1$  В,  $n_{\text{BL}} = 0.69 \times 10^{11}$  см $^{-2}$  (2). Отмечены области, в которых электронная система находится в двухслойном (2L) и “однослойном” (1L) состояниях; вертикальная штриховая линия отмечает границу этих областей вблизи  $v_{\text{tot}} \approx 2$ . Стрелками отмечены наиболее выраженные особенности нормированных магнетоемкостей в двухслойном состоянии (минимумы  $C_{n,FG}$  и соответствующие им максимумы  $C_{n,BG}$ ). Треугольниками выделены минимумы, соответствующие неожиданному состоянию в переднем слое электронов при заполненном подуровне Ландау  $v_{\text{FL}} = 1$ .

ны стрелками). Области совпадения нормированных кривых приписываются “однослойным” состояниям (область 1L). Важным отличием последовательности состояний на рис. 1 и 2 является возникновение двухслойного состояния при факторе заполнения переднего слоя  $v_{\text{FL}} = 1$  (рис. 2), в котором минимум емкости  $C_{n,FG}$  отражает неожиданное состояние верхнего слоя и существует с максимумом  $C_{n,BG}$ . Отметим, что отсутствие минимума на зависимости емкости  $C_{n,FG}$  в области  $1 < v_{\text{tot}} < 2$  на рис. 1 не связано со сравнительно высокой ( $T = 3$  К) температурой измерений. Этот минимум отсутствует и при низкой температуре, как это демонстрирует пара кривых 2, измеренных при  $T = 0.5$  К.

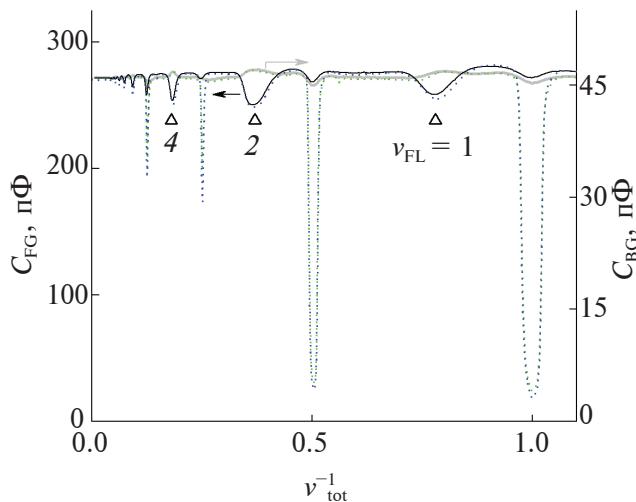
Дополнительная информация о характере несжимаемого состояния может быть получена из температурной зависимости амплитуды минимумов емкости. Минимумы магнетоемкости на  $v_{\text{tot}} = 1$  и 2 становятся еще глубже при понижении температуры до  $T = 0.5$  К (пунктирные кривые на рис. 1 и 3). Это увеличение глубины минимума сопровождается появлением пиков активной компоненты измеряемого переменного тока и является следствием резистивного эффекта, когда в режиме квантового эффекта Холла диагональная компонента проводимости всей электронной системы становится слишком маленькой, и заряд не успевает растекаться по плоскости электронной системы за время, соответствующее обратной частоте переменного сигнала, подаваемого на затвор [17, 18]. Напротив, минимум магнетоемкости при  $v_{\text{FL}} = 1$  практически не углубляется при понижении температуры от 1.5 до 0.5 К. При низкой температуре этот минимум остается гораздо меньше по глубине, чем минимумы емкости на  $v_{\text{tot}} = 1$  и 2 (рис. 3). Активная компонента тока в этом случае не появляется. Как и в случае  $v_{\text{FL}} = 1$ , аналогичным образом ведут себя минимумы магнетоемкости при  $v_{\text{FL}} = 2$  и 4. Минимумы, в области которых резистивный эффект не прояв-

ляется даже при низкой температуре, отмечены на рис. 3 светлыми треугольниками. В этом случае отсутствие резистивного эффекта обусловлено двухслойностью электронной системы, поскольку несжимаемые состояния, наблюдаемые в одном из слоев, существуют с имеющими высокую проводимость сжимаемыми состояниями в другом слое. В таких условиях изменение заряда в слое, находящемся в несжимаемом состоянии, происходит в основном за счет туннелирования с соседнего слоя. Этот механизм, однако, перестает работать, если оба слоя находятся в несжимаемых состояниях при целочисленных факторах заполнения (т. е. для минимумов емкости второго типа). Указанный механизм изменения заряда слоя, находящегося в несжимаемом состоянии, за счет туннельной связи со слоем с высокой проводимостью, позволяющий избежать возникновения резистивного эффекта, использовали, например, в образцах, исследованных в работах [19, 20]. В нашем случае отсутствие резистивного эффекта при низкой температуре в области минимума магнетоемкости при  $v_{\text{FL}} = 1$  подтверждает, что система находится в двухслойном состоянии, а не в “однослойном”, в отличие от областей с глубокими минимумами при  $v_{\text{tot}} = 1$  и 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная в настоящей работе картина индуцированных магнитным полем квантовых фазовых переходов между двухслойным и “однослойным” состояниями квазидвумерной электронной системы до определенной степени коррелирует с предсказаниями существования несжимаемых квантовохолловских псевдоспиновых ферромагнитных состояний при ряде целочисленных полных факторов заполнения [8], хотя справедливость установленного нами емкостного критерия для таких состояний остается неясной. Основным очевидным отличием наших результатов от существующих предсказаний теории является обнаружение сжимаемых “однослойных” состояний в широкой области полных факторов заполнения ( $v_{\text{tot}} < 2$  в образце с КЯ шириной 50 нм).

Подводя итог, в квазидвумерной электронной системе, создаваемой в одиночной КЯ GaAs, мы обнаружили существование квантового фазового перехода между двухслойным и “однослойным” состояниями электронной системы, положение которого определяется полным фактором заполнения уровней Ландау  $v_{\text{tot}} \approx 2$  независимо от плотности электронов и ширины исследованных КЯ. Установлено существование “однослойного”



**Рис. 3.** Зависимость магнетоемкостей между электронной системой и передним ( $C_{\text{FG}}$ , темные линии, слева); и задним ( $C_{\text{BG}}$ , светлые линии, справа) затворами от обратного фактора заполнения  $v_{\text{tot}}^{-1}$  в квантовой яме шириной  $w = 60$  нм при  $T = 1.5$  (сплошные кривые) и 0.5 К (пунктирные кривые). Кривые получены при напряжении на переднем затворе  $V_{\text{FG}} = -0.2$  В, напряжении на заднем затворе  $V_{\text{BG}} = 0.8$  В. Треугольниками отмечены минимумы  $C_{\text{FG}}$ , соответствующие целочисленным факторам заполнения в переднем слое электронов  $v_{\text{FL}} = 1; 2; 4$  (на графике соответственно).

состояния как в несжимаемых состояниях электронной системы при  $v_{tot} = 1$  и 2, так и в сжимаемых состояниях при нецелочисленных значениях  $v_{tot} < 2$ . В последнем случае, однако, в КЯ большей ширины (60 нм) наблюдали дополнительную область двухслойного состояния. Мы связываем различие в количестве наблюдаемых областей двухслойности в ямах шириной 50 и 60 нм с более сильной туннельной связью между слоями в КЯ меньшей (50 нм) ширины, препятствующей образованию дополнительного двухслойного состояния. Действительно, с ростом силы туннельной связи между слоями волновая функция любого из электронов все больше проникает в соседний слой и, наконец, при достаточно большой силе туннельной связи, систему приходится описывать в терминах единого “однослойного” спектра уровней Ландау.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Российской Научного Фонда № 24-22-00312.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Champagne A.R., Finck A.D.K., Eisenstein J.P., Pfeiffer L.N., West K.W.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 20. P. 205310.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.205310>
2. *Kellogg M., Eisenstein J.P., Pfeiffer L.N., West K.W.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 3. P. 036801.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.036801>
3. *Piazza V., Pellegrini V., Beltram F., Wegscheider W., Jungwirth T., MacDonald A.H.* // Nature. 1999. V. 402. P. 638.  
<https://www.doi.org/10.1038/45189>
4. *Khrapai V.S., Deviatov E.V., Shashkin A.A., Dolgopolov V.T., Hastrreiter F., Wixforth A., Campman K.L., Gossard A.C.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 4. P. 725.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.725>
5. *Дорожкин С.И., Капустин А.А., Федоров И.Б., Уманский В., смет Ю.Х.* // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 1. С. 72.  
<https://www.doi.org/10.31857/S123456782301010X>
6. *Deng H., Liu Y., Jo I., Pfeiffer L.N., West K.W., Baldwin K.W., Shayegan M.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. № 8. P. 081102(R).  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.081102>
7. *Zhang D., Schmult S., Venkatachalam V., Dietsche W., Yacoby A., von Klitzing K., Smet J.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. № 20. P. 205304.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.205304>
8. *Jungwirth T., MacDonald A.H.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 63. № 3. P. 035305.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.035305>
9. *Kellogg M., Spielman I.B., Eisenstein J.P., Pfeiffer L.N., West K.W.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. № 12. P. 126804.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.126804>
10. *Liu X., Watanabe K., Taniguchi T., Halperin B. I., Kim P.* // Nature Phys. 2017. V. 13. P. 746.  
<https://www.doi.org/10.1038/NPHYS4116>
11. *Li J.I.A., Taniguchi T., Watanabe K., Hone J., Dean C.R.* // Nature Phys. 2017. V. 13. P. 751.  
<https://www.doi.org/10.1038/NPHYS4140>
12. *Dorozhkin S.I., Kapustin A.A., Fedorov I.B., Umansky V., von Klitzing K., Smet J.H.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. № 8. P. 084301.  
<https://www.doi.org/10.1063/1.5019655>
13. *Kozlov D.A., Bauer D., Ziegler J., Fischer R., Savchenko M.L., Kvon Z.D., Mikhailov N.N., Dvoretsky S.A., Weiss D.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. № 16. P. 166802.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.166802>
14. *Dorozhkin S.I., Kapustin A.A., Fedorov I.B., Umansky V., Smet J.H.* // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. № 23. P. 235307.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.102.235307>
15. *Федоров И.Б., Дорожкин С.И., Капустин А.А.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 11. С. 62.  
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096021110078>
16. *Капустин А.А., Дорожкин С.И., Федоров И.Б., Уманский В., смет Ю.Х.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 6. С. 407.  
<https://www.doi.org/10.1134/S0370274X19180103>
17. *Девятов Э.В.* Вертикальное и латеральное туннелирование в двумерных электронных системах и структурах на их основе: Дис. канд. ф.-м. наук: 01.04.07. Черноголовка: Институт Физики Твердого Тела РАН, 2000. 94 с.
18. *Dolgopolov V.T., Shashkin A.A., Deviatov E.V., Hastrreiter F., Hartung M., Wixforth A., Campman K.L., Gossard A.C.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 20. P. 13235.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.13235>
19. *Долгополов В.Т., Шашкин А.А., Аристов А.В., Шмерек Д., Хансен В., Коммхайс Й.П., Холланд М.* // УФН. 1998. Т. 168. № 2. С. 147.  
<https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0168.199802j.0147>
20. *Ashoori R.C.* The density of states in the two-dimensional electron gas and quantum dots: PhD thesis. Cornell University, 1991. 256 p.

# MAGNETIC FIELD-INDUCED QUANTUM PHASE TRANSITIONS IN A QUASI-TWO-DIMENSIONAL ELECTRON SYSTEM IN GaAs QUANTUM WELLS OF DIFFERENT WIDTHS

A. A. Kapustin<sup>1,\*</sup>, S. I. Dorozhkin<sup>1</sup>, I. B. Fedorov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

\*e-mail: kapustin@issp.ac.ru

Using the original magnetocapacitance technique based on simultaneous measurements of magnetocapacitances between a quasi-two-dimensional electron system in a single GaAs quantum well and two gates placed on its opposite sides we have studied magnetic field induced quantum phase transitions between double-layer and single-layer-like states of the system. The measurements have been performed with samples of quantum well width 50 and 60 nm. The double-layer state was composed of layers of two-dimensional electrons confined near the opposite walls of the quantum well. It is characterized by the quantum magneto-oscillations of the compressibility of each of the layers with a frequency determined by the density of electrons in the corresponding layer. In a single-layer-like state, the compressibility minima have been observed only when all electrons occupied one or two spin sublevels of the lowest Landau level (when the total filling factor  $v_{\text{tot}} = 1$  and 2), and the ratio of the measured capacitances in this state was characteristic of the case when only one electronic layer existed between the gates. It has been found that the first transition from a double-layer to a single-layer-like state took place when the quantum limit was reached, i.e. when  $v_{\text{tot}} \approx 2$ , independent of either the density of electrons in the system or the quantum well width. A different behavior of electronic systems has been found in wells of different widths in the region  $1 < v_{\text{tot}} < 2$ . In a 50 nm well, the single-layer-like state existed in the whole studied region of filling factors  $v_{\text{tot}} \leq 2$ . In a 60 nm well, a double-layer region has been observed within  $1 < v_{\text{tot}} < 2$  accompanied by an incompressible state of electrons in the layer with the largest density at filling factor unity in this layer. As a result, three magnetic-field-induced quantum phase transitions have been observed in samples with 60 nm quantum well width, whereas only one quantum phase transition has been observed in a sample with 50 nm quantum well width. Such a dependence of the character of the quantum phase transition on the quantum well width is supposedly caused by the different tunneling strength between the layers. The formation of magnetic-field-induced compressible single-layer-like state in a nominally double-layer electronic system has been discovered.

**Keywords:** heterostructures, two-dimensional electron gas, wide quantum well, quantum phase transition, magnetocapacitance spectroscopy, GaAs/AlGaAs, quantum Hall effect, field-effect transistor, density of states, quantum hall pseudospin ferromagnet, double-layer electron system.

УДК 538.9

## МЕТОД ОПОРНОГО СЛОЯ Gd ДЛЯ СЛУЧАЯ ДВУХ РЕФЛЕКТОМЕТРИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

©2024 г. Е. С. Никова<sup>a,\*</sup>, Ю. А. Саламатов<sup>a</sup>, Е. А. Кравцов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: e.nikova@mail.ru

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 14.09.2024 г.

Принята к публикации 14.09.2024 г.

В статье представлен подход к определению модуля и фазы коэффициента отражения нейтронов с использованием опорного слоя гадолиния, позволяющий сократить количество необходимых экспериментов с трех до двух. Показано, что возможно восстановить амплитуду отражения по результатам только двух рефлектометрических экспериментов. Однако, при проведении двух экспериментов расчет амплитуды отражения осложняется тем, что вместо одного будет два решения. Поэтому необходимо провести оценку полученных результатов, так как одно из этих решений не будет иметь физического смысла. Оценку результатов проводят на основании априорной информации об образце или с помощью дополнительного моделирования потенциала взаимодействия. Подробно описана теория предлагаемого подхода, проведена его апробация на модельных численных расчетах для пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Ti}$ . Представлены экспериментальные результаты для тестовых образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Nb}$  и  $\text{Si}/\text{Cr}/\text{Fe}/\text{Cr}$ . Проведено сравнение амплитуд отражения, полученных при обработке трех и двух экспериментов. Обнаружено, что в условиях недостаточной статистики проведение двух экспериментов предпочтительнее, так как решение, в данном случае, содержит меньше артефактов математической обработки.

**Ключевые слова:** поляризованные нейтроны, резонансная нейtronная рефлектометрия, многослойныеnanoструктуры, опорный слой, амплитуда отражения, фазовая проблема.

DOI: 10.31857/S1028096024120118, EDN: QWMAOS

### ВВЕДЕНИЕ

Рефлектометрия поляризованных нейтронов (РПН) за последнее время хорошо зарекомендовала себя в качестве метода исследования многослойных металлических структур. Ее уникальные возможности весьма востребованы для определения величин и направлений векторов намагниченности отдельных слоев.

Интенсивно развиваются особые способы постановки экспериментов и методы обработки полученных результатов. Одним из таких способов является метод опорного слоя, предложенный двумя независимыми группами, для решения фазовой проблемы при исследовании немагнитных систем [1, 2]. Этот метод был мо-

дернизирован и успешно применен для исследования магнитных систем с использованием РПН [3, 4].

В качестве опорного слоя при данном подходе используется слой гадолиния. Вместо изменения намагниченности опорного слоя, как это делалось в работах [1–2, 5–8], эксперименты проводятся при различных длинах волн первичного пучка либо при различных углах падения нейтронов на образец (в случае времязпролетных рефлектометров). Если гадолиний входит только в состав опорного слоя, то рассеяние образца не изменится, а опорный слой даст разные картины рассеяния нейтронов. Причина в том, что длина рассеяния тепловых нейтронов для гадолиния сильно зависит от энергии нейтронов,

поскольку два изотопа гадолиния ( $^{155}\text{Gd}$  и  $^{157}\text{Gd}$ , входят в состав природного гадолиния) обладают резонансным взаимодействием с тепловыми нейтронами [9].

Алгоритм постановки эксперимента по методу опорного слоя с использованием Gd приведен на рис. 1 в [10]. В начале проводится три рефлектометрических измерения при трех различных длинах волн или углах падения первичного пучка. Далее рассчитывается амплитуда отражения  $R$ , которую удобно представить в виде  $R = ReR + iImR = |R|e^{i\phi}$ , где  $|R| = \sqrt{(ReR)^2 + (ImR)^2}$  — модуль амплитуды отражения,  $\phi = \arctg \frac{ImR}{ReR}$  — фаза амплитуды отражения. Зная амплитуду отражения в широком диапазоне  $q$ , строят потенциал взаимодействия с помощью уравнения Гельфанд–Левитана–Марченко [11–13]. Если диапазон  $q$  невелик, то используют алгоритм Левенберга–Марквардта [14, 15] или иной алгоритм спуска. При этом обработку кривых для модуля и фазы коэффициента отражения проводят одновременно. Определяют характеристики многослойной структуры и, при необходимости, строят потенциал взаимодействия. В случае использования поляризованных нейтронов, обработка данных проводится для каналов рассеяния с сохранением спина “++” и “––”. Каналы рассеяния с переворотом спина “+–” и “–+” зависят только от магнитного рассеяния образцом и не изменяются опорным слоем, который магнитным рассеянием не обладает.

Однако, не всегда имеется возможность проведения трех экспериментов, особенно в случае монохроматических инструментов. Конфигурация большинства монохроматоров и фильтров на нейтронных рефлектометрах допускает использование только двух длин волн. Получение третьей длины волны требует существенной перенастройки прибора, что не всегда возможно. Кроме того, большой спрос на нейтронные эксперименты сокращает время, выделенное пользователям на эксперимент. И этого времени может не хватить на три полноценных измерения. Поэтому еще в ранних работах [16, 17] был предложен алгоритм сокращения количества проводимых экспериментов до двух. В настоящей статье представлена адаптация этого подхода к методу, использующему опорный слой гадолиния. Также приведены результаты апробации предлагаемой методики на модельных численных расчетах и на экспериментальных данных по нейтронной рефлектометрии.

## МЕТОДИКА

Разделим исследуемую структуру на отдельные слои конечной толщины, в которых потенциал взаимодействия можно считать постоянным. Полная оптическая матрица  $M$  такой структуры будет представлять собой произведение оптических матриц для каждого слоя в образце:

$$M = M_{N+1}M_N \dots M_n \dots M_2M_1. \quad (1)$$

В методе опорного слоя предполагается, что образец состоит из двух условных частей: “неизвестной” исследуемой структуры и опорного слоя, содержащего Gd, с известными характеристиками [3]. Реально эти условные “слои” могут состоять из любого количества физических слоев различных материалов. Тогда в произведении (1) будет две матрицы:  $M = GH$ . Матрица  $G$  описывает исследуемую структуру, а матрица  $H$  — опорный слой. Амплитуды прошедшей  $t$  и отраженной  $r$  волн для такого образца определяются следующим соотношением:

$$\begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = G \cdot H \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Величина полного коэффициента отражения  $r$ :

$$r = -\frac{m_{21}}{m_{22}} = -\frac{h_{11}r_g - h_{21}}{h_{12}r_g - h_{22}}. \quad (3)$$

В этом случае амплитуда отражения от неизвестной части образца  $r_g$  представляет собой точку в комплексной плоскости, лежащую на окружности радиуса  $\rho$  с центром в точке  $\gamma$  [1]:

$$\gamma = \frac{Rh_{22}h_{12}^* - h_{21}h_{11}^*}{Rh_{12}h_{12}^* - h_{11}h_{11}^*}; \quad (4)$$

$$\rho = \sqrt{R} \frac{|h_{11}h_{22} - h_{12}h_{21}|}{Rh_{12}h_{12}^* - h_{11}h_{11}^*}, \quad (5)$$

здесь  $h_{ij}$  — элементы матрицы  $H$ ;  $R = rr^*$  — коэффициент отражения для полной системы.

Если провести три эксперимента при трех различных длинах волн первичного пучка (или при трех различных углах падения на времязадержателе рефлектометра), то амплитуда отражения  $r_g$  нейтронов от неизвестной части образца может быть однозначно определена как точка пересечения трех соответствующих окружностей:

$$r_g = \frac{\alpha_1(\gamma_2 - \gamma_3) + \alpha_2(\gamma_3 - \gamma_1) + \alpha_3(\gamma_1 - \gamma_2)}{\gamma_1^*(\gamma_2 - \gamma_3) + \gamma_2^*(\gamma_3 - \gamma_1) + \gamma_3^*(\gamma_1 - \gamma_2)}. \quad (6)$$

Коэффициенты  $\alpha_i$  связаны с центром и радиусом  $\rho$  соотношением  $\alpha_i = \gamma_i \gamma_i^* - \rho_i^2$ .

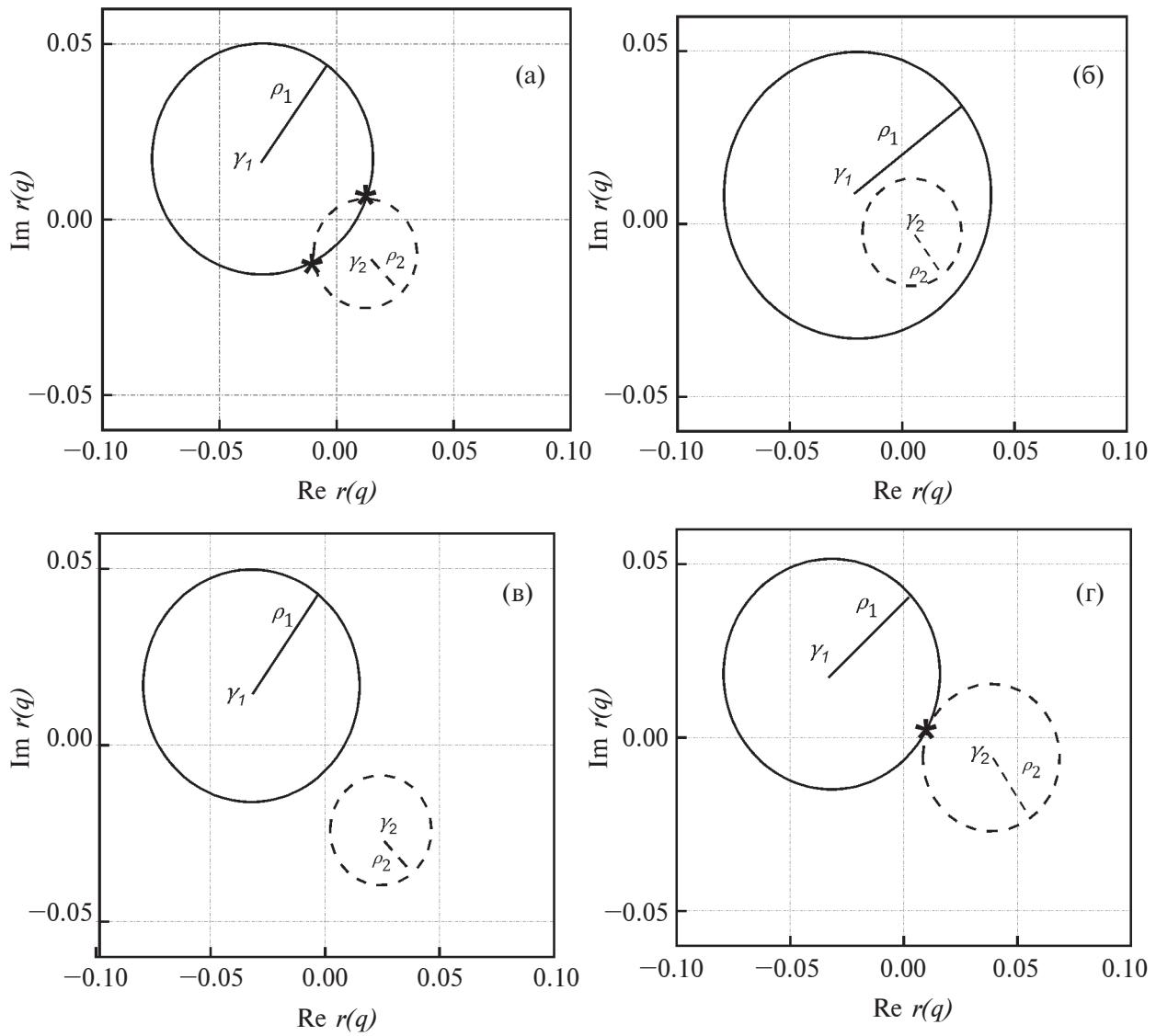
При проведении двух экспериментов расчет амплитуд отражения осложняется тем, что вместо одного решения будет два, так как в общем случае, две окружности пересекаются в двух точках (рис. 1а). Возможны частные случаи: когда окружности пересекаются лишь в одной точке (рис. 1г) и когда окружности не пересекаются, так как находятся далеко друг от друга либо одна в другой (рис. 1б, 1в). Случаи, приведенные на рисунке 1б и 1в, указывают на ошибку при проведении эксперимента или обработки данных. Для

реальных физических систем возможны только случаи 1а и 1г, потому что у реальной системы обязательно есть ненулевая амплитуда отражения и окружности не могут не пересекаться.

Известно, что две данные точки пересечения можно найти, решив систему уравнений:

$$\begin{cases} |r_g - \gamma_1|^2 = \rho_1^2 \\ |r_g - \gamma_2|^2 = \rho_2^2 \end{cases}, \quad (7)$$

где  $r_g$  — полный коэффициент,  $\gamma_{1,2}$  — центры окружностей,  $\rho_{1,2}$  — радиусы окружностей.



**Рис. 1.** Возможные варианты представления амплитуд отражения нейтронов по двум экспериментам, как двух окружностей в комплексной плоскости.

Переписав систему уравнений (7) в виде:

$$\begin{cases} (r_g - \gamma_1)(r_g^* - \gamma_1^*) = \rho_1^2 \\ (r_g - \gamma_2)(r_g^* - \gamma_2^*) = \rho_2^2 \end{cases}, \quad (8)$$

заменив  $r_g^* = \frac{\rho_1^2}{rg - \gamma_1} + \gamma_1^*$  и выполнив математические преобразования, получаем квадратное уравнение относительно неизвестной  $r_g$ :

$$Ar_g^2 + Br_g + C = 0, \quad (9)$$

где  $A = \gamma_1^* - \gamma_2^*$ ;  $B = -A(\gamma_1 + \gamma_2) + \rho_1^2 - \rho_2^2$ ;  $C = A\gamma_1\gamma_2 + \gamma_1\rho_2^2 - \gamma_2\rho_1^2$ .

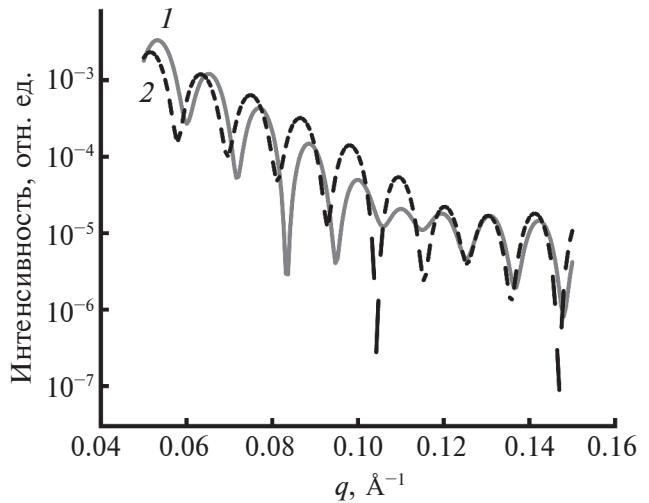
Решение такого уравнения в общем случае даст нам две комплексных амплитуды отражения:

$$r_{g1,2} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}. \quad (10)$$

Одно из этих решений не имеет физического смысла и его нужно исключить. Однако, из-за того, что расчет амплитуды происходит независимо в каждой отдельной точке по  $q$ , решения на полном диапазоне в общем случае окажутся перемешанными. Упорядочить решения можно, анализируя знак дискриминанта уравнения (9). В работе [17] показано, что при смене знака зависимости дискриминанта от  $q$  происходит переход с одного на другое решение. После упорядочивания решений, определить то решение, которое имеет физический смысл можно при помощи моделирования, зная априорную информацию об образце — состав, очередность слоев, толщину и т.д. В сложных случаях можно провести обработку обоих решений, восстановить потенциалы взаимодействия и определить, какой из них соответствует исследуемой системе и уже известной информации об образце.

## ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для проверки применимости метода предварительно были проведены модельные численные расчеты для простой структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(500 \text{ \AA})/\text{V}(20 \text{ \AA})/\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{V}(50 \text{ \AA})$ , где опорным слоем является комбинация  $\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{V}(50 \text{ \AA})$ . Для этого образца были смоделированы две рефлектометрические кривые для двух углов падения 3.3 и 10.1 мрад (рис. 2). Углы были



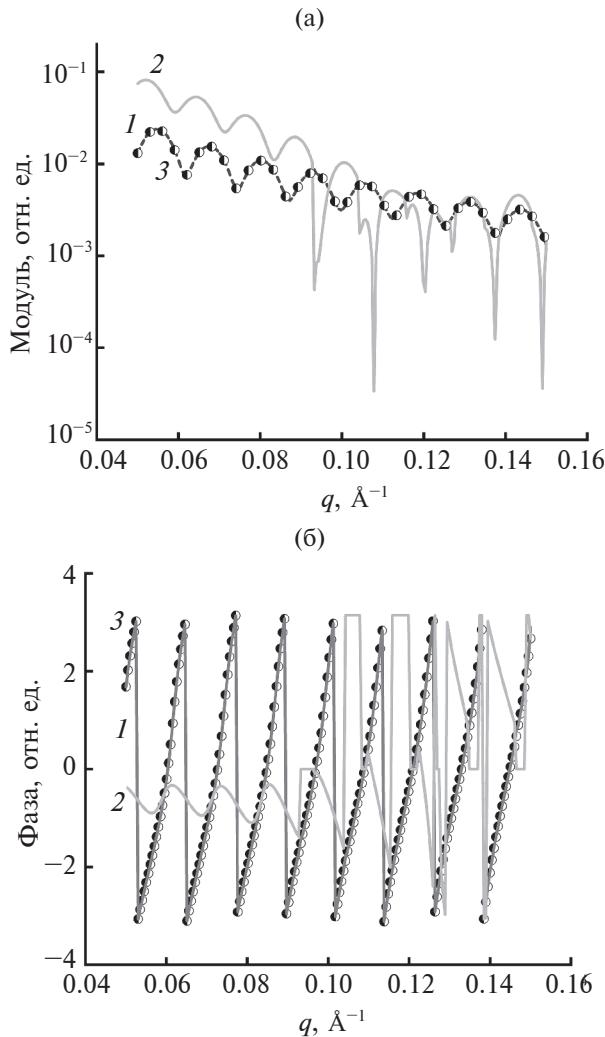
**Рис. 2.** Модельные рефлектометрические кривые для структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(500 \text{ \AA})/\text{V}(20 \text{ \AA})/\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{V}(50 \text{ \AA})$  для двух углов падения 3.3 мрад (1) и 10.1 мрад (2).

подобраны таким образом, чтобы рефлектометрические кривые были максимально различны.

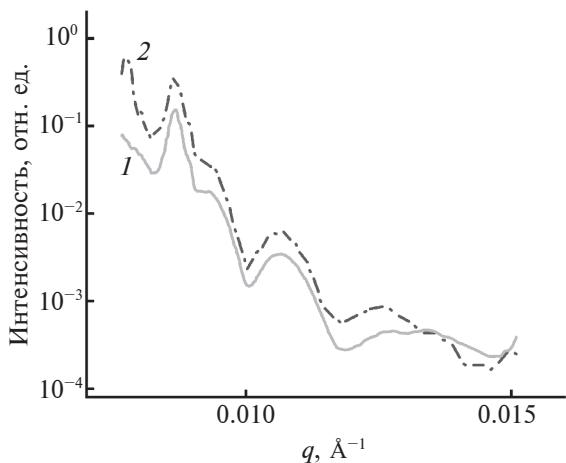
Далее были определены две амплитуды отражения, представленные на рис. 3 в виде модуля и фазы. Также на этом рисунке приведены соответствующие кривые для исследуемой части модельной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(500 \text{ \AA})/\text{V}(20 \text{ \AA})$ . Видно, что одно из решений хорошо совпадает с модельными данными, тогда как второе кардинально отличается от него.

Далее были обработаны экспериментальные данные, полученные на металлических образцах (на образцах металлических многослойных пленок)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(500 \text{ \AA})/\text{V}(15 \text{ \AA})/\text{Gd}(100 \text{ \AA})/\text{V}(150 \text{ \AA})$  и  $\text{Si}/\text{Cr}(287 \text{ \AA})/\text{Fe}(299 \text{ \AA})/\text{Cr}(186 \text{ \AA})/\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{V}(50 \text{ \AA})$ . Образцы были синтезированы методом высоковакуумного магнетронного распыления на установке ULVAC (ИФМ УрО РАН, Екатеринбург). Спектры отражения нейтронов были измерены на времязпринятном рефлектометре REFLEX импульсного реактора ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) при комнатной температуре. Для первой пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(500 \text{ \AA})/\text{V}(15 \text{ \AA})/\text{Gd}(100 \text{ \AA})/\text{V}(150 \text{ \AA})$  две рефлектометрические кривые для двух углов падения 8.8 и 5.0 мрад приведены на рис. 4.

Используя алгоритм обработки для двух экспериментов, по известным характеристикам рассеяния нейтронов [18] для опорного слоя Gd/V были рассчитаны модуль и фаза амплитуды отражения для исследуемой части образца (рис. 5). На графиках приведены оба полученных решения, а также



**Рис. 3.** Модули (а) и фазы (б) амплитуды отражения системы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(500 \text{ \AA})/\text{V}(20 \text{ \AA})$  в сравнении с модельными данными: первое решение (1), второе решение (2), модельные данные (3).



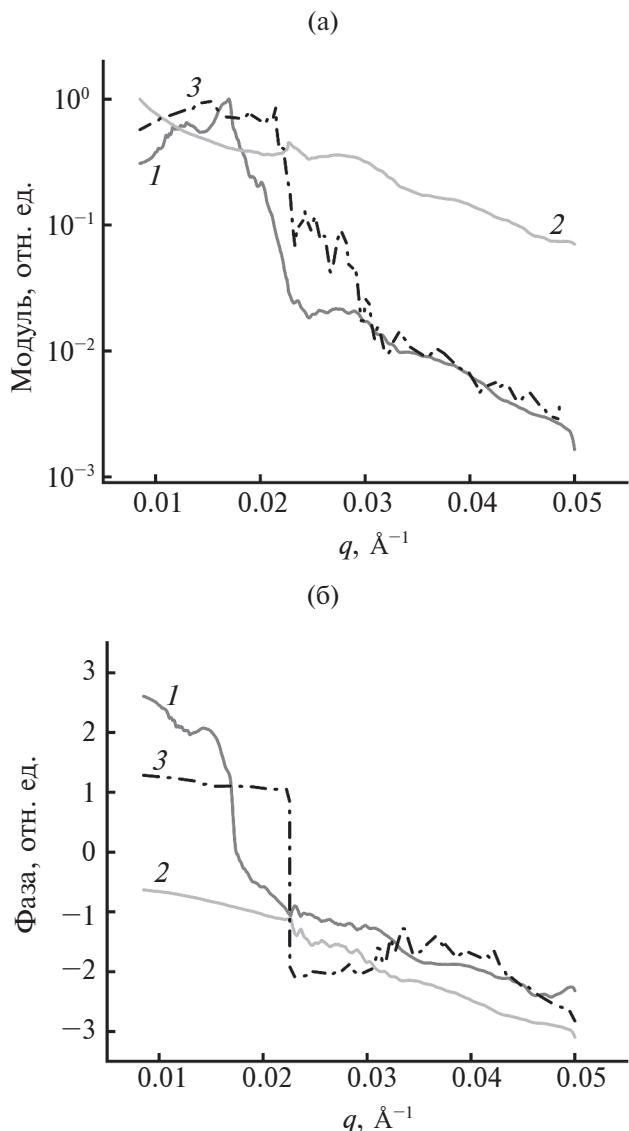
**Рис. 4.** Экспериментальные рефлектометрические кривые для системы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(500 \text{ \AA})/\text{V}(15 \text{ \AA})/\text{Gd}(100 \text{ \AA})/\text{V}(150 \text{ \AA})$  при углах падения пучка нейтронов  $5.0 \text{ мрад}$  (1);  $8.8 \text{ мрад}$  (2).

модуль и фаза, рассчитанные по данным трех рефлектометрических экспериментов [10].

На рис. 5 видно, что одно из полученных решений имеет такие же структурные особенности, что и решение, полученное для трех экспериментов.

Для пленки  $\text{Si}/\text{Cr}(287 \text{ \AA})/\text{Fe}(299 \text{ \AA})/\text{Cr}(186 \text{ \AA})/\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{V}(50 \text{ \AA})$  две рефлектометрические кривые для углов падения  $3.1$  и  $9.0$  мрад приведены на рис. 6.

Для данной пленки аналогично были рассчитаны модуль и фаза амплитуды отражения для исследуемой части образца (рис. 7).



**Рис. 5.** Модули (а) и фазы (б) амплитуды отражения системы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(500 \text{ \AA})/\text{V}(15 \text{ \AA})$  в сравнении с данными по трем рефлектометрическим экспериментам: первое решение (1), второе решение (2), данные по трем экспериментам (3).

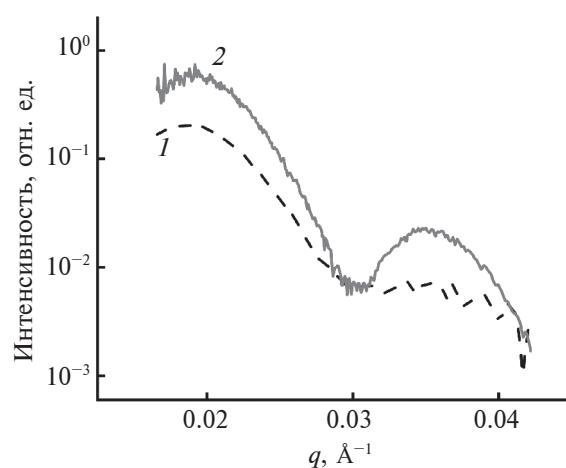


Рис. 6. Экспериментальные рефлектометрические кривые для системы Si//Cr(287 Å)/Fe(299 Å)/Cr(186 Å)/Gd(50 Å)/V(50 Å) при углах падения пучка нейтронов 3.1 мрад (1); 9.0 мрад (2).

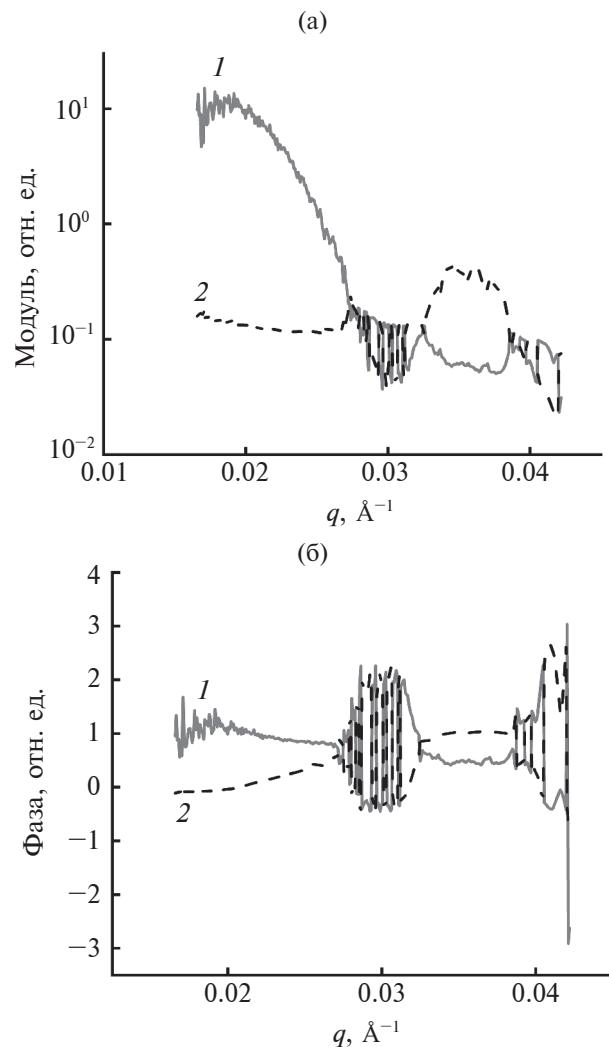


Рис. 7. Модули (а) и фазы (б) амплитуды отражения системы Si//Cr(287 Å)/Fe(299 Å)/Cr(186 Å): первое решение (1), второе решение (2). Для примера представлены перемешанные решения.

Аналогично первому случаю, решения были разделены посредством анализа дискриминанта уравнения (9). На рис. 8 сравниваются результаты, полученные в работе [19] при обработке трёх рефлектометрических кривых и решение, полученное представленным в данной работе методом обработки двух рефлектометрических кривых.

Модули и фазы, рассчитанные различными методами, демонстрируют достаточно хорошее сходство. Фаза, будучи более чувствительной характеристикой структурных параметров, имеет более заметные различия.

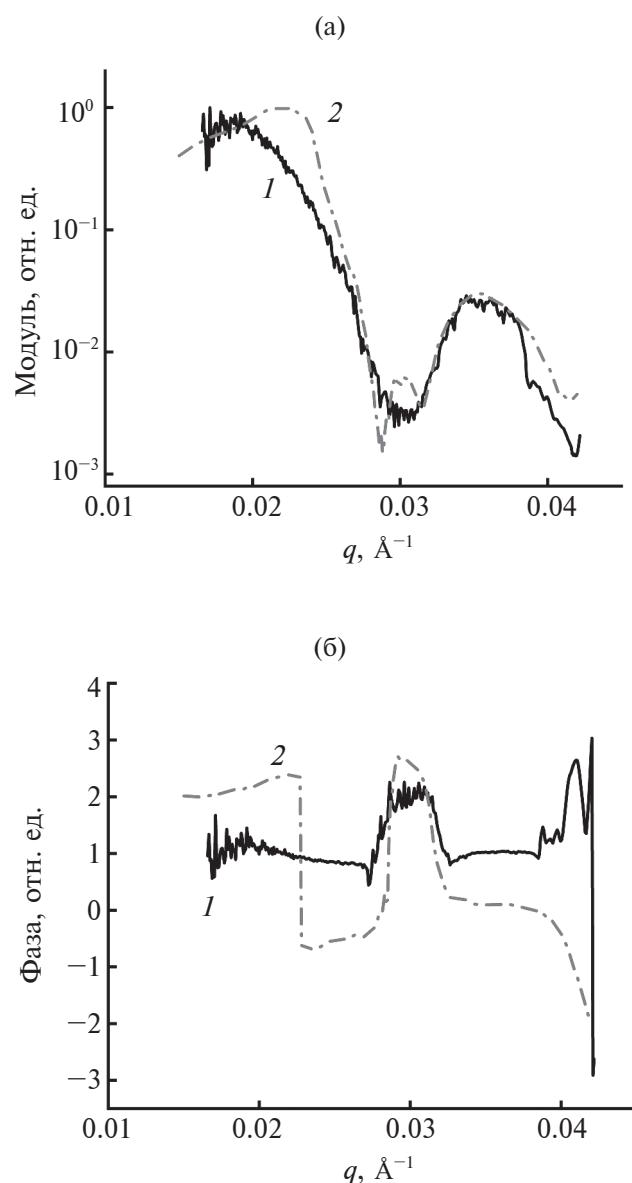


Рис. 8. Модули (а) и фазы (б) амплитуды отражения системы Si//Cr(287 Å)/Fe(299 Å)/Cr(186 Å): данные по двум экспериментам (1), данные по трем экспериментам (2).

Интересно отметить, что решения, полученные по данным двух экспериментов, содержат меньше артефактов математической обработки (острые выбросы, резкий перепад на фазе), чем результаты обработки трех рефлектометрических кривых. По-видимому, это связано с отсутствием дополнительного набора погрешностей с третьей кривой. Таким образом, подход с двумя экспериментами может оказаться предпочтительным для измерений с недостаточной статистикой, проводимых в условиях низких потоков нейтронов или малой экспозиции. Для экспериментов с высокой статистикой алгоритм с тремя измерениями должен давать, все-таки, более точный результат.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлен алгоритм реализации метода опорного слоя Gd при исследовании слоистыхnanoструктур для случая двух экспериментов по нейтронной рефлектометрии. Предлагаемый подход апробирован на модельных численных расчётах на примере однослоиной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(500 \text{ \AA})/\text{V}(20 \text{ \AA})/\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{V}(50 \text{ \AA})$ , атакже на экспериментальных данных для образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(500 \text{ \AA})/\text{V}(15 \text{ \AA})/\text{Gd}(100 \text{ \AA})/\text{V}(150 \text{ \AA})$  и  $\text{Si}/\text{Cr}(287 \text{ \AA})/\text{Fe}(299 \text{ \AA})/\text{Cr}(186 \text{ \AA})/\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{V}(50 \text{ \AA})$ . Сравнительный анализ экспериментальных результатов определения амплитуды отражения методом опорного слоя Gd, полученных по двум и трем рефлектометрическим кривым показывает хорошее качественное согласие для одного из решений. Второе же решение не имеет физического смысла.

Таким образом, в сочетании с результатами других экспериментов метод может быть успешно применен в анализе многослойных металлических наногетероструктур методом нейтронной рефлектометрии (в том числе с использованием поляризованных нейтронов).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема “Спин” 122021000036-3) и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения № 075-15-2022-830 от 27 мая 2022 г. (продолжение Соглашения № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г.).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Haan V.O., van Well A.A., Sacks P.E., Adenwalla S., Felcher G.P.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 221. P. 524.
2. *Majkrzak C.F., Berk N.F.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 10827.
3. *Никова Е.С., Саламатов Ю.А., Кравцов Е.А., Макарова М.В., Проглядо В.В., Устинов В.В., Боднарчук В.И., Нагорный А.В.* // Физика металлов и металловедение. 2019. V. 120. P. 913.
4. *Никова Е.С., Саламатов Ю.А., Кравцов Е.А., Проглядо В.В., Жакетов В.Д., Миляев М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейtron. исслед. 2022. № 11. P. 15.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096022110176>
5. *de Haan V.O., van Well A.A., Adenwalla S., Felcher G.P.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 15. P. 10831
6. *Majkrzak C.F., Berk N.F.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 15416.
7. *Majkrzak C.F., Berk N.F., Silin V.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 283. P. 248.
8. *Leeb H., Grötz H., Kasper J., Lipperheide R.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 045414
9. *Lynn J.E., Seeger P.A.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1990. V. 44, Iss. 2. P. 191
10. *Никова Е.С., Саламатов Ю.А., Кравцов Е.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейtron. исслед. 2023. № 7. P. 102. EDN: TEZEMM  
<https://doi.org/10.31857/S1028096023070117>
11. *Agranovich Z. S., Marchenkow V. S.* The inverse Problem of Scattering Theory. Gordon and Breach. New York. 1963. 290 p.
12. *Chadan K., Sabatier P. C.* Inverse Problems in Quantum Scattering Theory. Text and Monographs in Physics. Springer. Berlin. 2nd ed., 1989. 250 p.
13. *Kay I.* // Comm. Pure and Appl. Math. 1960. V. 13. P. 371.
14. *Levenberg K. A* // Quart. Appl. Math. 1944. V. 2. P. 164.
15. *Marquardt D.* // SIAM Journal on Applied Mathematics. 1963. V. 11 (2). P. 431.
16. *Majkrzak C.F., Berk N.F., Perez-Salas U.A.* // Langmuir. 2003. V. 19, P. 7796.
17. *Paul E. Sacks and Tuncay Aktosun* // SIAM J. Appl. Math. 2000. V. 60, № 4, P. 1340.
18. *Nikova E.S., Salamatov Yu.A, Kravtsov E.A., Bodnarchuk V.I., Ustinov V.V.* // Physica B. 2019. V. 552. P. 58.
19. *Nikova E.S., Salamatov Yu. A. , Kravtsov E. A. , Ustinov V. V. , Bodnarchuk V. I. , Nagorny A. V.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. 164.

## Gd REFERENCE LAYER METHOD FOR THE CASE OF TWO REFLECTOMETRY EXPERIMENTS

**E. S. Nikova<sup>1,\*</sup>, Yu. A. Salamatov<sup>1</sup>, E. A. Kravtsov<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Miheev Institute of Metal Physics UB RAS, Ekaterinburg, 620108 Russia*

*\*e-mail: e.nikova@mail.ru*

The article presents an approach to determining the modulus and phase of the neutron reflectance using a gadolinium reference layer, which allows reducing the number of necessary experiments from three to two. It is shown that it is possible to reconstruct the reflection amplitude based on the results of only two reflectometric experiments. However, when conducting two experiments, calculating the reflection amplitude is complicated by the fact that there will be two solutions instead of one. Therefore, it is necessary to evaluate the obtained results, since one of these solutions will have no physical meaning. The results are evaluated based on a priori information about the sample or with the help of additional modeling of the interaction potential. The theory of the proposed approach is described in detail, and it is tested on model numerical calculations for the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Ti film. Experimental results for the test samples Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Nb and Si//Cr/Fe/Cr are presented. A comparison of the moduli and phases of the reflectivity obtained by processing three and two experiments is carried out. It was found that under conditions of poor statistics, conducting two experiments is preferable, since the solution, in this case, contains fewer artifacts of mathematical processing.

**Keywords:** polarized neutrons, resonant neutron reflectometry, multilayer nanostructures, reference layer, reflection amplitude, phase problem.

УДК 53.072.8

## ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ НЕЙТРОННЫЙ РЕФЛЕКТОМЕТР ДЛЯ КОМПАКТНОГО ИСТОЧНИКА НЕЙТРОНОВ DARIA: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2024 г. Н. А. Григорьева<sup>a,\*</sup>, Н. А. Коваленко<sup>b, c</sup>, С. В. Григорьев<sup>b, c</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>c</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ “Курчатовский институт”,  
Гатчина, 188300 Россия

\*e-mail: n.a.grigorieva@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.05.2024 г.

После доработки 20.07.2024 г.

Принята к публикации 20.07.2024 г.

Предложены два типа рефлектометров поляризованных нейtronов в зависимости от типа конфигурации блока мишени (“мишенней сборки”) — с тепловым или криогенным замедлителями — на компактном источнике нейtronов Daria (Dedicated for Academical Research and Industrial Application). Моделирование и оптимизация узлов рефлектометров проводили методом Монте-Карло в программном пакете McStas с заранее заданными разрешением по переданному импульсу  $\Delta q/q \leq 5\%$  для углов отражения больших, чем критический угол  $\theta_{kp}$  и горизонтальной расходностью нейtronного пучка  $\Delta\theta \leq 0.1^\circ$  при  $\theta < \theta_{kp}$  и  $\Delta\theta \leq 0.033^\circ$  при  $\theta > \theta_{kp}$ . Для уменьшения потерь нейtronов предложены нейtronоводы с суперзеркальным покрытием. Система прерывателей нейtronного пучка позволяет формировать на образце спектр нейtronов заданной ширины.

**Ключевые слова:** компактный источник нейtronов, Daria, моделирование, рефлектометр, относительное разрешение рефлектометра по переданному импульсу, метод Монте-Карло.

**DOI:** 10.31857/S1028096024120126, **EDN:** QWHZQU

### ВВЕДЕНИЕ

Для исследования ядерного профиля и магнитных свойств (намагниченность, магнитное упорядочение слоев во внешнем магнитном поле) поверхностей, межслойных границ, многослойных систем и тонких пленок используют нейtronная рефлектометрия — прецизионный и неразрушающий метод [1–4]. Строительство рефлектометров на источниках нейtronов малой и средней мощности на базе импульсных ионных или электронных ускорителей имеет свои особенности, и следует ответственно подходить к выбору и проектированию компонент рефлектометрической станции из-за малых потоков нейtronов. Компактный источник нейtronов изначально уступает на несколько порядков по плотности нейtronного (n) потока на поверхности замедли-

теля ( $\Phi_{mod} = 10^9 - 10^{10} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  в сравнении со средними ( $\Phi_{mod} = 10^{12} - 10^{13} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и большими ( $\Phi_{mod} = 10^{14} - 10^{15} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) источниками ускорительного типа. Однако за счет увеличения апертуры захвата и глубокой оптимизации экспериментальных установок, включая адаптацию параметров ускорителя, мишени и замедлителя компактного источника к потребностям каждого нейtronного инструмента, можно получить сравнимое количество нейtronов, падающих на образец, и, соответственно, экспериментальные данные со статистикой не хуже, чем на источнике ускорительного типа средней мощности.

Компактный источник нейtronов Daria, разрабатываемый в нескольких подразделениях НИЦ “Курчатовский институт” совместно с Институтом физики металлов УрО РАН, Инсти-

тутом прикладной физики РАН, Объединенным институтом ядерных исследований и Балтийским федеральным университетом, имеет пиковую плотность потока нейтронов на поверхности холодного мезитиленового замедлителя порядка  $5 \times 10^{12} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  для излучения в диапазоне длин волн от 1 до 12 Å с длительностью нейтронного импульса  $\tau = 150 \text{ мкс}$  и частотой следования нейтронных импульсов  $f_n = 80 \text{ Гц}$ . Эти характеристики были взяты как базовые для моделирования и дальнейшей оптимизации времязаделенных нейтронных рефлектометров. Моделирование проводили методом Монте-Карло в программном пакете McStas [5]. В настоящей работе рассчитаны две модели рефлектометра для двух типов мишениной сборки, отличающихся длиной времязаделенной базы и типом решаемых научных задач. При расчетах целью оптимизации узлов каждого рефлектометра было достижение наибольшего потока нейтронов, падающих на образец, то есть наименьших потерь нейтронов после прохождения каждого элемента установки при заданном разрешении прибора.

### РАЗРЕШЕНИЕ РЕФЛЕКТОМЕТРА

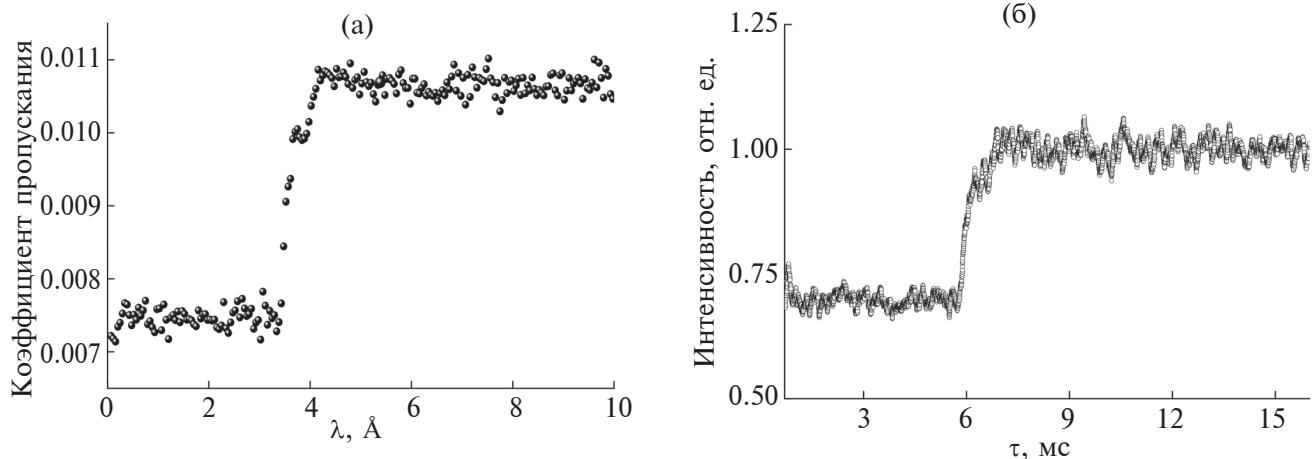
Рефлектометр на компактном источнике нейтронов DRIA (Dedicated for Academic Research and Industrial Application) предназначен для измерения зависимости интенсивности отраженного пучка нейтронов с широким спектральным распределением излучения (“белый” пучок) от длины волны времязаделенным методом при фиксированном угле скольжения с возможностью использования как поляризованных, так и неполяризованных нейтронов. Перед началом моделирования необходимо задать относительное

разрешение рефлектометра по переданному импульсу  $\Delta q/q$  [6,7]:

$$\Delta q/q = ([\Delta L/L]^2 + [\tau/T_\lambda]^2 + [\Delta\theta/\theta]^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $L$  — длина пролетной базы (расстояние от источника (замедлителя) нейтронов до детектора);  $\Delta L$  — точность измерения базы;  $\tau$  — длительность нейтронного импульса;  $T_\lambda$  — время пролета нейтронов с длиной волны  $\lambda$  от замедлителя до детектора,  $\Delta\theta$  — расходимость пучка;  $\theta$  — угол падения нейтронов на образец (угол скольжения). Ограничение сверху по разрешению  $\Delta q/q$  и предварительные расчеты параметров, входящих в уравнение (1), задают предельные характеристики для всех элементов рефлектометра, таких как нейтроноводы, прерыватели и коллимационные щели.

Первое слагаемое в уравнении (1)  $\Delta L/L$  — это вклад в относительное разрешение при измерении длины времязаделенной базы. Его можно независимо определить с помощью бериллиевого фильтра, помещенного в нейтронный пучок. На рис. 1 приведены отношения спектров (рис. 1а) и временных зависимостей (рис. 1б) прошедшего через бериллиевый фильтр толщиной 0.05 м и исходного пучков нейтронов. “Ступенька” на криевой рис. 1а соответствует скачку трансмиссии прошедшего пучка для нейтронов с длиной волны излучения, превышающей удвоенное наибольшее межплоскостное расстояние  $d_{100}$  для берилля (равное периоду кристаллической решетки 3.96 Å). Максимальная погрешность, зависящая от длины волны излучения, соответствует относительной ширине этой “ступеньки”, таким образом  $\Delta L/L$  составляет 1.5%. Отсечка на временной зависимости (рис. 1б) соответствует времени прохождения нейтрона с длиной волны  $\lambda$  расстояния порядка



**Рис. 1.** Коэффициент пропускания нейтронов через бериллиевый фильтр (а) и отношение временных зависимостей интенсивности прошедшего через бериллиевый фильтр и исходного пучков нейтронов (б).

$2d_{100}$  бериллия, что позволяет рассчитать длину времепролетной базы с точностью не хуже 1.5%.

Второе слагаемое уравнения (1)  $\tau/T_\lambda$  — это разрешение по времени пролета нейтронов. Длительность импульса  $\tau$ , сформированного в мишениной сборке, дополнительно корректируют скоростью вращения диска прерывателя и суммой ширины пучка и ширины щели диска прерывателя. В компактном источнике нейтронов DARIA (Dedicated for Academic Research and Industrial Application) импульсный поток протонов с энергией 13 МэВ, попадая на мишениную сборку, создает импульсный поток нейтронов с длительностью импульса  $\tau$  не менее 100 мкс. При прохождении через холодный замедлитель длительность импульса нейтронов увеличивается до 150 мкс. Максимальная частота нейтронных импульсов  $f_n$  задается частотой импульсов  $f_p$  протонного ускорителя и составляет 80 Гц. Оптимальную величину  $f_n$  определяют из уравнения (2) с учетом планируемой для использования в эксперименте ширины спектра нейтронов  $\delta\lambda$ :

$$FN = K/L\delta\lambda, \quad (2)$$

здесь  $K = 3958 \text{ \AA}\cdot\text{м}/\text{с}$ . При ограниченной сверху частоте нейтронных импульсов  $f_n = 80 \text{ Гц}$ , нужно находить баланс между выбираемыми значениями длины пролетной базы  $L$  и ширины спектра нейтронов  $\delta\lambda$ . Спектр каждого нейтронного импульса ограничен в диапазоне от 0.5 до 10 Å, обусловленным экспериментально приемлемым соотношением сигнал/шум на детекторе. Значит, длина пролетной базы  $L$  может быть не меньше 5 м для максимально возможной  $\delta\lambda \approx 9 \text{ \AA}$  и не больше 25 м для минимально возможной  $\delta\lambda \approx 2 \text{ \AA}$ . Большое значение  $L$ , с одной стороны, улучшает разрешения рефлектометра, согласно формуле (1). С другой стороны, это приводит к потере нейтронов из-за их рассеяния по пути следования. Из уравнения (2) также следует, что при неизменной времепролетной базе  $L$ , с увеличением ширины  $\delta\lambda$  выбираемого спектра нейтронов, будет уменьшаться частота следования нейтронных импульсов, что приводит к уменьшению светосилы установки. То есть следует выбирать такое значение  $\delta\lambda$ , чтобы частота следования нейтронных импульсов была наибольшей из возможных, но спектры от последовательных импульсов не накладывались друг на друга. Суммируя вышесказанное, можно заключить, что при заданной частоте протонного источника  $f_p = 80 \text{ Гц}$ , оптимальными для рефлектометра будут: длина пролетной базы  $L = 14 \text{ м}$ , экспериментальный диапазон по длине волн от 0 до 7 Å и две ширины спектра нейтро-

нов  $\delta\lambda = 6 \text{ и } 3 \text{ \AA}$ . Уменьшение  $\delta\lambda$  с 6 до 3 Å, позволит увеличить светосилу рефлектометра в два раза. При таких значениях  $\delta\lambda$  прерыватель должен задавать частоту нейтронного импульса  $f_n = 80 \text{ Гц}$  ( $\delta\lambda = 3 \text{ \AA}$ ) и  $f_n = 40 \text{ Гц}$  ( $\delta\lambda = 6 \text{ \AA}$ ), то есть во втором случае вырезать необходимый спектр нейтронов из каждого второго импульса (рис. 2).

При такой конфигурации рефлектометра увеличение светосилы происходит за счет ухудшения разрешения. Если уменьшить длину пролетной базы рефлектометра до  $L = 8 \text{ м}$  светосила увеличится при том же диапазоне излучения по длине волн от 0 до 7 Å и рабочей ширине спектра нейтронов  $\delta\lambda = 6 \text{ \AA}$ . Можно увеличить разрешение прибора от заданного путем уменьшения  $\delta\lambda$  с одновременным увеличением длины времепролетной базы (рис. 2). Таким образом, второе слагаемое в формуле (1) будет наихудшим при  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  и равно  $\tau/T_\lambda = 0.075$  при  $f_n = 80 \text{ Гц}$  или  $\tau/T_\lambda = 0.049$  при  $f_n = 40 \text{ Гц}$ . С увеличением  $\lambda$  разрешение по времени пролета будет улучшаться и при  $\lambda = 7 \text{ \AA}$  станет равным  $\tau/T_\lambda = 0.01$  при  $f_n = 80 \text{ Гц}$  или  $\tau/T_\lambda = 0.006$  при  $f_n = 40 \text{ Гц}$ .

Третье слагаемое уравнения (1)  $\Delta\theta/\theta$  — это разрешение по углу. Расходимость пучка  $\Delta\theta$  задают шириной коллимационных щелей и расстоянием между ними. Как правило, для времепролетной техники ширина щелей составляет 1 мм. Однако для малых углов скольжения  $\theta$ , не превышающих значения критического угла отражения  $\theta_{kp}$  (полного внутреннего отражения) для исследуемого материала, ширину

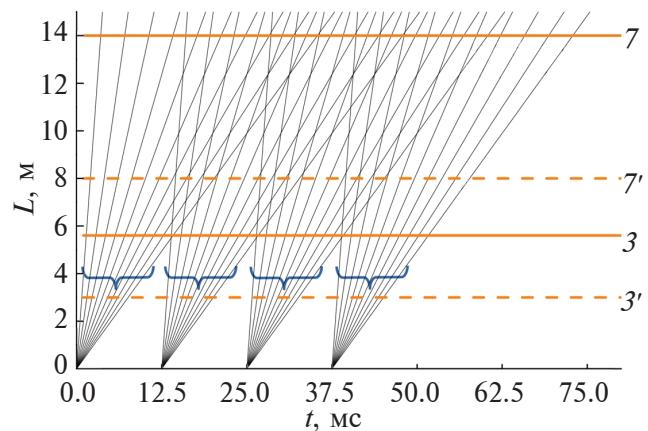


Рис. 2. Диаграмма время—расстояние для спектрального диапазона импульса нейтронов от 1 до 10 Å (выделено фигурной скобкой). Показано четыре импульсные последовательности. Горизонтальными линиями отмечены позиции прерывателя при  $L = 14$  (7) и 8 м (7') и детектора при  $L = 14$  (7) и 8 м (7'). Периодичность следования нейтронных импульсов соответствует  $T = 1/f_p$ .

щелей уменьшают до 0.5 или 0.3 мм при том же расстоянии между ними. Поэтому расходимость  $\Delta\theta$  при  $\theta < \theta_{kp}$ , как правило, не превышает  $0.1^\circ$ , а при  $\theta > \theta_{kp}$  не превышает  $0.033^\circ$ . За критический угол полного отражения в данном случае принимали значение для никеля  $\theta_{kp} = 0.097^\circ$  для конкретной длины волны в Å.

В зависимости от научной задачи, величину угла скольжения  $\theta$  можно менять от десятков минут до единиц градусов:  $\theta \approx 1.5\text{--}6.0$  мрад соответствует отражению нейтронов в области до критического угла отражения,  $\theta > 11.5$  мрад соответствует отражению нейтронов в области после критического угла. Таким образом,  $\Delta\theta/\theta \approx 0.12$  при  $\theta = 1.5$  мрад,  $\Delta\theta/\theta \approx 0.05$  при  $\theta = 4.5$  мрад,  $\Delta\theta/\theta$  не превышает 0.04 при  $\theta > 11.5$  мрад.

Из проведенной оценки значений слагаемых в уравнении (1) следует, что наименьший вклад в разрешение рефлектометра по переданному импульсу вносит первое слагаемое  $(\Delta L/L)^2 \approx 1.5 \times 10^{-4}$ ; второе слагаемое  $(\tau/T_\lambda)^2$  — разрешение по времени пролета — будет иметь наибольшее значение при  $\lambda = 1$  Å при  $f_n = 80$  Гц, равное  $5.5 \times 10^{-3}$ ; наибольший вклад — от третьего слагаемого  $(\Delta\theta/\theta)^2$  имеет значение  $1.9 \times 10^{-2}$  при минимальном угле скольжения 1.5 мрад. В табл. 1 представлены данные аналитических расчетов разрешения рефлектометра  $\Delta q/q$  по переданному

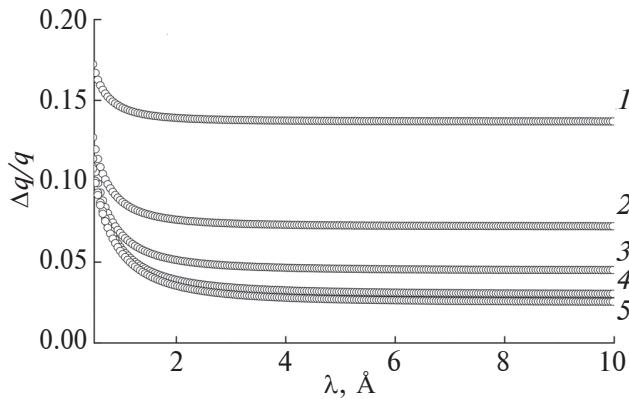
импульсу для разных значений длины волны нейтрана  $\lambda$  и угла скольжения  $\theta$ .

Зависимость относительного разрешения по переданному импульсу  $\Delta q/q$  от  $\lambda$  при разрешении по длине волны нейтрана, рассчитанном из соотношения  $\Delta\lambda = K\tau/L \approx 0.05$  Å представлена на рис. 3 для пяти значений угла скольжения. Величину  $\Delta\lambda$  также можно определить экспериментально по размытию отсечки при длине волны 3.96 Å в спектре нейтранного пучка, пропущенного через бериллиевый фильтр (рис. 1a). В этом случае  $\Delta\lambda \approx 0.1$  Å, что выше рассчитанного, потому что в эксперименте величину  $\Delta\lambda$  определяет не только погрешность определения длины времязаделной базы  $L$ , но и длительность импульса протонного ускорителя  $\tau_p$ , время замедления и диффузии нейтронов в замедлителе  $\tau_{mod}$ , время пролета нейтронов с длиной волны  $\lambda$  от замедлителя до детектора  $T_\lambda$  и временное разрешение детектора, определяемое его толщиной и ценой деления времени-цифрового преобразователя  $\Delta T$ .

Таким образом, анализ относительного разрешения рефлектометра по переданному импульсу показывает, что при моделировании рефлектометров методом Монте-Карло в программном пакете McStas  $\Delta q/q$  не будет превышать 5% при угле отражения больше, чем критический угол. Следует отметить, что для достижения такого раз-

**Таблица 1.** Данные аналитических расчетов разрешения рефлектометра по длине времязаделной базы  $\Delta L/L$ , по времени пролета нейтронов  $\tau/T_\lambda$ , по горизонтальной расходимости нейтранного пучка  $\Delta\theta/\theta$  и по переданному импульсу  $\Delta q/q; f_n$  — частота нейтранных импульсов

Расходимость		$L = 14$ м, $f_n = 40$ Гц	$L = 8$ м, $f_n = 80$ Гц
$(\Delta L/L)^2$		$1.5 \times 10^{-4}$	
$(\tau/T_\lambda)^2$	$\lambda = 1$ Å	$2.4 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-3}$
	$\lambda = 7$ Å	$3.65 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-4}$
$(\Delta\theta/\theta)^2$		$1.9 \times 10^{-2}$	
$\theta = 1.5$ мрад	$2.0 \times 10^{-3}$		
$\theta > 11.5$ мрад	$2.0 \times 10^{-3}$		
$\Delta q/q$	$\lambda = 1$ Å	$\theta = 1.5$ мрад	0.15
		$\theta = 4.5$ мрад	0.07
		$\theta > 11.5$ мрад	0.07
	$\lambda = 7$ Å	$\theta = 1.5$ мрад	0.14
		$\theta = 4.5$ мрад	0.047
		$\theta > 11.5$ мрад	0.047



**Рис. 3.** Зависимость относительного разрешения рефлектометра по переданному импульсу  $\Delta q/q$  от длины волны нейтронов для углов скольжения 1.5 (1); 4.5 (2); 11.5 (3); 17.5 (4); 21 мрад (5).

решения в реальном эксперименте, необходимо задавать соответствующие требования к техническим характеристикам всех элементов рефлектометра при его строительстве.

### МИШЕННАЯ СБОРКА

В компактном источнике нейтронов DARIA пучок протонов, ускоренный до энергии 13 МэВ, выбивает нейтроны из бериллиевой мишени. Мишень из бериллия имеет выход нейтронов примерно в три раза больший, чем у ванадия при энергии протонов 13 МэВ [8] и сравнимый с литиевой мишенью [9]. Однако, по сравнению с литием, бериллий характеризуется лучшими теплофизическими и теплопроводными свойствами и имеет достаточно высокую температуру плавления. Бериллий химически неактивен при контакте с водой вплоть до температур порядка 973 К и при взаимодействии с протонами с энергией, не превышающей 13 МэВ, в мишени не вырабатывается тритий, что повышает безопасность источника нейтронов (мишенней сборки) и упрощает процедуру его сертификации. В работах [10–13] проведены расчеты геометрии и оптимальных параметров материала мишени: выход нейтронов, тепловыделение и угловое распределение потока нейтронов в зависимости от толщины мишени. Расчеты показали, что наибольший выход нейтронов при энергии протонов 13 МэВ будет у круглой бериллиевой мишени диаметром 0.05 м и толщиной 0.0011 м при максимальном объемном энерговыделении порядка 13 МэВ/см<sup>3</sup>.

Непосредственно за мишенью устанавливают компактный тепловой предзамедлитель (вода при комнатной температуре объемом 60 см<sup>3</sup>) и компактный криогенный замедлитель (мезитилен, параводород, метан объемом 80 см<sup>3</sup> при

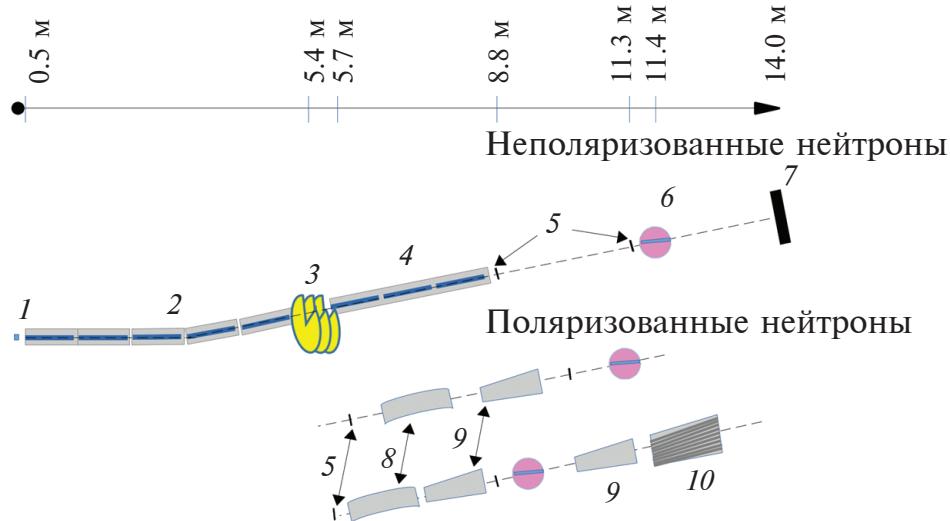
температуре 20–150 К) для получения тепловых нейтронов с длиной волны до 2.5 Å (т.е. с энергией  $E < 0.5$  эВ) и холодных нейтронов с  $\lambda$  больше 2.5 Å ( $E < 0.025$  эВ), соответственно [6, 9]. Мишень с замедлителями помещают в полый цилиндр отражателя из бериллия с толщиной стенок 0.2 м и сквозным конусообразным каналом с начальным диаметром 0.05 м перед мишенью для входа протонного пучка и конечным диаметром 0.1 м для вывода нейтронного пучка.

### НЕЙТРОННЫЙ РЕФЛЕКТОМЕТР ДЛЯ МИШЕНИ С ТЕПЛОВЫМ И КРИОГЕННЫМ ЗАМЕДЛИТЕЛЯМИ И ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ БАЗОЙ $L = 14$ М

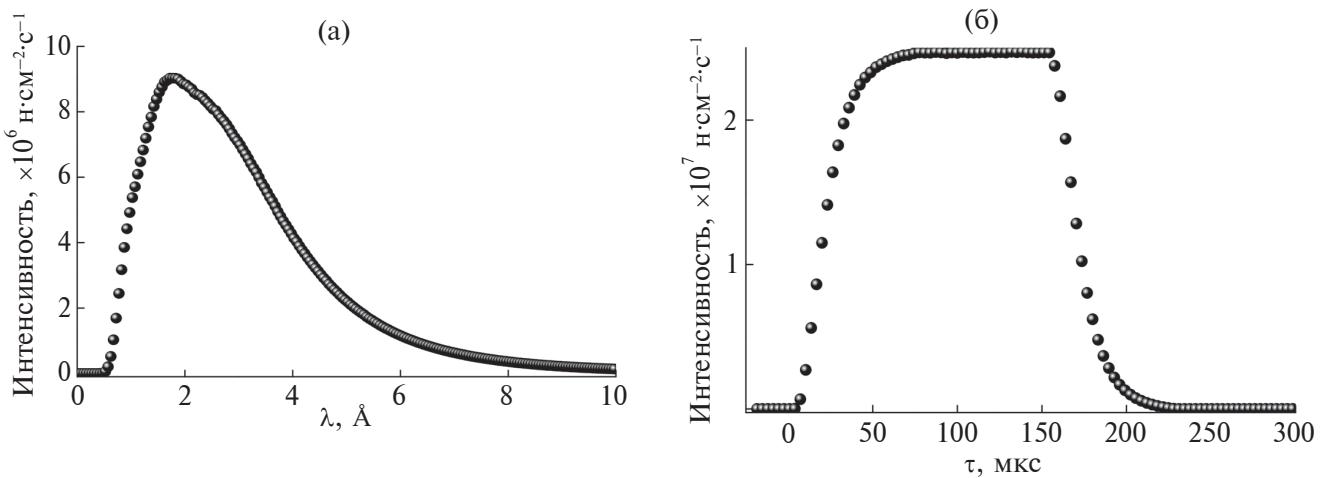
Схема нейтронного рефлектометра на мишени с тепловым и криогенным замедлителями, времяпролетной базой  $L = 14$  м для двух опций работы с поляризованными и неполяризованными нейтронами представлена на рис. 4.

С замедлителя мишенней сборки 1 площадью  $\pi \times 0.05^2$  м<sup>2</sup> вылетает нейтронный импульс длительностью  $\tau = 150$  мкс. Нейтронный импульс фокусируется внутри телесного угла, определяемого диаметром замедлителя в мишенней сборке 1 и входным окном изогнутого нейтроновода 2. Спектральная и временная зависимости интенсивности нейтронного импульса представлены на рис. 5.

Спектр источника нейтронов (рис. 5а) можно описать тремя функциями распределения Максвелла по длине волны в диапазоне  $\lambda = 0.5$ –10 Å с параметрами  $I_1 = 2.5606 \times 10^{11}$ ,  $T_1 = 111.69$  К,  $I_2 = 1.11 \times 10^{11}$ ,  $T_2 = 323.18$  К,  $I_3 = 2.6156 \times 10^{11}$ ,  $T_3 = 38.48$  К. Интенсивность на рис. 5а представляет собой дифференцированный по длине волны поток нейтронов в импульсе. Средний по времени поток нейтронов  $\Phi$  нормируют на коэффициент заполнения  $D$  — произведение длительности нейтронного импульса  $\tau$  и частоты  $f_p = 80$  Гц, заданной частотой следования протонных импульсов. Очевидно, что для достижения наибольшего потока нейтронов, попадающих на образец, нужно увеличивать коэффициент заполнения импульсного сигнала в источнике протонов, то есть увеличивать частоту следования протонных импульсов, например, до  $f_p = 100$  Гц и их длительность до  $\tau_p = 500$  мкс, что увеличит  $D$  до 0.05. В этом случае несколько ухудшится разрешение рефлектометра (второе слагаемое в уравнении (1)), что не критично, согласно результатам расчетов, представленных в табл. 1. И важно не нарушить условие рецикличности (перекрытия соседних импульсов). В представленной ниже



**Рис. 4.** Схема нейтронного рефлектометра для мишени с тепловым и криогенным замедлителями: 1 — источник нейтронов; 2 — изогнутый нейtronовод; 3 — трехдисковый прерыватель пучка; 4 — прямой нейtronовод; 5 — коллимационные щели; 6 — узел образца; 7 — двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор; 8 — поляризатор нейтронного пучка; 9 — радиочастотное адиабатическое устройство для переворота спина нейтрона; 10 — веерный многощелевой анализатор. Шкала сверху указывает расстояния от поверхности замедлителя до узлов рефлектометра.



**Рис. 5.** Спектральная (вверху) и временная (внизу) зависимости интенсивности нейтронного импульса, вышедшего с криогенного мезитиленового замедлителя диаметром 0.1 м. Усредненный по времени поток нейтронов составляет  $\Phi = 5.86 \times 10^8 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  в диапазоне длин волн от 0.5–10 Å.

модели рефлектометра коэффициент заполнения импульсного сигнала в источнике протонов составляет  $D = 0.012$ .

На расстоянии 0.5 м от поверхности замедлителя в канал берилиевого отражателя устанавливают изогнутый нейtronовод 2 (рис. 4) для ухода оптической линии рефлектометра с прямой видимости мишени из Be. Это значительно снижает фон на детекторе за счет отделения пучка тепловых и холодных нейтронов от быстрых нейтронов и  $\gamma$ -квантов, вылетающих из мишениной сборки компактного источника нейтронов DRIA. Рас-

стояние 0.5 м от замедлителя до входного окна нейtronовода выбрано с учетом наименьших потерь нейтронов и наименьшего теплового и радиационного разрушения отражающего покрытия нейtronовода.

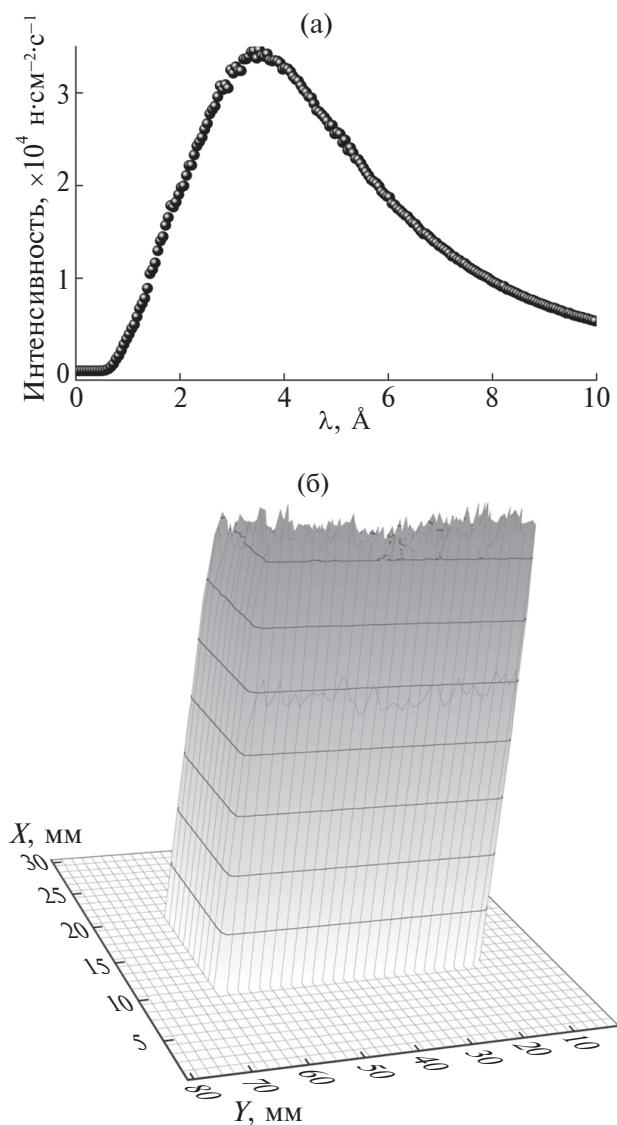
Изогнутый нейtronовод длиной 4.8 м состоит из 16 секций по 0.3 м, повернуты на угол  $\theta_{\text{guide}} = 0.024^\circ$  относительно друг друга вдоль оси пучка, что задает радиус кривизны нейtronовода  $R_n = 1152$  м. Нейtronовод с прямоугольным внутренним  $0.01 \times 0.05$  м (ширина  $\times$  высота) и внешним  $0.03 \times 0.07$  м сечениями собран из стекла

Bogofloat с низкой шероховатостью поверхности не более нескольких Å. На внутреннюю поверхность стекла методом магнетронного распыления напылены никель/титановые суперзеркала. Величина критического угла отражения  $\theta_c$  никель/титанового суперзеркала зависит от количества двойных слоев. Например, 62 двойных слоя Ni/Ti соответствуют критическому углу полного отражения в два раза большему ( $m = 2$ ), чем у природного никеля ( $\theta_{CNI}$ ). Здесь и далее использован параметр нейтронного суперзеркала  $m$ , равный отношению критического угла этого суперзеркала к критическому углу нейтронного зеркала с покрытием из природного никеля.

Спектральная зависимость интенсивности нейтронного импульса, прошедшего через изогнутый нейtronовод 2 представлена на рис. 6а. Средний поток нейтронов на выходе из нейtronовода с коэффициентом заполнения  $D = 0.012$  дополнительно нормирован на сечение окна нейtronовода  $5 \text{ см}^2$  и составляет  $\Phi = 3.3 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ . На рис. 6б представлен профиль нейтронного пучка на выходе из изогнутого нейtronовода 2. Видно, что поток нейтронов равномерно распределен по всему сечению пучка  $0.01 \times 0.05 \text{ м}$ .

По мере движения к детектору 7, отстоящему от замедлителя на расстоянии  $L$  нейтронный импульс “размывается” в пространстве вдоль оси пучка (пунктирная линия на рис. 4) – нейтроны с меньшей длинной волны опережают нейтроны с большей длиной волны (рис. 2). На расстоянии  $0.1 \text{ м}$  от выхода из нейtronовода 2 устанавливают трехдисковый прерыватель нейтронных импульсов 3 (рис. 4). Первый диск на пути нейтронного импульса фильтрует спектр нейтронов до заданного в эксперименте диапазона длин волн и имеет две симметрично расположенные щели высотой  $0.1 \text{ м}$  с угловой шириной, соответствующей пропусканию спектральной ширины нейтронов  $\delta\lambda = 6 \text{ Å}$ . Второй и третий диски задают более четкие границы импульсов и не допускают перекрытия импульсов на детекторе. Третий диск имеет опцию ввода и вывода щели в ось нейтронного пучка с помощью линейного вертикального перемещения. Все диски диаметром  $0.5 \text{ м}$  врашаются с частотой  $f_{\text{пр}} = 40 \text{ Гц}$  (2400 об./мин), в два раза меньшей, чем частота следования нейтронных импульсов, заданная на источнике. Поверхность дисков покрыта кадмием для поглощения нейтронов с длиной волны не удовлетворяющей заданной спектральной ширине в эксперименте.

При работе только первого диска (второй диск установлен в положение щели “открыто”, диск не вращается, пучок проходит через щель; третий диск выведен из пучка нейтронов) реализуется



**Рис. 6.** Вверху — спектральная зависимость импульса нейтронов, прошедших через изогнутый нейtronовод длиной  $4.8 \text{ м}$ , радиусом кривизны  $R_n = 1152 \text{ м}$  и внутренним сечением  $0.01 \times 0.05 \text{ м}$ . Усредненный по времени поток нейтронов составляет  $\Phi = 3.3 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  в диапазоне длин волн от  $0.5\text{--}10 \text{ Å}$ . Внизу — профиль нейтронного пучка на выходе из изогнутого нейtronовода.

схема с прохождением через прерыватель всех импульсов, задаваемых на источнике протонов с частотой  $80 \text{ Гц}$  и спектральной шириной нейтронов  $\delta\lambda = 6 \text{ Å}$ . Изменение фазы вращения первого диска позволяет смещать диапазон длин волн от более коротких к более длинным. Из рис. 2 видно, что время пролета базы  $L$  в этом случае не может быть длиннее восьми метров. Такая геометрия рефлектометра позволяет решать задачи, не требующие работы с поляризованным пучком нейтронов, например, определение ядерного про-

филя в немагнитных пленочных многослойных материалах.

Второй диск вращается в противоположном направлении относительно первого и имеет одну щель высотой 0.1 м с угловой шириной, соответствующей пропусканию спектральной ширины  $\delta\lambda = 6 \text{ \AA}$ . Щель второго диска синхронизована с одной из щелей первого диска. При одновременной работе первого и второго дисков реализуется схема с прохождением через прерыватель каждого второго импульса от источника протонов, что позволяет получить максимально возможную при  $L = 14 \text{ м}$  спектральную ширину нейтронов  $\delta\lambda = 6 \text{ \AA}$  и выполнять исследования с разрешением по переданному импульсу  $\Delta q/q < 0.05$  и хорошей статистикой, включая исследования с поляризованными нейтронами для магнитных образцов.

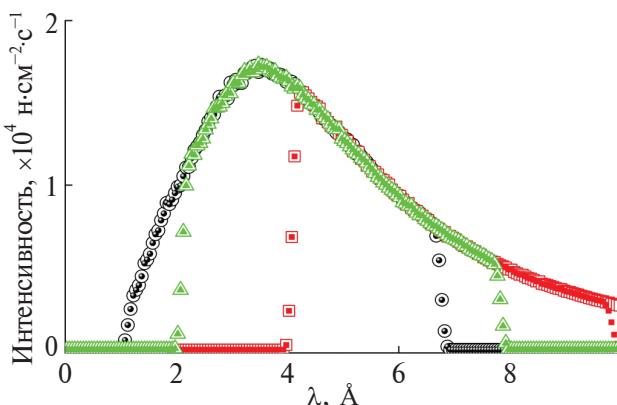
Спектральная зависимость интенсивности нейтронного пучка и потока нейтронов на выходе с первого и второго дисков прерывателя показана на рис. 7. Величина потока нейтронов  $\Phi$  на выходе из прерывателя в полтора раза больше для  $\delta\lambda$  в области наименьших длин волн (рис. 7).

Третий диск в прерывателе вращается в противоположном направлении относительно первого и, как и первый, имеет две симметрично расположенные щели, но их угловая ширина  $\delta\lambda = 3 \text{ \AA}$ , т.е. в два раза уже угловой ширины щелей первого

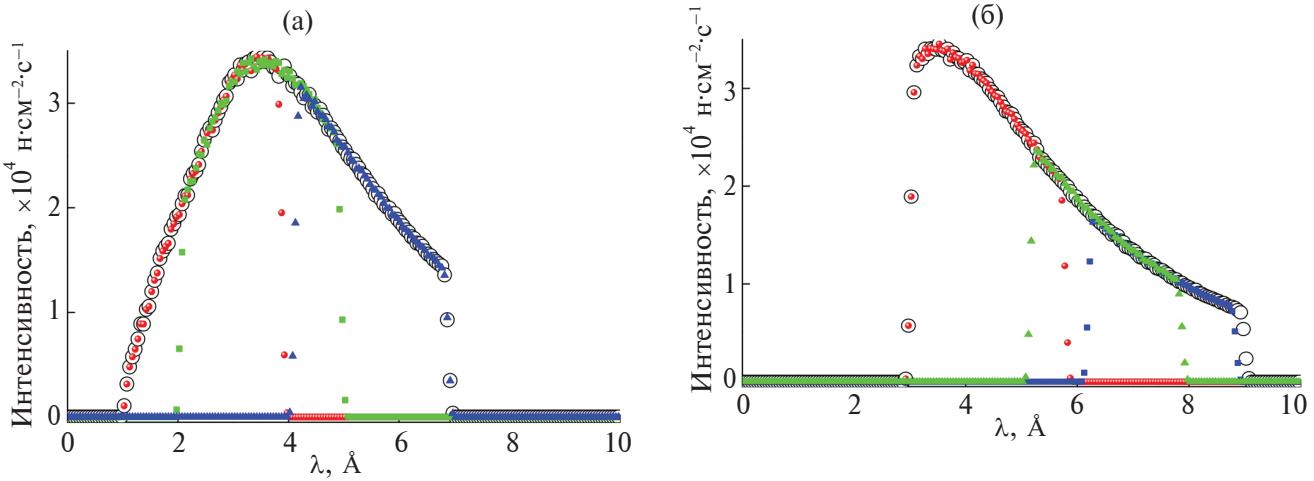
диска. Позиции щелей третьего и первого дисков по пути нейтронного импульса синхронизованы. При одновременной работе первого и третьего дисков (второй диск установлен в положение щели “открыто”) через прерыватель проходят все нейтронные импульсы от замедлителя со спектральной шириной нейтронов  $\delta\lambda = 3 \text{ \AA}$ . Возможность регулирования фазы третьего диска позволяет вырезать  $\delta\lambda = 3 \text{ \AA}$  в диапазоне длин волн нейтронов  $\delta\lambda = 6 \text{ \AA}$ , заданном на первом диске (рис. 8). Первый диск вырезает из пучка нейтронов спектральную полосу  $1-7 \text{ \AA}$  (пустые символы, рис. 8а), третий диск в пределах спектральной полосы, заданной первым диском, вырезает полосы  $\delta\lambda = 3 \text{ \AA}$  с  $\lambda$  от 1 до  $4 \text{ \AA}$  (сплошные круги, рис. 8а), от  $2 \text{ \AA}$  до  $5 \text{ \AA}$  (квадраты, рис. 8а), от  $4 \text{ \AA}$  до  $7 \text{ \AA}$  (треугольники, рис. 8а), с потоками нейтронов, прошедших через прерыватель  $\Phi = 1.34 \times 10^6$ ,  $1.74 \times 10^6$  и  $1.24 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  соответственно. Аналогичное построение на рис. 8б, где первый диск вырезает из пучка нейтронов спектральную полосу  $3-9 \text{ \AA}$  (пустые символы). Потоки нейтронов, прошедших через прерыватель, составляют, соответственно,  $\Phi = 1.60 \times 10^6$ ,  $8.84 \times 10^5$  и  $6.20 \times 10^5 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  для  $\lambda$  от 3 до  $6 \text{ \AA}$  (сплошные круги, рис. 8б), от  $5$  до  $8 \text{ \AA}$  (квадраты, рис. 8б) и от  $6$  до  $9 \text{ \AA}$  (треугольники, рис. 8б). Работа первого и третьего дисков позволяет в два раза увеличить поток нейтронов на выходе из прерывателя по сравнению с режимом одновременной работы первого и второго дисков благодаря использованию всех нейтронных импульсов, идущих от мишени, но с соответствующим сокращением измеряемого диапазона по переданным импульсам ( $q = 4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$ ).

За прерывателем 3 следует прямой нейтроновод 4 (рис. 4) с внутренним прямоугольным сечением  $0.01 \times 0.05 \text{ м}$  и длинной 3 м, состоящий из 10 секций по 0.3 м с покрытием из никель/титанового суперзеркала ( $m = 2$ ). Для улучшения коллимации пучка нейтронов на образце и уменьшения фона на детекторе можно установить нейтроновод с меньшим внутренним сечением  $0.005 \times 0.05 \text{ м}$ , что приводит к увеличению потока нейтронов на выходе из прямого нейтроновода на 10% (рис. 9). Дальнейшие расчеты проводили именно для нейтроновода с сечением  $0.005 \times 0.05 \text{ м}$ .

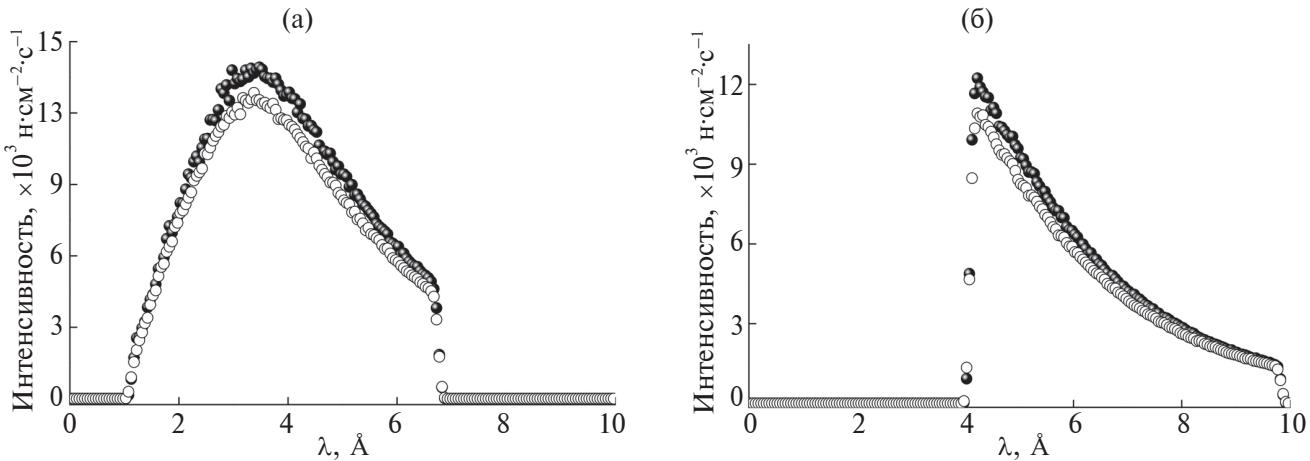
Результат оптимизации нейтронного потока в изогнутом и прямом нейтроноводах по параметру покрытия  $m$  приведен на рис. 10. Из рис. 10 видно, что с увеличением  $m$  от 1 до 5 дает заметный выигрыш в нейтронном потоке для изогнутого нейтроновода, но выигрыш оказывается не столь значительным для второго (прямого) нейтроновода (рис. 9а) и практически нивелируется (рис. 9б) после прохождения нейтронного пучка



**Рис. 7.** Спектральная зависимость интенсивности нейтронного пучка, прошедшего через первый и второй диски прерывателя при трех диапазонах длин волн  $\delta\lambda$ . Пустой кружок — прерыватель 1:  $\delta\lambda = 1 \text{ \AA} - 7 \text{ \AA} = 6 \text{ \AA}$ , заполненный кружок — прерыватель 2:  $\delta\lambda = 1 \text{ \AA} - 7 \text{ \AA} = 6 \text{ \AA}$ , усредненный по времени поток нейтронов составляет  $\Phi = 1.35 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ . Пустой квадрат — прерыватель 1:  $\delta\lambda = 4 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA} = 6 \text{ \AA}$ , заполненный квадрат — прерыватель 2:  $\delta\lambda = 4 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA} = 6 \text{ \AA}$ ,  $\Phi = 9.0 \times 10^5 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ . Пустой треугольник — прерыватель 1:  $\delta\lambda = 2 \text{ \AA} - 8 \text{ \AA} = 6 \text{ \AA}$ , заполненный треугольник — прерыватель 2:  $\delta\lambda = 2 \text{ \AA} - 8 \text{ \AA} = 6 \text{ \AA}$ ,  $\Phi = 1.35 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ .



**Рис. 8.** Спектральные зависимости интенсивности нейтронного пучка, прошедшего через первый (пустые символы) и третий (сплошные символы) диски прерывателя для диапазонов длин волн  $\delta\lambda$ , заданных первым диском прерывателя, от 1 до 7 Å (а) и от 3 до 9 Å (б). Третий диск вырезает спектральную ширину нейтронов  $\delta\lambda = 3\text{\AA}$ . (а) — пустой кружок — прерыватель 1:  $\delta\lambda = 1\text{\AA} — 7\text{\AA} = 6\text{\AA}$ , заполненный кружок — прерыватель 3:  $\delta\lambda = 1\text{\AA} — 4\text{\AA} = 3\text{\AA}$ , усредненный по времени поток нейтронов составляет  $\Phi = 1.34 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ; заполненный квадрат — прерыватель 3:  $\delta\lambda = 2\text{\AA} — 5\text{\AA} = 3\text{\AA}$ ,  $\Phi = 1.74 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ; заполненный треугольник — прерыватель 3:  $\delta\lambda = 4\text{\AA} — 7\text{\AA} = 3\text{\AA}$ ,  $\Phi = 1.24 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ . (б) — пустой кружок — прерыватель 1:  $\delta\lambda = 3\text{\AA} — 9\text{\AA} = 6\text{\AA}$ , заполненный кружок — прерыватель 3:  $\delta\lambda = 3\text{\AA} — 6\text{\AA} = 6\text{\AA}$ ,  $\Phi = 1.6 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ; заполненный квадрат — прерыватель 3:  $\delta\lambda = 5\text{\AA} — 8\text{\AA} = 3\text{\AA}$ ,  $\Phi = 8.84 \times 10^5 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ; заполненный треугольник — прерыватель 3:  $\delta\lambda = 6\text{\AA} — 9\text{\AA} = 3\text{\AA}$ ,  $\Phi = 6.2 \times 10^5 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ .



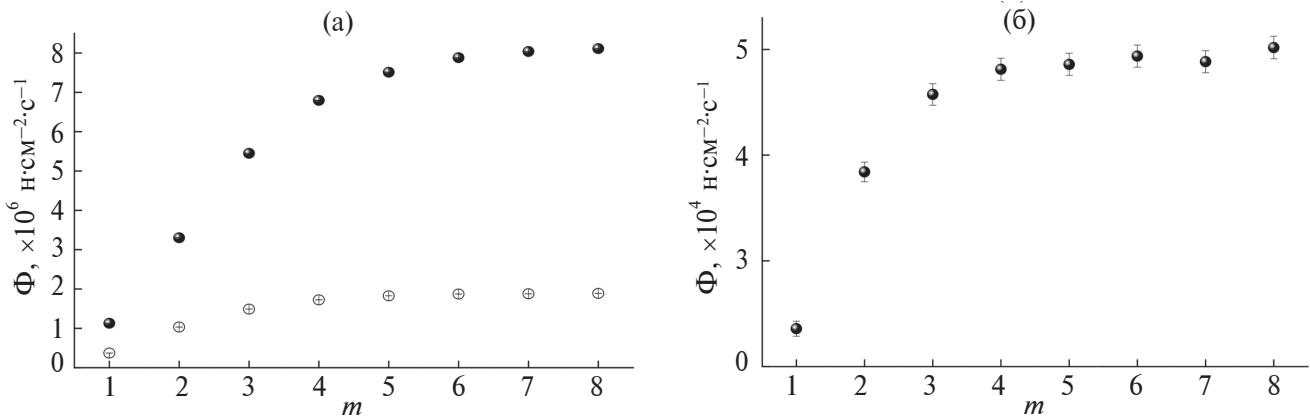
**Рис. 9.** Спектральные зависимости интенсивности нейтронного пучка на выходе из прямого нейтроновода для диапазона  $\lambda$  от 1 до 7 Å (а) при сечении нейтроновода  $0.01 \times 0.05 \text{ м}$  — (пустые символы),  $\Phi = 9.45 \times 10^5 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  и  $0.005 \times 0.05 \text{ м}$  (сплошные символы),  $\Phi = 1.06 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ . Для диапазона  $\lambda$  от 4 до 10 Å (б) при сечении нейтроновода  $0.01 \times 0.05 \text{ м}$  — (пустые символы),  $\Phi = 5.5 \times 10^5 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  и  $0.005 \times 0.05 \text{ м}$  (сплошные символы),  $\Phi = 6.06 \times 10^5 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ .

через коллимирующую систему щелей 5 (рис. 4). После коллимационных щелей увеличение потока нейтронов до 40% происходит при изменении  $m$  от 1 до 2, до 20% — при изменении  $m$  от 2 до 3 и лишь на 4% — при изменении  $m$  от 3 и далее. Для расчета оптимальных параметров рефлектометра был выбран параметр покрытия нейтроновода  $m = 2$ , исходя из утилитарных представлений о двукратном увеличении стоимости одного погонного метра нейтроновода с покрытием  $m = 2$

(~20000 евро), по сравнению с покрытием  $m = 3$  (~38000 евро) [14, 15].

В табл. 2 приведены значения потока нейтронов на выходе из прямого нейтроновода 4 с внутренним сечением  $0.005 \times 0.05 \text{ м}$ , полученные при разных схемах включения прерывателя пучка 3 (рис. 4).

Для измерений магнитных характеристик пленок используют поляризованный пучок ней-



**Рис. 10.** Зависимость величины потока нейтронов на выходе из нейtronовода (а): изогнутого, с сечением  $0.01 \times 0.05$  м (сплошные символы); прямого, с сечением  $0.005 \times 0.05$  м (пустые символы); и после коллимационных щелей размером  $0.001 \times 0.05$  м (б) от параметра нейtronоводных суперзеркал  $m$ .

**Таблица 2.** Значения потока нейтронов на выходе из прямого нейtronовода и на образце, полученные для разных схем включения прерывателя пучка

Спектральная полоса $\delta\lambda, \text{\AA}$	Поток нейтронов на выходе из прямого нейtronовода, $\times 10^6 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$	Поток нейтронов на образце, $\times 10^4 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$
$f_n = 40 \text{ Гц}$		
1–7	$1.0300 \pm 0.0018$	$3.91 \pm 0.09$
2–8	$1.0100 \pm 0.0017$	$3.21 \pm 0.08$
3–9	$0.7600 \pm 0.0013$	$2.26 \pm 0.06$
4–10	$0.6100 \pm 0.0008$	$1.27 \pm 0.03$
$f_n = 80 \text{ Гц}$		
1–4	$1.0500 \pm 0.0032$	$5.66 \pm 0.18$
2–5	$1.3100 \pm 0.0032$	$5.30 \pm 0.16$
3–6	$1.1300 \pm 0.0025$	$3.52 \pm 0.11$
4–7	$0.7900 \pm 0.0015$	$2.02 \pm 0.06$
5–8	$0.5000 \pm 0.0009$	$1.06 \pm 0.03$
6–9	$0.3100 \pm 0.0005$	$1.05 \pm 0.02$

тров. В схеме рефлектометра (рис. 4) в этом случае на месте нейtronовода 4 устанавливают поляризатор нейtronного пучка 8, состоящий из двух нейtronных поляризующих суперзеркал из FeCoV/TiZr ( $m = 2$ ) с поглощающим слоем TiZrGd между подложкой и покрытием [16] и радиочастотное адиабатическое устройство для переворота спина нейтрана (“флиппер”) 9 [17]. Первую из коллимационных щелей 5 передвигают в положение перед поляризатором. От поляризатора до узла образца предусмотрена си-

стема ведущего магнитного поля. В узле образца 6 устанавливают магнит.

В случае использования поляризационного анализа нейtronного пучка, прошедшего через образец, в схеме рефлектометра (рис. 4) на месте нейtronовода 4 последовательно устанавливают первую коллимационную щель 5, поляризатор нейtronного пучка 8, радиочастотное адиабатическое устройство для переворота спина нейтрана 9 и вторую коллимационную щель. После образца располагают адиабатическое устройство для

переворота спина нейтрона 9 и веерный многощелевой анализатор 10 на суперзеркалах [18]. От поляризатора до узла образца предусмотрена система ведущего магнитного поля. В узле образца 6 устанавливают магнит.

Коллимирующие диафрагмы 5 формируют угловую расходимость нейтронного импульса  $\Delta\theta$ , падающего на образец (рис. 4). Для малых углов скольжения  $\theta$ , не превышающих значения критического угла отражения  $\theta_{kp}$  для исследуемого материала, ширина щелей составляет 0.5 мм при расстоянии между щелями 2.5 м. Для  $\theta > \theta_{kp}$  ширина щелей составляет 1 мм при таком же расстоянии между щелями. В такой геометрии расходимость нейтронного пучка на образце не превышает  $\Delta\theta < 0.033^\circ$  (рис. 11).

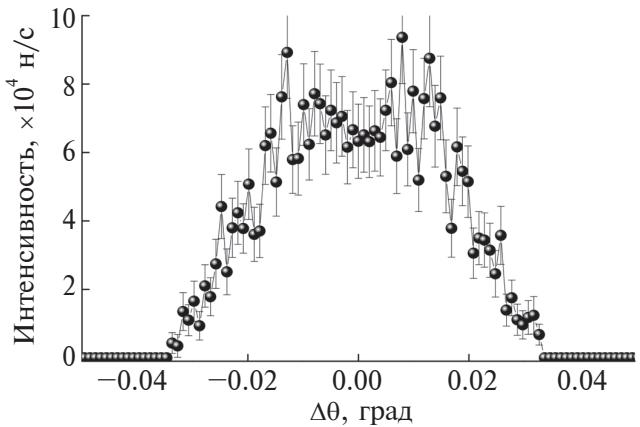
Спектральные зависимости интенсивности нейтронного импульса, падающего на образец, в диапазонах по  $\lambda$ : от 1 до 7 Å (сплошные круги), от 1 до 4 Å (пустые круги) и от 4 до 7 Å (пустые треугольники) представлены на рис. 12.

Значения потока нейтронов, падающего на образец, полученные для разных схем включения прерывателя пучка приведены в табл. 2. Из рис. 12 и табл. 2 следует, что при одновременной работе первого и третьего дисков прерывателей на образец падает нейтронный поток в два раза больший, чем при одновременной работе первого и второго дисков. Это улучшает статистику проводимых экспериментов, но измеряемый диапазон по переданным импульсам сокращается в два раза.

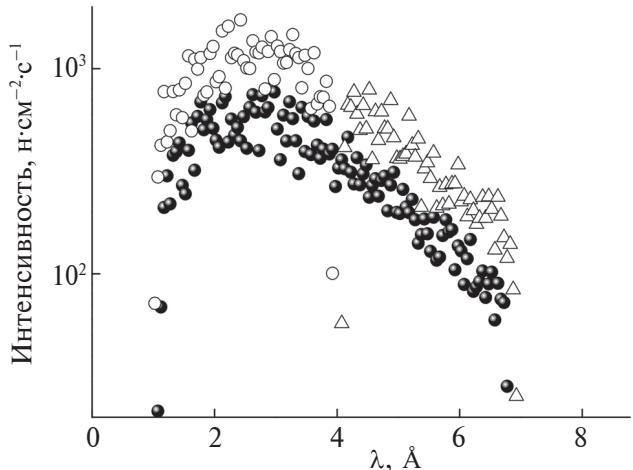
Узел образца 6, как правило, состоит из программно-управляемого юстировочного столика, на который можно устанавливать электромагнит и/или криостат. Электромагнит создает в плоскости образца однородное вертикальное магнитное поле с напряженностью  $H$ . В качестве детектора 7 (рис. 4) используют двухкоординатный газовый позиционно-чувствительный детектор (ПЧД) [19]. Временной анализатор на детекторе 7 считывает зарегистрированные нейтроны внутри временных каналов с заданной длительностью  $\tau_{ch}$ . Если синхронизировать старт нейтронного импульса от замедлителя с моментом запуска временного анализатора, можно получить распределение зарегистрированных нейтронов по времени их попадания в соответствующий канал временного анализатора  $t$ , и, следовательно, получить спектральное распределение интенсивности отраженного нейтронного пучка по длинам волн, пересчитав по формуле:

$$\lambda = ht/m_n L, \quad (3)$$

где  $m_n$  — масса нейтрона;  $h$  — постоянная Планка.



**Рис. 11.** Горизонтальная расходимость пучка нейтронов на образце в нейтронном рефлектометре для мишени с тепловым и криогенным замедлителями и времяпролетной базой  $L = 14$  м.



**Рис. 12.** Спектральные зависимости импульса нейтронов, падающих на образец, для различных конфигураций дисков прерыватели и диапазонов по  $\lambda$ . Сплошные круги — диск 1 + диск 2,  $\delta\lambda = 6$  Å ( $\lambda$  от 1 до 7 Å), усредненный по времени поток нейтронов составляет  $\Phi = 3.91 \times 10^4 \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; пустые круги — диск 1 + диск 3,  $\delta\lambda = 3$  Å ( $\lambda$  от 1 до 4 Å),  $\Phi = 5.66 \times 10^4 \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; пустые треугольники — диск 1 + диск 3,  $\delta\lambda = 3$  Å ( $\lambda$  от 4 до 7 Å),  $\Phi = 2.02 \times 10^4 \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

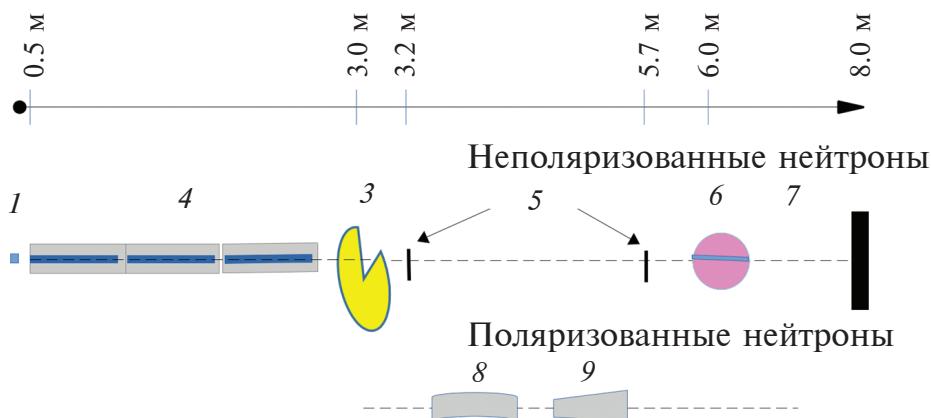
## НЕЙТРОННЫЙ РЕФЛЕКТОМЕТР ДЛЯ МИШЕНИ С ТЕПЛОВЫМ ЗАМЕДЛИТЕЛЕМ И КОРОТКОЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ БАЗОЙ $L = 8$ М

Схема нейтронного рефлектометра на мишени с тепловым замедлителем и короткой времяпролетной базой  $L = 8$  м при двух режимах работы с поляризованными и неполяризованными нейтронами представлена на рис. 13. Чем меньше времяпролетная база, тем меньше потери нейтронов в пучке

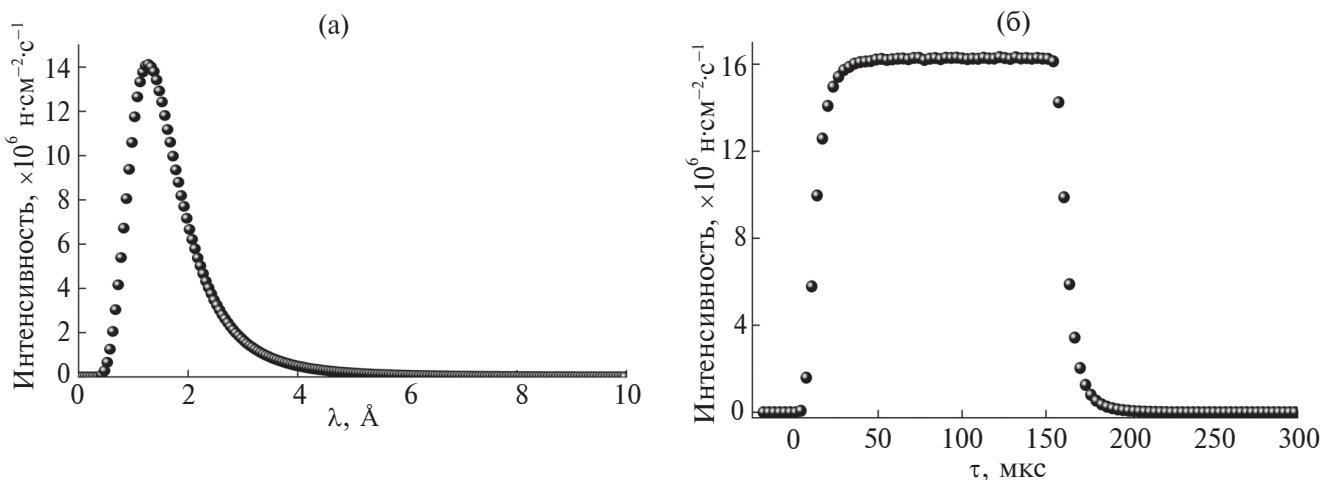
при их доставке до образца. Однако, как следует из уравнения (1), с уменьшением  $L$  два первых слагаемых могут вносить заметный вклад в относительное разрешение рефлектометра по переданному импульсу  $\Delta q/q$ . Наши расчеты показали (табл. 1, рис. 3), что для  $L \geq 8$  м, при угле скольжения нейтронного импульса  $\theta > 4.5$  мрад и  $\lambda$  больше 1 Å наихудшее разрешение не превышает  $\Delta q/q \leq 0.09$  и достаточно быстро уменьшается до 0.05 при увеличении  $\lambda$  нейтрона. Как видно из рис. 2, при частоте следования протонных импульсов  $f_p = 80$  Гц максимально возможная экспериментальная спектральная ширина на расстоянии 8 м от поверхности замедлителя составляет  $\delta\lambda = 6$  Å (при  $\lambda$  от 1 до 7 Å). Нейтроны одного импульса с  $\lambda > 7$  Å на детекторе перекрываются с коротковолновыми нейтронами последующего импульса.

В мишенней сборке 1 (рис. 13) нейтроны термализуются только в тепловом замедлителе. Площадь замедлителя составляет  $\pi \times 0.05^2$  м<sup>2</sup>. Начальное направление нейтронного импульса длительностью  $\tau = 150$  мкс задано каналом вывода пучка и отклоняется от траектории протонного пучка, бомбардирующего мишень из Be, на угол не менее 10°, чтобы поток быстрых нейтронов и  $\gamma$ -излучения не попадали в окно прямого нейтроновода 3 (рис. 13) и далее на детектор 7. Нейтронный импульс фокусируется внутри телесного угла, определяемого диаметром мишени с замедлителем и входным окном нейтроновода.

Спектральная и временная зависимости интенсивности нейтронного импульса представлены на рис. 14. В отличие от нейтронного импуль-



**Рис. 13.** Схема нейтронного рефлектометра для мишени с тепловым замедлителем: 1 – источник нейтронов; 3 – однодисковый прерыватель пучка; 4 – прямой нейтроновод; 5 – коллимационные щели; 6 – узел образца; 7 – двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор; 8 – поляризатор нейтронного пучка; 9 – радиочастотное адиабатическое устройство для переворота спина нейтрона. Шкала сверху указывает расстояния от поверхности замедлителя до узлов рефлектометра.



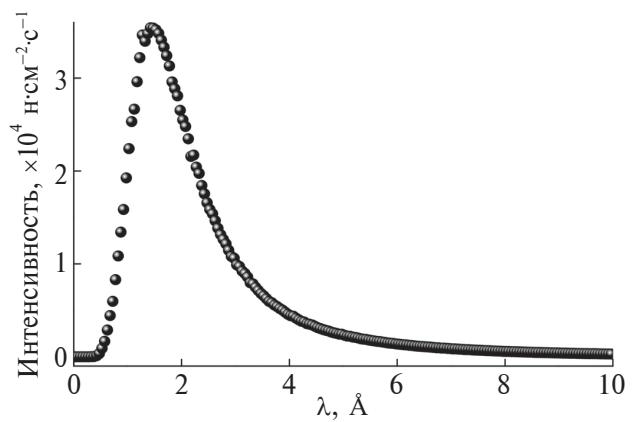
**Рис. 14.** Спектральная (вверху) и временная (внизу) зависимости импульса нейтронов, вышедших из теплового (водного) предзамедлителя диаметром 0.1 м. Усредненный по времени поток нейтронов составляет  $\Phi = 3.86 \times 10^8$  н·см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup> в диапазоне длин волн от 0.5–10 Å.

са, прошедшего через криогенный замедлитель (рис. 5), спектр тепловых нейтронов в 1.5 раза более интенсивный и быстро спадает при увеличении длины волны нейтронов. Спектр источника тепловых нейтронов можно описать тремя функциями распределения Максвелла по длине волны  $\lambda = 0.5\text{--}10 \text{ \AA}$  с параметрами  $I_1 = 9.8683 \times 10^{10}$ ,  $T_1 = 371.41 \text{ K}$ ,  $I_2 = 2.4007 \times 10^{10}$ ,  $T_2 = 617.64 \text{ K}$ ,  $I_3 = 2.868 \times 10^{11}$ ,  $T_3 = 200.73 \text{ K}$ . Суммарный поток нейтронов  $\Phi$  нормирован на коэффициент заполнения импульсного сигнала  $D = 0.012$  и равен  $\Phi = 3.86 \times 10^8 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ , что в 1.5 раза меньше потока нейтронов, прошедших еще и через криогенный замедлитель (рис. 5).

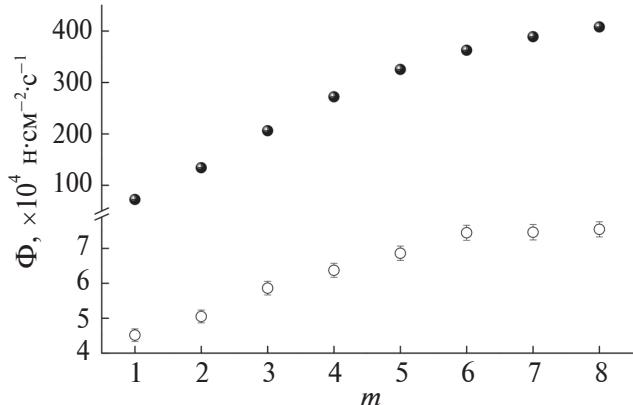
В канал берилиевого отражателя мишениной сборки 1 на расстоянии 0.5 м от поверхности теплового предзамедлителя устанавливают прямой нейtronовод 4 (рис. 13) длиной 2.4 м. Нейtronовод собран из 8 секций по 0.3 м с прямоугольным внутренним сечением  $0.01 \times 0.05 \text{ м}$  (ширина  $\times$  высота). На внутренней поверхности напылены никель-титановые суперзеркала с  $m = 2$ . Спектральная зависимость интенсивности нейтронного импульса, прошедшего через нейtronовод, представлена на рис. 15. Поток нейтронов ( $\Phi$ ) на выходе из нейtronовода с коэффициентом заполнения  $D = 0.012$  дополнительно нормирован на сечение окна нейtronовода 5 см и составляет  $\Phi = 1.34 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Анализ зависимости потока нейтронов, дошедших до образца (прошедших коллимационные щели), от параметра зеркального напыления прямого нейtronовода  $m$  продемонстрировал прирост  $\Phi$  в среднем на 10% с увеличением  $m$  на единицу (рис. 16). Поэтому, в отличие от рассмотренного выше рефлектометра, в котором использованы спектром излучения холодных нейтронов и длинная времяпролетная база, в рефлектометрах, в котором применяют излучение тепловых нейтронов, следует выбирать суперзеркальное покрытие нейtronоводов с наибольшим параметром  $m$  из возможных, то есть с наибольшим числом двойных слоев Ni/Ti. Необходимо учитывать, что во время производства суперзеркального покрытия при длительном распылении мишени возникает отклонение коэффициента распыления мишени от ее номинального значения, что приводит к значительным отклонениям толщины слоев от последовательности, рассчитанной Хейтером и Муком [20], и, как следствие, к падению отражательной способности суперзеркал, примерно на 10% при больших значениях  $m$  [21].

Однодисковый прерыватель нейтронных импульсов 3 (рис. 13) устанавливают на расстоянии 0.1 м после прямого нейtronовода 4 для



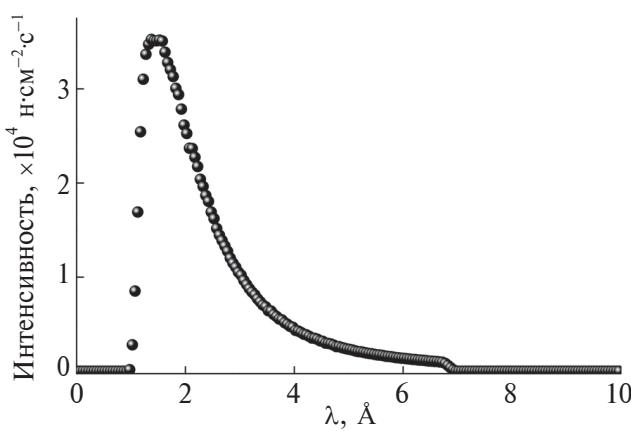
**Рис. 15.** Спектральная зависимость импульса нейтронов, прошедших через прямой нейtronовод длиной 2.4 м с внутренним сечением  $0.01 \times 0.05 \text{ м}$ . Усредненный по времени поток нейтронов составляет  $\Phi = 1.34 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  в диапазоне длин волн от  $0.5\text{--}10 \text{ \AA}$ .



**Рис. 16.** Зависимость величины потока нейтронов на выходе из прямого нейtronовода сечением  $0.01 \times 0.05 \text{ м}$  (сплошные символы) и после коллимационных щелей размером  $0.001 \times 0.05 \text{ м}$  (пустые символы) от параметра нейtronоводных суперзеркал  $m$ .

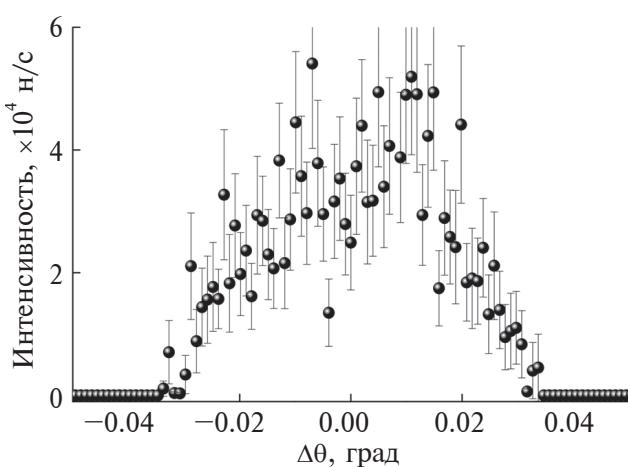
фильтрации спектра нейтронов в диапазоне  $\lambda$  от 1 до 7  $\text{\AA}$  (до спектральной ширины  $\delta\lambda = 6 \text{ \AA}$ ). Диск диаметром 0.5 м покрыт кадмием для поглощения нейтронов с длиной волны, не удовлетворяющей заданной спектральной ширине, имеет две симметрично расположенные щели высотой 0.1 м с угловой шириной, соответствующей пропусканию  $\delta\lambda$ . Диск вращается с частотой  $f_{\text{пр}} = 40 \text{ Гц}$  (2400 об/мин). Поток нейтронов с  $\lambda$  от 1 до 7  $\text{\AA}$ , прошедших через такой однодисковый прерыватель, равен  $\Phi = 1.17 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  (рис. 17).

Коллимирующие диафрагмы 5, установленные сразу после прерывателя на расстоянии 2.5 м друг от друга имеют ширину 0.5 мм для углов скольже-

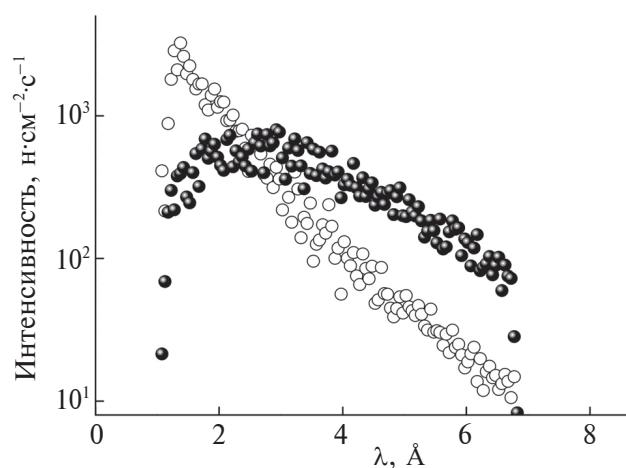


**Рис. 17.** Спектральная зависимость интенсивности нейтронного пучка, прошедшего через однодисковый прерыватель. Усредненный по времени поток нейтронов составляет  $\Phi = 1.17 \times 10^6 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  в диапазоне длин волн от 0.5–10 Å.

ния  $\theta < \theta_{kp}$  и 1 мм для  $\theta > \theta_{kp}$ . Угловая расходимость нейтронного импульса  $\Delta\theta$ , падающего на образец, не превышает  $\Delta\theta < 0.033^\circ$  (рис. 18). Спектральная зависимость интенсивности нейтронного импульса, падающего на образец, представлена на рис. 19. Значение потока нейтронов на образце, полученного для рефлектометра с тепловым предзамедлителем и  $L = 8$  м оказывается на 30% выше, чем для рефлектометра с криогенным замедлителем и  $L = 14$  м (рис. 19), хотя изначально, поток нейтронов после криогенного замедлителя был выше в 1.5 раза (рис. 5), чем поток нейтронов после теплового предзамедлителя (рис. 14).



**Рис. 18.** Горизонтальная расходимость пучка нейтронов на образце в нейтронном рефлектометре на мишени с тепловым замедлителем и времязпролетной базой  $L = 8$  м.



**Рис. 19.** Сравнение спектральных зависимостей импульса нейтронов ( $\delta\lambda = 6$  Å), падающих на образец, для рефлектометров с криогенным замедлителем и  $L = 14$  м (сплошные символы),  $\Phi = 3.91 \times 10^4 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ; с тепловым предзамедлителем и  $L = 8$  м (пустые символы),  $\Phi = 5.13 \times 10^4 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ .

В качестве дополнительной опции между щелями 5 (рис. 13) можно установить поляризатор нейтронного пучка 8 для получения поляризованных нейтронов и радиочастотное адиабатическое устройство для переворота спина нейтрона 9, что позволит исследовать магнитные характеристики образцов пленок. Электромагнит и криостат для оснащения узла образца, а также детектор для регистрации отраженных от исследуемого образца нейтронов могут быть такими же, как для нейтронного рефлектометра на мишени с двумя замедлителями — тепловым и криогенным — и длинной времязпролетной базой  $L = 14$  м.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для компактного источника нейтронов DARIA предложено два типа рефлектометрических установок, в зависимости от типа мишенней сборки. Мишенные сборки отличаются друг от друга типами замедлителей: только тепловой предзамедлитель для производства преимущественно тепловых нейтронов с длиной волны от 0.5 до 4 Å ( $\Phi = 3.86 \times 10^8 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ) и составной (водный предзамедлитель + мезитиленовый криогенный) замедлитель для производства тепловых и холодных нейтронов с  $\lambda$  от 0.5 до 7 Å ( $\Phi = 5.86 \times 10^8 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Времязпролетная база установки для теплового замедлителя составляет  $L = 8$  м и для составного замедлителя —  $L$  от 8 до 14 м. Для уменьшения потерь нейтронов на пути их проleta до образца использованы нейтроноводы с никель-титановым суперзеркальным покрытием, соответствующим параметру  $t$  не меньше

двух и прямоугольным внутренним сечением  $0.01 \times 0.05$  м. Предложенная система прерывателей нейтронного пучка позволяет формировать на образце спектр нейtronов заданной ширины. Моделирование рефлектометров проводили методом Монте-Карло в программном пакете McStas с заданным разрешением по переданному импульсу  $\Delta q/q \leq 5\%$  для углов отражения больших, чем критический угол  $\theta_{kp}$  и горизонтальной расходимостью нейтронного пучка  $\Delta\theta \leq 0.1^\circ$  при  $\theta < \theta_{kp}$  и  $\Delta\theta \leq 0.033^\circ$  при  $\theta > \theta_{kp}$ . Поток нейtronов на образце составил  $\Phi = 5.13 \times 10^4 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  для рефлектометра с тепловым предзамедлителем ( $L = 8$  м) и  $\Phi = 3.91 \times 10^4 \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  для рефлектометра с криогенным замедлителем ( $L = 14$  м). Предложенная оптимизация нейтронных рефлектометров для компактного источника нейtronов DARIA позволила достичь расчетных значений потоков на образце, сравнимых с потоками на реальных рефлектометрах “РЕМУР” и “РЕФЛЕКС”, работающих на импульсном источнике нейtronов средней мощности “ИБР-2” (Дубна, Объединенный институт ядерных исследований).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Федеральной научно-технической программы “Развитие синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на период до 2030 года и на последующую перспективу”, договор № 075-15-2022-830 (Продление договора № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г.). Исследования в Екатеринбурге выполнены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, № 122021000036-3) (The research in Yekaterinburg was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia (theme “Spin” № 122021000036-3)).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боднарчук В.И., Булкин А.П., Кравцов Е.А., Плешанов Н.К., Сыромятников В.Г., Ульянов В.А. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 1. С. 57.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476122010040>
2. Сыромятников В.Г., Григорьева Н.А., Григорьев С.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. нейтрон. исслед. 2023. № 7. С. 93.  
<https://doi.org/10.31857/S102809602307018X>
3. Grigoryeva N.A., Ukleev V., Vorobiev A.A., Stognij A.I., Novitskii N.N., Lutsev L.V., Grigoriev S.V. // Magnetochemistry. 2022. V. 8. P. 167.  
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8120167>
4. Кожевников С.В., Жакетов В.Д., Раду Ф. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2018. Т. 154. Вып. 4 (10). С. 698.  
<https://www.doi.org/10.1134/S0044451018100024>
5. Lefmann K., Nielsen N.K. // Neutron news. 1999. V. 10. № 3. P. 20.  
<https://doi.org/10.1080/10448639908233684>
6. Уиндзор К. Рассеяние нейтронов от импульсных источников. М.: Энергоатомиздат, перевод с английского, 1985. 352 с.
7. Плешанов Н.К. // Поверхность. Рентген., синхротр. нейтрон. исслед. 2016. № 8. С. 20.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352816080151>
8. Gutberlet Th., Rucker U., Zakalek P., Cronert T., Voigt J., Baggemann J., Doege P.-E., Mauerhofer E., Bohm S., Dabruck J., Nabbi R., Butzek M., Klaus M., Lange C., Bruckel T. // Physica B: Condensed Matter. 2019. V. 570. P. 345.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.019>
9. Hawkesworth M.R. // Atomic Energy Rev. 1977. V. 15. P. 169.
10. Subbotina V.V., Pavlov K.A., Kovalenko N.A., Konik P.I., Voronin V.V., Grigoriev S.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2021. V. 1008. P. 165462.  
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165462>
11. Moroz A.R., Kovalenko N.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. No. 4. P. 799.  
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451023040092>
12. Moroz A.R., Kovalenko N.A., Grigoriev S.V. // J. Neutron Res. 2022. V. 24. P. 299.  
<https://www.doi.org/10.3233/JNR-220025>
13. Булавин М.В., Мухин К.А., Рогов А.Д. // Атомная Энергия. 2024. Т. 137. № 1–2, в печати.
14. Mirrotron Ltd (2024) Hungary. <https://mirrotron.com/en>
15. Neutron Optical Components and Instruments (2024) SwissNeutronics AG, Switzerland.  
<https://www.swissneutronics.ch/products/neutron-supermirrors/>
16. Плешанов Н.К., Булкин А.П., Сыромятников В.Г. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 5. С. 954.  
<https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1835>
17. Grigoriev S.V., Runov V.V., Okorokov A.I. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1997. V. 384. № 2–3. P. 451.  
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(96\)00919-9](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(96)00919-9)
18. Syromyatnikov V.G., Ulyanov V.A., Lauter V., Pusenkov V.M., Ambaye H., Goyette R., Hoffmann M., Bulkin A.P., Kuznetsov I.N., Medvedev E.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 528. № 1. P. 012021.  
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/528/1/012021>
19. Кащук А.П., Левицкая О.В. // Журнал технической физики. 2020 Т. 90. № 4. С. 519.  
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2020.04.49074.84-19>
20. Hayter J.B., Mook H.A. // J. Appl. Cryst. 1989. V. 22. P. 35.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889888010003>
21. Schanzer C., Schneider M., Boni P. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 746. P. 012024.  
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/746/1/012024>

## TIME-OF-FLIGHT NEUTRON REFLECTOMETER FOR COMPACT NEUTRON SOURCE DARIA: MONTE-CARLO SIMULATIONS

N. A. Grigoryeva<sup>1,\*</sup>, N. A. Kovalenko<sup>2,3</sup>, S. V. Grigoriev<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

<sup>2</sup>*Saint Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

<sup>3</sup>*Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of NRC “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300 Russia*

\*e-mail: n.a.grigorieva@yandex.ru

Two types of reflectometers have been simulated for the compact neutron source DRIA (Dedicated for Academic Research and Industrial Application), depending on the type of target assembly with thermal or cryogenic moderators. Modeling and optimization of reflectometers were carried out using McStas software package by Monte–Carlo method with given momentum transfer resolution  $\Delta q/q \leq 5\%$  for reflection angles greater than the  $\theta_{cr}$  critical angle and horizontal divergence of the neutron beam of  $\Delta\theta \leq 0.1^\circ$  for  $\theta < \theta_{cr}$  and  $\Delta\theta \leq 0.033^\circ$  for  $\theta > \theta_{cr}$ . To reduce losses in neutrons, neutron guides with a supermirror coating have been proposed. A system of choppers makes it possible to create a neutron spectrum of the required width on a sample.

**Keywords:** compact neutron source DRIA, reflectometer, modeling, momentum transfer resolution of reflectometer, Monte–Carlo method.

УДК 621.384.66

## СИСТЕМА АВАРИЙНОГО КОНТРОЛЯ ПОТЕРЬ ПУЧКА НА ОСНОВЕ ИНДУКЦИОННЫХ ДАТЧИКОВ ТОКА ДЛЯ ЛИНЕЙНОГО УСКОРИТЕЛЯ ПРОЕКТА DARIA

© 2024 г. С. А. Гаврилов<sup>a, b, \*</sup>, В. А. Гайдаш<sup>a</sup>, А. И. Титов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, 141700 Россия

\*e-mail: s.gavrilov@inr.ru

Поступила в редакцию 13.06.2024 г.

После доработки 14.08.2024 г.

Принято к публикации 14.08.2024 г.

Контроль потерь пучка является одной из критически важных задач при эксплуатации высокointенсивных ускорителей заряженных частиц. В работе представлена концепция системы неразрушающего контроля потерь пучка на основе индукционных датчиков тока для линейного резонансного ускорителя протонов в составе компактного источника нейtronов Daria. Рассмотрены особенности практической реализации и эксплуатации предлагаемых индукционных датчиков тока на основе ферритовых сердечников и необходимой предусилительной электроники с использованием трансимпедансных усилителей. Особое внимание уделено методу контроля разницы регистрируемых токов пучка между двумя последовательными датчиками и принципам формирования аварийного сигнала для реализации системы быстрой аварийной защиты ускорителя. Контроль разницы токов реализован на быстром интегрировании и взаимном сравнении заряда импульсов тока пучка, проходящих через датчики, что повышает точность измерений. Кроме того, есть возможность выбора нескольких дискретных значений измеряемой разницы: для номинального режима работы и процедуры настройки ускорителя, когда потери пучка могут существенно возрастать. Система сохраняет работоспособность на любой частоте следования импульсов тока пучка, а для предотвращения ложной блокировки от возможных наводок и помех итоговый аварийный сигнал формируется как сумма трех последовательных срабатываний схемы сравнения на частоте следования импульсов пучка.

**Ключевые слова:** сильноточный ускоритель, линейный ускоритель протонов, система диагностики пучка, неразрушающая диагностика, индукционный датчик тока, трансформатор тока пучка, предусилительная электроника, трансимпедансный усилитель, потери пучка, контроль разницы тока пучка.

**DOI:** 10.31857/S1028096024120131, **EDN:** QWGOEZ

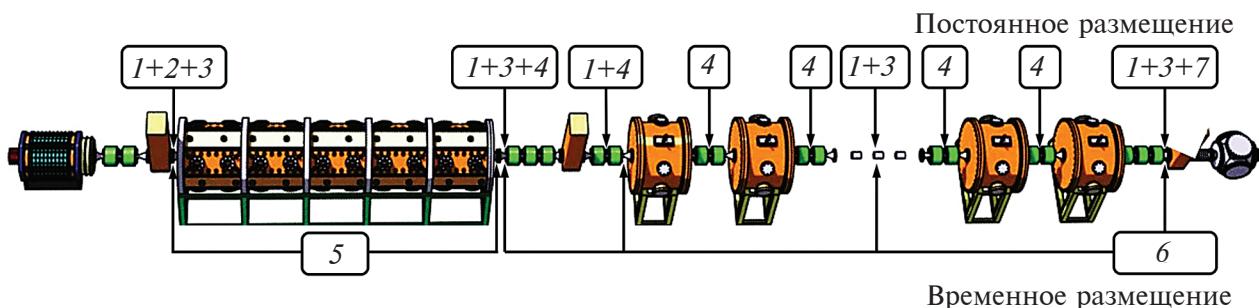
### ВВЕДЕНИЕ

Проект Daria (нейтронный источник Dedicated to Applied Research and Industrial Applications) — компактный источник нейтронов для фундаментальных исследований, промышленного использования и образовательных задач, разрабатываемый на основе сильноточного линейного ускорителя (ЛУ) протонов [1] с проектными характеристиками, указанными в табл. 1.

Предложенная в [2] концепция системы диагностики пучка для линейного ускорителя Daria (рис. 1) учитывает значительную импульсную ( $\sim 1.3$  МВт) и среднюю ( $\sim 13$  кВт) мощности пучка в совокупности с относительно низкой энергией ( $< 13$  МэВ) и рекомендует построение системы на основе устройств, использующих неразрушающие способы измерений ключевых параметров пучка, в частности, индукционные датчики тока (ИДТ). Однако вопрос контроля потерь пучка

**Таблица 1.** Основные характеристики пучка протонов в линейном ускорителе DARIA

Характеристика	Значение
Энергия пучка на выходе источника, МэВ	0.06
Энергия пучка на выходе секции с пространственно-однородной квадрупольной фокусировкой (ПОКФ), МэВ	3.3
Энергия пучка на выходе ускорителя, МэВ	13
Импульсный ток, мА	До 100
Длительность импульса тока, мкс	100
Частота следования импульсов, Гц	До 100



**Рис. 1.** Схема возможного расположения оборудования системы диагностики пучка вдоль линейного ускорителя протонов проекта DARIA: 1 — индукционный датчик тока; 2 — цилиндр Фарадея; 3 — проволочный сканер; 4 — датчик положения пучка; 5 — измеритель эмиттанса; 6 — измеритель формы сгустков; 7 — ионизационный монитор поперечного сечения.

в подобном линейном ускорителе остается открытым, так как традиционные датчики потерь: фотодетекторы, сцинтилляторы или газовые счетчики при такой энергии протонного пучка имеют либо крайне низкую эффективность, либо в принципе не применимы.

При прохождении пучка от источника до выхода ускорителя неизбежно возникновение потерь пучка, и чем больше запасенная в пучке мощность, тем важнее осуществление непрерывного контроля тока пучка на разных участках машины, в том числе и в каналах транспортировки пучков низких и средних энергий. В сильноточных ускорителях ионов потери пучка могут приводить к термомеханическим повреждениям вплоть до сквозного прожига стенок элементов ускоряюще-фокусирующего канала в течение нескольких импульсов тока пучка.

В связи с этим, исходя из опыта настройки и эксплуатации сильноточного линейного ускорителя протонов и отрицательных ионов водорода ИЯИ РАН [3], к использованию в проекте DARIA мы предлагаем простую и эффективную систему

аварийного контроля потерь пучка на основе индукционных датчиков тока под условным называнием “Δ ИДТ”.

### ИНДУКЦИОННЫЙ ДАТЧИК ТОКА

Индукционный датчик тока, называемый также “трансформатором тока пучка” [4], является наиболее распространенным устройством для построения систем измерений тока, его используют на самых разных ускорителях и каналах транспортировки как электронных, так и ионных пучков с любой временной структурой благодаря следующим преимуществам. Во-первых, измерения на основе детектирования магнитного поля пучка — не возмущающие и, как следствие, это дает возможность построения систем непрерывного контроля и обратной связи для управления интенсивностью пучка. Во-вторых, результаты измерений независимы от других параметров пучка при условии корректно собранной конструкции. В-третьих, выходной сигнал прямо пропорционален измеряемому току пучка, что делает возможным точную абсолютную калибровку датчика.

Название “трансформатор тока пучка” связано с тем, что конструкция ИДТ имеет характерный вид трансформатора, в котором пучок, проходящий сквозь сердечник торOIDальной формы из материала с высокой магнитной проницаемостью, играет роль “первичной обмотки”, а  $N$  витков изолированного провода, намотанные вокруг сердечника, являются “вторичной обмоткой” трансформатора. Таким образом, измеряемый сигнал в обмотке создан переменным магнитным полем, формируемым током пучка, и представляет собой переменное напряжение, частота которого равна частоте следования импульсов тока пучка ускоренных частиц, а для проведения точной абсолютной калибровки датчика использован дополнительный одиночный виток для подачи известного значения тока, имитирующего ток пучка. Наличие торOIDального сердечника, в котором замыкаются линии магнитного поля, позволяет также измерять только азимутальную составляющую поля тока пучка, в результате чего величина сигнала оказывается слабо зависящей от размера и положения пучка, проходящего сквозь ИДТ.

Существует большое количество конструкций ИДТ, реализованных на практике [5], в частности, наибольшее распространение в ускорительном сообществе получили датчики французской фирмы Bergoz Instrumentation [6]. Одним из возможных универсальных вариантов реализации является полностью вакуумированная конструкция на основе стандартных фланцев ConFlat с использованием вакуум-совместимых материалов, разработанная ИЯИ РАН (рис. 2). Фотография двух подобных ИДТ, изготовленных для проекта DARIA, представлена на рис. 3.

В качестве сердечника выбрано кольцо без диэлектрического покрытия фирмы Cosmo Ferrites (Индия) [7] из MnZn-феррита CF197 с начальной магнитной проницаемостью  $\sim 7000$  и индукцией насыщения  $\sim 400$  мТл. Сигнальная обмотка и одиночный калибровочный виток выполнены из медного провода в полиимидной изоляции, удовлетворяющей требованию радиационной стойкости и вакуумной чистоты. Выбор ферритового сердечника объясняется существенным снижением стоимости ИДТ благодаря отказу от дорогостоящих ленточных сердечников из аморфных или нанокристаллических сплавов и металлокерамической вставки, необходимой для их использования в условиях высокого вакуума с остаточным давлением  $< 10^{-7}$  мбар. Возможность эксплуатации ферритовых колец в вакууме такого уровня подтверждена многолетним опытом эксплуатации ускорителей в ИЯИ РАН, а также в других ускорительных комплексах [8].

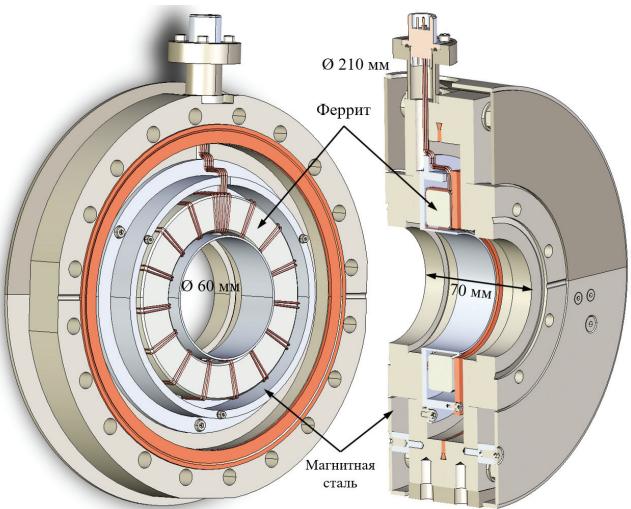


Рис. 2. Трехмерная модель ИДТ, разработанного ИЯИ РАН.

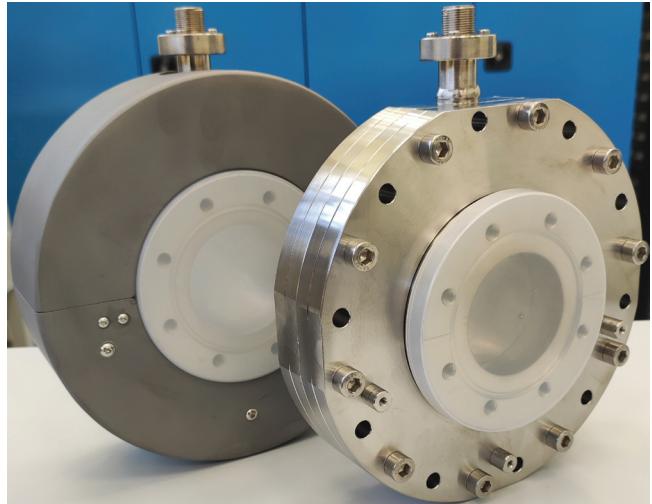


Рис. 3. Фотография двух ИДТ, изготовленных для проекта DARIA.

Для снижения уровня статических и низкочастотных магнитных полей от различных систем [9], включая квадрупольные линзы, предусмотрено использование двух экранов из магнитной нержавеющей стали. Внутренний экран сердечника изготовлен в виде корпуса с осесимметричной кольцевой щелью. Внешний экран полностью закрывает весь вакуумный корпус датчика.

Для правильной обработки результатов измерений важное значение имеет не только амплитуда сигнала, но и форма временного отклика датчика на заданный импульс тока пучка. В связи с этим, обычно используют понятия времени нарастания фронта импульса и времени спада вершины импульса. Разработанные ИДТ укомплектованы трансимпедансными [10] предварительными



Рис. 4. Фотография изготовленного предварительного усилителя ИДТ.

усилителями (рис. 4), благодаря которым фронт импульса не превышает 250 нс, а спад вершины составляет <0.02 % мкс. Схема усилителей содержит в себе источник калибровочного тока и каскад реле для переключения измеряемого диапазона тока пучка от 0.1 до 100 мА. Пример реального сигнала ИДТ, регистрируемого цифровой системой сбора и обработки данных ускорителя, представлен на рис. 5.

### КОНТРОЛЬ РАЗНИЦЫ ТОКОВ

Контроль разницы токов можно осуществлять так называемой ячейкой “Δ ИДТ” — аналоговой ячейкой быстрой аварийной защиты линейного ускорителя по разности токов, функциональная схема работы которой приведена на рис. 6.

На вход ячейки поступают два сигнала от предварительных усилителей: основной сигнал от первого по ходу пучка ИДТ-1 и сигнал, сравниваемый с основным, от второго по ходу пучка ИДТ-2, а также импульс синхронизации, соответствующий частоте следования импульсов тока пучка в линейного ускорителя. Сигнал синхронизации

запускает формирователь, который включает интеграторы на время длительности измеряемых импульсов тока пучка, в результате чего фактически сравниваются не амплитуды сигналов, а интегрированный заряд каждого импульса тока. Следует отметить, что границы интервала интегрирования  $T_{\text{инт}}$  должны быть выбраны максимально близко к фронтам импульса тока, для того чтобы минимизировать интегрирование паразитных фонов и на-водок вне импульса. К выходу интегратора Инт.1 подключен многоступенчатый переключаемый резистивный делитель напряжения с отводами в 1, 2, 5, 10 % от входного. С выходов интеграторов сигналы Инт.1 и Инт.2 поступают на аналоговую схему вычитания (Инт.1 — Инт.2), и результат вычитания сравнивается на компараторе с выбранной на делителе долей основного интеграла Инт.1. Если результат вычитания, т. е. эффективные импульсные потери заряда пучка, превышает выбранный предел, то на выходе схемы сравнения появляется логический сигнал “Авария”.

Можно отметить, что время прохождения пучка между двумя датчиками никак не сказывается на работе схемы сравнения токов, потому что это время (с учетом времени прохождения сигналов до ячейки “Δ ИДТ” и времени полного срабатывания всей электронной схемы), как правило, значительно меньше периода следования импульсов тока пучка, который, в частности, для предельного проектного режима работы ускорителя DARIA составляет 10 мс, т. е. предложенная схема контроля может обрабатывать каждый импульс тока. Однако критически важным фактором является равенство коэффициентов усиления исходного сигнала в предусилителях ИДТ (с учетом разной длины линий передачи данных от предусилителей до ячейки схемы сравнения). Поэтому при настройке системы в обязательном порядке вручную выравнивают величину итогового усиления (по значениям сигналов калибровочных токов ИДТ), после чего выбирают порог сравнения двух обрабатываемых сигналов (в процентах), кото-

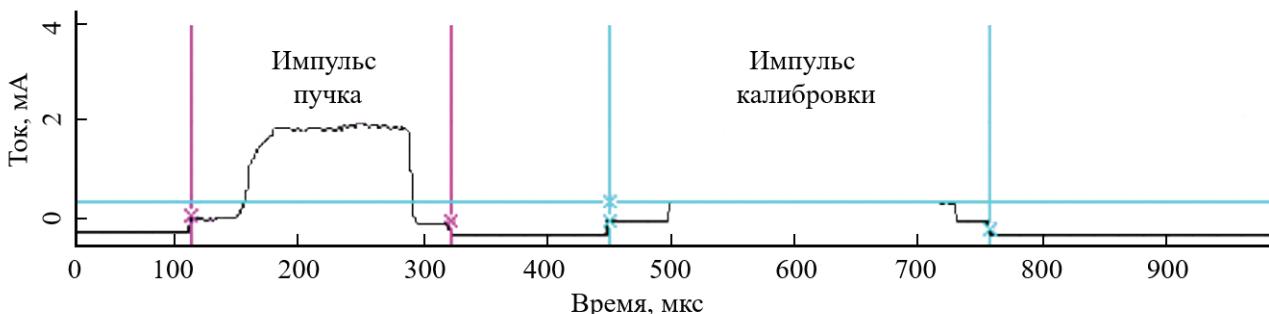


Рис. 5. Пример результата работы программы обработки сигнала ИДТ.

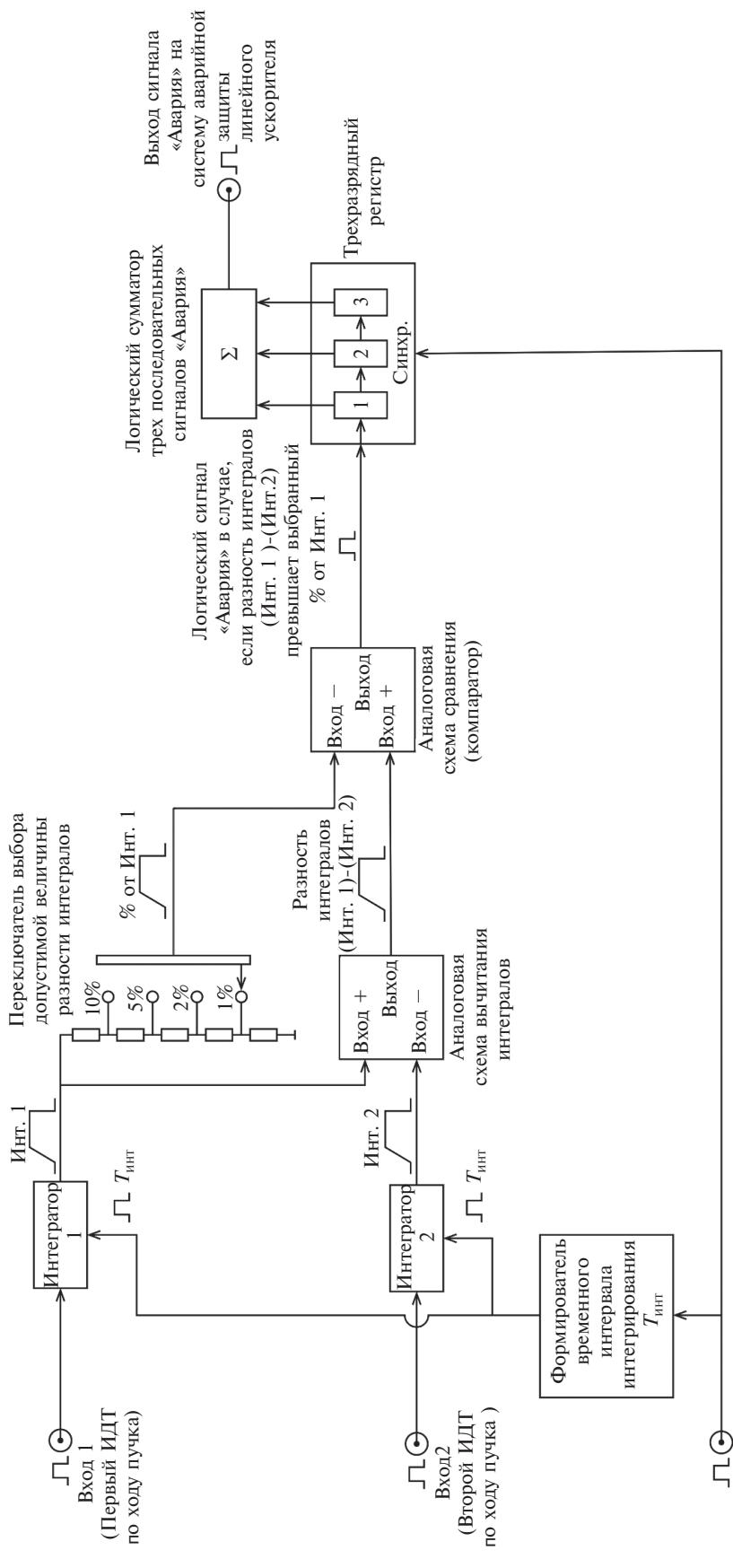


Рис. 6. Функциональная схема ячейки “Δ ИДТ”.

рый можно повысить в случае наводок и шумов, искажающих форму импульса, либо, наоборот, уменьшить, если наводки подавлены и не влияют на процедуру сравнения регистрируемых импульсов тока.

При работе сильноточных ускорителей необходимо учитывать, что даже одиничный сфокусированный импульс тока пучка, особенно в случае пучков с относительно низкой энергией ~5–50 МэВ, может вызвать разрушение целостности каких-либо элементов ускорительного тракта, в том числе и вакуумной стенки ионопровода, если воздействие оказывается точечным. При попадании такого пучка на стенку по касательной также могут происходить нагрев и последующая механическая деформация. Кроме того, в случае возникновения потерь пучка в объеме высокочастотного ускоряющего резонатора, может снижаться его электрическая прочность с потенциальным развитием мультиакторного разряда и возникновением электрических пробоев. Отдельно следует учесть, что при энергиях протонов выше ~10 МэВ потери пучка приводят к паразитной непредусмотренной активации элементов ускорительного тракта. Так как схема сравнения токов обрабатывает каждый импульс, то она может быть настроена для выдачи аварийного сигнала по одиночному событию, однако такая работа схемы может быть нестабильной в условиях большого числа различных помех и наводок от мощных подсистем ускорителя (источники высокочастотного питания, вакуумные и водяные насосы, импульсные элементы магнитооптики канала). Поэтому для предотвращения ложных срабатываний от возможных помех на линиях входных сигналов от ИДТ-1 и ИДТ-2 был реализован принцип последовательного трехкратного срабатывания схемы для формирования итогового сигнала запрета. Сигнал “Авария” с выхода компаратора поступает на вход трехразрядного логического регистра. Если аварийные сигналы возникают последовательно один за другим не менее трех раз с частотой следования импульсов тока пучка, то на выходе регистра вырабатывается суммарный импульсный сигнал “Авария”, который передается в систему аварийной защиты линейного ускорителя для последующей блокировки пучка. Схема работает при любой частоте следования импульсов тока. По желанию пользователей для каждого конкретного случая может быть организован произвольный индивидуальный алгоритм генерации сигнала запрета.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Индукционные датчики традиционно обеспечивают эффективную диагностику амплитуды

и длительности тока пучка в ускорителях. Использование дополнительной предусилительной и обрабатывающей электроники позволяет расширить их функциональные возможности. В частности, для линейного ускорителя проекта DARIA была предложена система “Δ ИДТ” для контроля разницы измеряемых токов пучка при прохождении двух последовательно установленных индукционных датчиков тока, которая может быть использована для контроля потерь пучка с целью быстрой аварийной защиты сильноточного ускорителя.

Контроль разницы токов реализован на основе сравнения интегрального заряда каждого импульса тока пучка, что повышает точность измерений в случае работы с импульсами тока сложной формы. Пользователю предоставлено на выбор несколько дискретных значений измеряемой разницы сигналов ИДТ: от 1% для номинального режима работы до 10% в случае перестройки рабочего режима ускорителя и проведения настроенных процедур. Для предотвращения ложных блокировок от различных помех формирование итогового аварийного сигнала происходит после трех последовательных срабатываний схемы сравнения на частоте следования импульсов тока пучка.

Пример представленной системы успешно используют на линейном ускорителе ионов водорода ИЯИ РАН в качестве одной из основных быстрых аварийных блокировок благодаря тому, что формируемый аварийный импульс передается на чоппер — устройство прореживания и блокировки импульсов тока пучка на входе в ускоритель.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках работ по Договору № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 года.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что не имеют конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kropachev G., Kulevoy T., Sitnikov A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 6. P. 1126.  
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451019060399>
2. Gavrilov S., Titov I. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. № 4. P. 782.  
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451023040055>

3. ЦКП “Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины” (2016). ИЯИ РАН, Россия.  
<https://www.inr.ru/ckp-new>. Дата посещения: 10.06.2024.
4. Forck P. Lecture notes on beam instrumentation and diagnostics. // JUAS, 2017.
5. Blokland W. Beam current monitors. // Proc. USPAS, 2009.
6. Bergoz — Beam Instrumentation and High-Precision Instrument (2024). Bergoz Instrumentation, Франция.  
<https://www.bergoz.com>. Дата посещения: 10.06.2024.
7. Ferrite cores manufacturer and supplier — Cosmo Ferrites (2024). Cosmo Ferrites Limited.  
<https://www.cosmoferrites.com>. Дата посещения: 10.06.2024.
8. Barnes M., Ducimetiere L. // Ferrite materials for in-vacuum instruments. 2021. /Proceedings of ARIES workshop “Materials and engineering technologies for particle accelerator beam diagnostics instruments”.
9. Bayle H., Delferrière O., Gobin R., Harrault F., Marroncle J., Senée F., Simon C., Tuske O. // Rev. Sci. Instrum. 2014. V. 85. P. 02A713.  
<https://www.doi.org/10.1063/1.4829736>
10. Jung W. Op Amp applications handbook. Elsevier, 2005. 896 p. ISBN 0-7506-7844-5

## AN EMERGENCY BEAM LOSS MONITORING SYSTEM BASED ON BEAM CURRENT TRANSFORMERS FOR THE LINEAR ACCELERATOR OF THE DARIA PROJECT

**S. A. Gavrilov<sup>1, 2,\*</sup>, V. A. Gaydash<sup>1</sup>, A. I. Titov<sup>1, 2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute for nuclear research, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117312 Russia*

<sup>2</sup>*Moscow institute of physics and technology, Dolgoprudny, 141700 Russia*

*\*e-mail: s.gavrilov@inr.ru*

Beam loss control is one of the critical tasks during the operation of high-intensity charged particle accelerators. The paper presents the concept of a non-destructive beam loss monitoring system based on beam current transformers for a linear resonance proton accelerator of the Daria compact neutron source. Features of the practical implementation and operation of the proposed beam current transformers based on ferrite cores and the necessary preamplifier electronics using transimpedance amplifiers are considered. Particular attention is paid to the method of monitoring the difference of the measured beam currents between two successive detectors and the principles of generating an alarm signal for the implementation of a fast emergency protection system for the accelerator. Control of the current difference is implemented on the fast integration and mutual comparison of the beam pulses charge passing through the detectors, that increases the accuracy of measurements, while it is possible to select several discrete values of the measured difference: for the nominal operating mode and the accelerator tuning procedure, when beam losses can increase significantly. The system works at any beam pulse repetition rate, and to prevent false block from possible interferences, the final alarm signal is generated as the sum of three consecutive signals of the comparison circuit at the beam pulse repetition rate.

**Keywords:** high-current accelerator, proton linear accelerator, beam instrumentation system, non-destructive diagnostics, beam current transformer, preamplifier electronics, transimpedance amplifier, beam loss, beam current difference control.