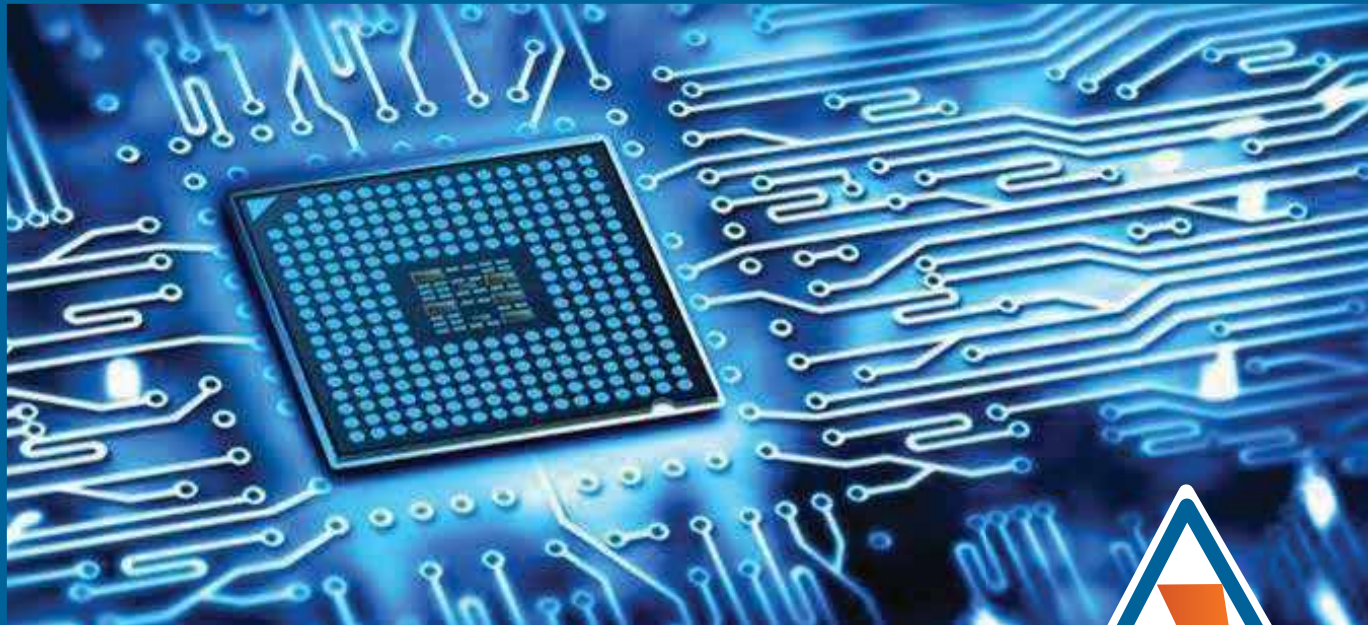


КЭЛТ-2021



Объединенная конференция
**«Электронно-лучевые технологии
и рентгеновская оптика
в микроэлектронике»**

КЭЛТ - 2021

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

г. Черноголовка, 13 – 17 сентября 2021 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники
и особочистых материалов
Российской академии наук

Акционерное общество
«Научно-исследовательский институт
молекулярной электроники»

Конференция проводится при поддержке Министерства науки и высшего
образования Российской Федерации, грант № 075-15-2020-791

**Объединенная конференция
«Электронно-лучевые технологии и
рентгеновская оптика в микроэлектронике»
КЭЛТ - 2021**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

г. Черноголовка, 13 – 17 сентября 2021 г.

ББК 32.844.1:22.346

О-29

УДК 537.533.35:УДК 548.0:539.1:535

О-29 Объединенная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» КЭЛТ - 2021. Тезисы докладов – М., ООО «ФУТУРИС ПРИНТ» , 2021, 364 с.

ISBN 978-5-6044546-4-0

Организационный комитет

Красников Г.Я. - акад. РАН, АО «НИИМЭ», г. Москва, Зеленоград – сопредседатель
Рощупкин Д.В. - д-р физ.-мат. наук, ИПТМ РАН, г. Черноголовка – сопредседатель
Горнев Е.С. – чл.-кор., АО «НИИМЭ», г. Москва, Зеленоград - зам. председателя
Иржак Д.В. - канд. физ.-мат. наук, ИПТМ РАН, г. Черноголовка - учёный секретарь

Члены Оргкомитета

Казьмирук В.В. - канд. физ.-мат. наук, ИПТМ РАН, г. Черноголовка
Казьмирук Л.А. – ИПТМ РАН, г. Черноголовка
Осипов Н.А. - ИПТМ РАН, г. Черноголовка
Тельминов О.А. – канд. техн. наук, АО «НИИМЭ», г. Москва, Зеленоград

Программный комитет

Якимов Е.Б. - д-р физ.-мат. наук, ИПТМ РАН, г. Черноголовка – председатель
Бушуев В.А. - д-р физ.-мат. наук, МГУ, г. Москва – заместитель председателя
Николайчик В.И. - д-р физ.-мат. наук, ИПТМ РАН, г. Черноголовка - зам. председателя

Члены программного комитета

Аронин А.С. - д-р физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, г. Черноголовка
Боргарт Н.И. - д-р физ.-мат. наук, НИУ МИЭТ, г. Москва, Зеленоград
Князев М.А. - канд. физ.-мат. наук, ИПТМ РАН, г. Черноголовка
Мальцев П.П. - д-р техн. наук, ИСВЧПЭ РАН, г. Москва
Руденко К.В. - д-р физ.-мат. наук, ФТИАН, г. Москва
Толстихина А.Л. - д-р физ.-мат. наук,
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

Содержание

1. Диагностика полупроводниковых материалов и структур

Исследование свойств дислокаций в GaN методом катодолюминесценции в РЭМ

П.С. Вергелес, Ю.О. Куланчиков, Е.Б. Якимов, В.И. Орлов, А.Я. Поляков. 17

Preparation and characterization of ZnO films doped by europium for solar cells

V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, V.V. Khoroshko, A.N. Pyatlitski, T.V. Piatlitskaya, N. Akcay,
M.V. Gapanovich, V.V. Rakitin, N.N. Musayeva. 20

Определения типа и концентрации ловушек в тонких слоях HfO_2

Е.В. Дементьева, П.А. Дементьев, М.В. Заморянская 23

Структурные свойства пленок ZnO:Tb , осажденных золь-гель методом

Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременок, В.Б. Залесский, В.В. Малютина-Бронская, В.П. Кладко 25

Моделирование рентгеновских фотоэлектронных спектров диоксида олова

М.Д. Манякин, С.И. Курганский 27

Влияние γ -излучения на морфологию поверхности эпитаксиальных пленок

$\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$
М.А. Мехрабова, Г.Р. Нуриев, А.А. Абдуллаева. 28

Катодолюминесценция карбида кремния, подвергнутого детонационной обработке

В.Ю. Михайловский, В.Б. Божевольнов, А.М. Яфясов 30

Пористый кремний с графеновым покрытием для хранения водорода

А.П. Наумов, Д.М. Седловец, В.В. Старков 32

Исследование проводящих свойств тонких пленок с использованием жидких зондов на основе эвтектического раствора с возможностью варьирования размера

Н.В. Пермяков 35

Исследование электрофизических свойств пленок ИТО для структур солнечных элементов и мемристоров

А.В. Саенко, Е.В. Гончаров, З.Е. Вакулов, Р.В. Томинов, В.А. Смирнов 37

Исследование эффекта зарядовой подкачки в ФЭП структурах

В.В. Старков, Е.А. Гостева 39

О некоторых математических моделях диффузии неравновесных неосновных носителей заряда, генерированных электронным пучком в полупроводниковой мишени

М.А. Степович, Д.В. Туртин, В.В. Калманович 42

Морфологические особенности тонких пленок оксида цинка, обладающих интенсивной люминесценцией в зеленой области спектра

Томаев В.В., Полищук В.А., Леонов Н.Б., Комиссаров М.Д., Вартанян Т.А. 44

Исследование влияние легирования нанокристаллических пленок ZnO на их мемристивные свойства

Р.В. Томинов, И.С. Угрюмов, З.Е. Вакулов, В.А. Смирнов 47

Электроосажденные тонкие пленки CZTSe

К.А. Уразов, С. Айт, М.Б. Дергачева, В.Ф. Гременок. 48

Определение состава и микроструктуры полупроводниковых электродов CuBi_2O_4 модифицированных наночастицами Pt	
Д.С. Пузикова, Г. М. Хусурова, К.А. Леонтьева	50
Расширение дефектов упаковки в 4H-SiC при облучении электронным пучком	
Е.Б. Якимов, Е.Е. Якимов, В.И. Орлов	53
 2. Характеризация материалов и структур методами ПЭМ и РЭМ	
Микроскопический анализ поверхности гетерогенных мембран с разной долей катионообменника	
Э.М. Акберова, В.И. Васильева, Д.В. Костылев, Е.А. Голева, А.С. Кобец	59
Особенности изменения рельефа поверхности мембранного диффузионного фильтра в результате взаимодействия с водородом.	
Акимова О.В., Терешина И.С., Каминская Т.П., Попов В.В.	60
Исследование влияния структуры микропроводов на основе железа на их магнитную доменную структуру и свойства	
О.И. Аксенов, А.А. Фукс, А.С. Аронин	61
Сравнительное сопоставление элементного состава пленок ЦТС, осаждаемых магнетронным распылением в аргоне и ксеноне, по данным рентгеноспектрального микроанализа	
В.Г. Бешенков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко, А.Н. Некрасов	62
Электронно-микроскопические исследования структуры и состава нанопроволок германия до и после электрохимического внедрения лития	
Р.Л. Волков, Н.И. Боргардт, И.М. Гаврилин, Ю.О. Кудряшова	64
Сравнительная оценка токсичности при формировании биологических объектов на поверхности кремниевых структур	
Е.А. Гостева, В.В. Старков, А.Р. Илясов, Д.М. Седловец	66
О целесообразности применения гибридных интегральных микросхем и микросборок в качестве совместимых с ESEM микрофлюидных субкамер. Опыт аналитической утилизации гибридных топологий	
О.В. Градов, П.Л. Александров, Д.А. Шевченко, Ю.А. Зайцев, И.А. Маклакова	68
Возможно ли увеличение информативности электронно-микроскопического исследования ВТСП с помощью Y-модулированного детектирования и анализа сканограмм с использованием дискретного дифференциального оператора на свёртке сепарабельными целочисленными фильтрами?	
П.Л. Александров, О.В. Градов, И.А. Маклакова	71
К динамическому исследованию поведения фольговых тензорезисторов в режимах корреляционной световой и электронной микроскопии («CLEM»), включая атмосферно-жидкостные техники («ESEM») и безлинзовую CLEM	
Ф.К. Орехов, О.В. Градов	74
Микроструктура наночастиц карбида железа, полученных левитационно-струйным методом	
Д.Д. Григорьева	77
Образование наноразмерных частиц кремния в силуминах, легированных металлами при высокоскоростном затвердевании	
В.Г. Шепелевич, О.В. Гусакова, С.В. Гусакова	78

Влияние легирования металлами на зеренную структуру и механические свойства быстрозатвердевшего эвтектического силумина	
О.В. Гусакова	80
Снижение энергии электронов РЭМ и сглаживание рельефа микрочастиц, как методы повышения точности измерения их элементного состава	
Д.Д. Жеребцов, В.А. Стебельков, В.Г. Дюков	82
Микроскопия в исследовании нанопроволок различных типов	
Д.Л. Загорский, О.М. Жигалина, И.М. Долуденко, Д.В. Панов, Д.Н. Хмеленин, Д.А. Бизяев, Д.В. Соколов	83
Зернистая структура тонких эпитаксиальных слоев $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на подложке Si(111)	
Ю.С. Зайцева, А.С. Приходько, Н.И. Боргардт, E. Zallo, R. Calarco	85
Особенности формирования микроструктуры и текстуры доэвтектического сплава Sn-4,4 мас. % Zn, полученного сверхбыстрым затвердеванием из расплава	
Д.А. Зерница, В.Г. Шепелевич	87
Зависимость матричного элемента электронов с характеристическими потерями энергии от направления вылета электрона L-оболочки атома кремния	
А.В. Зыков, Н.И. Боргардт, Н.В. Рудич	89
Изменение сферолитовой микроструктуры сегнетоэлектрических тонких пленок цирконата-титаната свинца при вариации технологических параметров осаждения	
Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, С.В. Сенкевич, М.В. Старицын, Н.Ф. Дроздова, М.Л. Федосеев, В.П. Пронин	91
Сравнительное исследование морфологии бескислородного графена, полученного в органической и водно-органической средах, методами ПЭМ и динамического светорассеяния	
И.В. Клименко, Е.А. Трусова, Л.В. Юрина	93
Исследование особенностей формирования материалов низкотемпературного твердения на основе кальций-магний аммонийных фосфатов методами РЭМ и РСМА	
А.В. Кнотько, С.А. Хайдарова	96
Формирование высококоэрцитивных микропроводов PrDyFeCoB	
О.В. Коплак, И.И. Ходос, А.Е. Белянин, Н.Н. Дремова, Р.Б. Моргунов	98
Разработка методики оценки радиационной стойкости стекол при облучении электронами средних энергий	
В.А. Кравец, Е.В. Дементьева, М.В. Заморянская	99
Ограничения для низковольтного РЭМ и использование альтернативных методов измерения размеров в нанометрологии	
Ю.В. Ларионов	100
Особенности расчета по СЭМ изображениям аспектного соотношения и интерфейса ниобиевых волокон в микрокомпозите Cu-Nb	
Л.Н. Лобанов, И.Л. Дерягина, Е.И. Патраков	103
Выявление особенностей свойств керамик твердых растворов на основе ниобатов и танталатов с помощью растрового электронного микроскопа	
О.В. Малышкина, А.И. Иванова	106
Исследование композиционных структур на основе гидроксиапатита	
Е.В. Марасва, В.А. Матвеев, В.А. Мошников	109

Исследование методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией состава и однородности шихты ниобата лития, легированной бором и синтезированной жидкофазным методом	
С.М. Маслобоева	111
Формирование композиционных слоёв МУНТ/MnO_2 на поверхности алюминиевой фольги	
А.А. Митина, Е.Е. Якимов, А.Н. Редькин	113
SEM end EDX analysis for mineral inclusions in the <i>Actinidia arguta</i>	
S.M. Motyleva, N.V. Kozak, N.V. Tetyannikov, D.V. Panischeva, M.E. Mertvisheva, L.F. Kabashnikova , I.N. Domanskaya, T.S. Pilipovich	116
Особенности строения материалов, полученных электроискровым спеканием разнородных сталей	
А.А. Никулина, А.С. Федорино, С.В. Долгова, А.В. Кузьмин.	118
От метра до нанометра	
Ю.А. Новиков	119
Калибровка РЭМ по двум координатам с использованием одного аттестованного размера	
Ю.А. Новиков	121
Механизмы формирования изображений в РЭМ	
Ю.А. Новиков	123
Измерения на РЭМ размеров рельефных структур в технологическом процессе производства микросхем	
Ю.А. Новиков	125
Приготовление образцов планарного сечения атомарно тонких слоев двумерных материалов со связями Ван-дер-Ваальса для электронно-микроскопических исследований	
А.С. Приходько, Н.И. Боргардт, М. Neilmann, J.M.J. Lopes	128
Разработка технологии создания наноструктур на основе титана и области их применения	
Л.Е. Разбицкая, Е.А. Гостева, Л.Н. Оболенская	129
Применение методов РЭМ и ДСК для исследования изменений надмолекулярной структуры и кристалличности фторполимеров в процессе их растворения/диспергирования в сверхкритических флюидах	
Н.В. Садовская, Р.С. Хатипов, А.С.Авилов, С. А. Хатипов.	131
Применение методов РЭМ и РСМА для характеристики частиц приземного аэрозоля	
Н. В. Садовская, Д.П. Губанова, А.И. Скороход, М.А. Иорданский, А.С. Авилов, В.М. Минашкин	133
Применение дифракционных картин в сходящемся пучке для определения полярности образцов арсенида галлия	
В.А. Сазонов, А.С. Приходько, Н.И. Боргардт, В.Н. Кукин, И.П. Казаков.	134
Анализ изменения формы структурных элементов при деформировании	
В.Н.Соколов, О.В.Разгулина, Д.И.Юрковец, М.С.Чернов	135
СЭМ исследование поверхности пленки $(100)YBa_2Cu_3O_7$	
Е.А.Степанцов	136

Фазовая устойчивость нанокристаллов оксида иттрия Y_2O_3 в сверхпроводящем слое YBCO при облучении ионами ксенона.	
Е.И. Суворова	138
Необычная трансформация сферических частиц ПММА под действием электронного пучка микроскопа	
Н.С. Сухинина, В.М. Масалов, И.И. Ходос, А.А. Жохов, Г.А. Емельченко	140
Электронная микроскопия в палеопалинологических исследованиях	
А.В. Титова, В.Ю. Михайловский, С.М. Снигиревский	143
Структура сплавов типа Fe-Cu-Nb-Si-B с различной концентрацией меди	
Ткачев В.В., Ильин Н.В., Федорец А.Н., Крайнова Г.С.	144
Исследование Те- и Са-содержащих образований в ходе испытаний реакторных конструкционных сплавов ХН80МТЮ методами электронной микроскопии	
И.Н. Трунькин, А.И. Суренков, В.В. Игнатьев, П.Н. Ивлиев, А.В. Овчаров	145
Incoherent-light pulse annealing of nanoporous germanium layers formed by ion implantation	
B.F. Farrakhov, A.L. Stepanov, Ya.V. Fattakhov, D.A. Konovalov, V. I. Nuzhdin, V.F. Valeev	147
Структурное исследование промышленных постоянных магнитов на основе сплавов системы самарий-кобальт	
Б.Д. Чернышев, А.В. Камынин, В.И. Николайчик, М.Н. Ковальчук	149
Микроструктура и свойства быстрозатвердевших сплавов системы Al - Вi для генерирования водорода из воды	
В.Г. Шепелевич, Ю.В. Максимов	152
Исследование топографии и химического состава поверхности антифрикционных сплавов методом РЭМ	
Т.И. Муравьева, И.В. Шкалей, О.О. Щербакова	154
Исследование нанокompозита на основе ядра из гидроксиапатита и магнетита методами сканирующей электронной микроскопии	
В.Д. Ширяева, Е.Н. Щербакова	156
Вакуумно напыленные градиентные пленки системы Sb-Te: воздействие пучка в ПЭМ и исследования микроструктуры	
В.Ю. Колосов, А.А. Юшков	159

3. Сканирующая зондовая микроскопия и зондовая нанолитография

Наномемристор на основе электрохимического оксида титана, сформированного методом зондовой литографии	
В.И. Авилов, Д.А. Сухаревич, В.А. Смирнов	165
Механические испытания нанообъектов с помощью атомно-силовой микроскопии	
А. В. Анкудинов.	167
Структурные исследования наночастиц целлюлозы методами атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа	
А.А. Атаханов, А.С. Кулумбетов, Б.Н. Мамадиёров, М.М. Кузиева, Н.Ш. Ашуров, С.Ш. Рашидова	168
Получение и исследование структурных характеристик пленок оксида титана	
Н.Ш. Ашуров, С.М. Югай, У.А. Абдуллаев, Н.Р. Ашуров, С.Ш. Рашидова	171

Электросиловая микроскопия тонких пленок фуллерит-серебро	
Л.В. Баран	173
Создание микродоменных структур методом атомно-силовой микроскопии в Не-имплантированных оптических волноводах на LiNbO_3	
Я.В. Боднарчук, Р.В. Гайнутдинов, Т.Р.Волк	175
Исследования эластомерных композитов с наполнителями на основе диоксида кремния	
Ю.В. Корнев, Х.Х. Валиев, А.Н. Власов, Ю.Н. Карнет, Н.А. Семенов	177
Исследование методами АСМ и ПЭМ структурно-морфологических параметров наночастиц селена и серебра, стабилизированных графт-сополимерами варьируемой топологии	
С.В. Валуева, М.Э. Вылегжанина, К.А. Митусова, А.В. Якиманский	180
Разработка технологии формирования элементов и устройств МЭМС на основе использования метода динамической силовой литографии	
В. С. Второва, С. А. Терскова	183
Структурно-морфологические особенности нанокомпозитов на основе термостойкого полиамидоимида (ПАИ) с силикатными Na-Mg наночастицами	
Г.Н. Губанова, D.Timri, Э.Н.Корыткова, Н.Н.Сапрыкина, С.В.Кононова	185
Математическое описание диссипации зарядов в диэлектриках	
П.А. Дементьев, Е.В. Дементьева, М.С. Дунаевский	188
Характеризация электромеханических свойств ориентированных углеродных нанотрубок методами атомно-силовой микроскопии	
М.В. Ильина, О.И. Осотова	190
Применение метода АСМ для исследования структуры композитных пленок полипксилитен – сульфид кадмия	
Е.П. Криничная, О.П. Иванова, С.А. Завьялов, Т.С. Журавлева	192
Исследование морфологии поверхности тонких плёнок AlN методом АСМ	
А.В. Лапега, Б.Ц. Дылыков	195
Исследование механических свойств слоистых кристаллов триглицинсульфата методом атомно-силовой спектроскопии	
Р.В.Гайнутдинов, А.К.Лашкова, А.Л.Толстихина, Е.А.Петржик, И.Ф.Кашевич, В.Н.Шут.	197
Закономерные связи температурных изменений атомной, реальной структуры и свойств кристаллов-суперпротоников	
И.П. Макарова, Е.В. Селезнева, А.Л. Толстихина, Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Васильев, В.А. Коморников, Малышкина И.А.	198
Наноразмерные структуры на основе триглицина, сформированные из тонкой пленки на кремниевых подложках под действием органических соединений	
Морозова А.С., Зиганшина С.А., Зиганшин М.А., Бухараев А.А.	199
Использование образца поликристаллического кремния с полусферическими зернами (HSG-Si) для оценки остроты иглы кантилевера	
А.В. Новак, В.Р. Новак, А.В. Румянцев	201
Методы атомно-силовой микроскопии для исследований локально оксидированных образований	
А.А. Сафарзаде	203

О фрактальных свойствах наноразмерных пленок никеля, меди, хрома и титана: сравнительное исследование

А.С. Антонов, Е.М. Семенова, А.И. Иванова, С.А. Третьяков, Н.Ю. Сдобняков,
Д.В. Иванов, М.С. Афанасьев 205

Роль катионного замещения в стабилизации суперпротонных фаз в кристаллах

Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина, И.А. Малышкина,
В.В. Гребенев, В.А. Коморников, И.С. Тимаков 207

Применение аппарата фрактальной геометрии к исследованию наноструктуры и коэрцитивности гетерогенных сплавов SmCoCuFeZr

Е.М. Семенова, М.Б. Ляхова, А.И. Синкевич, Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков 209

Определение микромагнитных параметров одноосных ферромагнетиков по данным магнитно-силовой микроскопии

А.И. Синкевич, Е.М. Семенова, Г.Г. Дунаева 210

Микроскопия поверхности при фазовых переходах в кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

А.Л. Толстихина, Р.В. Гайнутдинов, Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, А.Л. Васильев 212

Описание толщинной зависимости рельефа поверхности эпитаксиальных пленок Mo моделью Кардара-Паризи-Жанга

Л.А. Фомин, И.В. Маликов, В.А. Березин, А.Э. Рассадин, А. Б. Логинов, Б. А. Логинов 214

Исследование атомной и электронной структуры функционализированного графена на пластинах $\beta\text{-SiC}/\text{Si}(001)$

А.Н. Чайка, Д.В. Поторочин, О.В. Молодцова, В.Ю. Аристов, D.E. Marchenko,
A.S. Ciobanu, D.A. Smirnov, A.A. Makarova, M.K. Рабчинский, Н.В. Улин, B. Walls,
K. Zhussupbekov, I.V. Shvets, M.B. Байдакова, П.Н. Брунков, С.Л. Молодцов 215

Формирование нанокристаллов серебра на поверхности Si(557)

А.Н. Чайка, С.И. Божко, А.М. Ионов, И. Свекло, Е.Ю. Постнова, В.Н. Семенов, A. Bisht, E.Rabkin. 217

Исследование липосом с теноктеплазой методом АСМ

Д.А. Некрашевич, Е.И.Дубатовка, Е.Н.Щербакова 219

Исследование композиций гидроксиапатита хитозана атомно-силовой микроскопией

С.М.Югай, Н.Ш.Ашуров, С.Ш.Шахобутдинов, А.А.Атаханов, С.Ш.Рашидова. 221

4. Электронно-лучевая и ионная литографии

Ионная литография кремниевых Фурье-метаповерхностей для оптического диапазона

В.В. Артемов, Е. В. Шмидт, М.В. Горкунов 227

Микроструктуры на основе регулярных трековых мембран и их нелинейно-оптическая диагностика

В.Е. Асадчиков, С.А. Бедин, А.Б. Васильев, В.М. Гордиенко, И.Г. Дьячкова, Н.В. Минаев,
В.П. Назьмов, А.В. Андреев, А.А. Коновко, Ф.В. Потёмкин, Е.А. Мигаль. 228

Выбор оптимальной стратегии электронного экспонирования шаблонов структур КМОП СБИС с технологической нормой 65 нм

В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая 231

Система позиционирования электронного пучка в электронном литографе

В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая 233

Ионно-лучевая литография для приложений когерентной рентгеновской оптики	
П.М. Медведская, И.И. Лятун, И.И. Снигирева, В.А. Юнкин, А.А. Снигирев	234
Особенности распыления диоксида кремния при бомбардировке фокусированным пучком ионов галлия	
А.В. Румянцев, Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков.	237
Формы частиц Ge и Si созданных на поверхности SiO₂ методами электронной и обратной литографии	
Д.Е. Уткин, А.А. Шкляев	238
 5. Электронно-лучевые технологии в микроэлектронике	
Электрические свойства графеноподобных пленок, селективно выращенных на предварительно облученных низкоэнергетичными электронами подложках Si/SiO₂	
М. А. Князев, Д.М. Коротицкая-Седловец, О. А. Солтанович, С.В. Ковешников.	243
Исследования кварца, имплантированного Zn, для применения в мемристорах	
В.В. Привезенцев, В.С. Куликаускас, А.Н. Ковальский, А.Н. Терещенко, А.В. Горячев	245
Исследование передачи энергии возбуждения от тербия к европию в керамике на основе кубического ZrO₂	
А.А.Шакирова, Г.А.Гусев, М.В.Заморянская	248
 6. Рентгеновская кристаллооптика	
Диагностика микропор в монокристаллах методом фазово-контрастного изображения в синхротронном излучении	
Т.С. Аргунова, В.Г. Кон.	251
Новый метод математической реконструкции в рентгеновской микротомографии для исследования изменяющихся объектов.	
А.В. Бузмаков, М.В. Григорьев, М.В. Чукалина, В.Е. Асадчиков, Д.П. Николаев	254
Экспериментальное исследование тонкой структуры рентгенодифракционных картин, полученных от двухблочных кристаллических систем с недифрагирующей зоной	
Г.Р. Дрмеян.	256
Управление параметров отраженного пучка жесткого рентгеновского излучения кристаллом кварца при наличии внешних воздействий	
В.Р. Кочарян, А.С. Гоголев, Э.Г. Багдасарян, А.В. Шагвердян, А.Г. Мкртчян	258
Особенности диагностики термомиграционных р-каналов Si(Al) методом трехкристальной рентгеновской дифрактометрии в геометрии Брэгга	
А.А. Ломов, Б.М. Середин, В.И. Пунегов, А.Ю. Белов, С.Ю. Мартюшов, И.В. Гаврус	261
Влияние γ-излучения на кристаллическую структуру эпитаксиальных пленок Cd_{1-x}Mn_xSe	
Нуриев Г.Р., Мехрабова М.А., Гасанов Н.Г., Казимова А.И., Садыков Р.М.	264
Изучение ионного распыления монокристаллического кремния с целью формирования рентгенооптических элементов	
А.Е. Пестов, М.С. Михайленко, А.К. Чернышев, М.В. Зорина, Н.И. Чхало	266

CVD монокристаллы алмаза высокого структурного совершенства для рентгеновской оптики.	
С. Н. Поляков, А. А. Ломов, И. Л. Шульпина, С. Ю. Мартюшов, В. Н. Денисов, В. Д. Бланк	268
Лауэ дифракция пространственно ограниченных рентгеновских пучков в периодических структурах	
В.И. Пунегов	271
Устройство монохроматора для характеристики параметров двумерных энергодисперсионных рентгеновских детекторов	
В.Е. Асадчиков, Ю.М. Дымшиц, А.В. Лапкин, В.А. Рожков, Б.С. Рошин, Е.А. Черепанова, Г.А. Шелков	274
Исследование распространения поверхностных и псевдоповерхностных акустических волн в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии	
Д.В. Рощупкин, Д.В. Иржак, Е.В. Емелин, О.А. Плотицына	275
Определение оптических постоянных в области резонансного фотопоглощения на примере фуллерита C_{60}	
Р. Н. Скандаков, С. В. Некипелов, О. В. Петрова, Д. В. Богачук, В. Н. Сивков, Д. В. Сивков	276
Рентгеновский дифракционный интерферометр с одной щелью: численное моделирование и аналитика.	
В.Г. Кон, И. А. Смирнова	277
Планарная преломляющая оптика на основе кремния для источников рентгеновского излучения: метрология и совершенствование методов изготовления	
М.Н. Сороковиков, Д.А. Зверев, В.А. Юнкин, С.М. Кузнецов, И.И. Снигирева, А.А. Снигирев	280
Особенности формирования деформационных полос в кристаллах	
Э.В. Суворов, И.А. Смирнова	283
7. Многослойная оптика для рентгеновского и экстремального ультрафиолетового диапазона	
Измерения абсолютных значений интенсивности излучения в диапазоне длин волн 6,6-32 нм мишени из нержавеющей стали при импульсном лазерном возбуждении	
С. А. Гарахин, И.Г. Забродин, С.Ю. Зуев, А.Я. Лопатин, А.Н. Нечай, А.Е. Пестов, А.А. Перекалов, Р.С. Плешков, В.Н. Полковников, Н.Н. Салашенко, Р.М. Смертин, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало	289
Сглаживание профиля и полирование поверхности рентгеновской дифракционной Si-решетки треугольного профиля	
Д. В. Мохов, Т. Н. Березовская, Е. В. Пирогов, А.В. Нащекин, В. А. Шаров, Л. И. Горай	291
Исследование абсолютных интенсивностей эмиссионных линий газоструйных мишеней	
А.Н. Нечай, А.А. Перекалов, Н.Н. Салашенко, Н.И. Чхало	294
Синтез и изучение свойств многослойных зеркал Cr/Be для диапазона жесткого рентгеновского излучения	
Р.С. Плешков, В.Н. Полковников, М.В. Свечников, Н.И. Чхало	296
Программа коррекции локальных ошибок формы малоразмерным ионным пучком на основе матричного алгоритма	
А.К. Чернышев, А.Е. Пестов, М.С. Михайленко, Н. И. Чхало, М. Н. Торопов, И. В. Малышев, А. А. Ахсаханян, В. Н. Полковников, М. В. Зорина	299

8. Применение рентгеновской оптики для исследования микро- и наноструктур

Оптические преобразования с нормально и наклонно расположенными объектами

А.С. Бусаров 303

Пути использования Si-решеток-подложек с блеском для работы в различных диапазонах спектра – от экстремального ультрафиолета до жесткого рентгена

Л.И. Горай 305

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия молекулярных металлокомплексов порфиринов с металлами с различными заполненными f оболочками

Р.Н. Можиль, А.М. Ионов, С.И. Божко, В.Д. Румянцева 308

Импульсный жидкоструйный лазерно - плазменный источник МР и ЭУФ излучения

А.Н. Нечай, А.А. Перекалов, Н.Н. Салашенко, Н.И. Чхало 310

Параболическое уравнение в задачах рентгеновской оптики

Р.М. Фещенко, И.А. Артюков, А.В. Виноградов 312

Нанофокусировка синхротронного излучения с использованием адиабатической преломляющей линзы

В.Г. Кон, М.С. Фоломешкин 315

9. Рентгеновская микроскопия и томография

Многомасштабное исследование структуры полилактидов

Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Волков В.В., Дьячкова И.Г., Золотов Д.А., Кривоносов Ю.С., Кротова Л.И., Трифанова Е.М., Дунаев А.Г., Попов В.К. 321

Статистическая теория формирования рентгендифракционного фазового контраста

В.А. Бушуев 322

Рентгеновский микроскоп с высоким пространственным разрешением (≥ 2 мкм) и временным разрешением 1 нс

Е.В. Грабовский, А.Н. Грибов, А.О. Шишлов, С.Ю. Бодягин, К.Н. Митрофанов, О.Б. Решетняк 324

Рентгено-дифракционные исследования дислокационных структур в монокристаллическом кремнии

И.Г. Дьячкова, В.Е. Асадчиков, А.В. Бузмаков, В.А. Григорьев, Д.А. Золотов, П.В. Конарев, Э.В. Суворов 325

Новые подходы к решению задачи визуализации дефектов в монокристалле кремния по данным рентгеновской дифракционной томографии

Д.А. Золотов, В.Е. Асадчиков, А.В. Бузмаков, В.В. Волков, В.А. Григорьев, И.Г. Дьячкова, П.В. Конарев, Э.В. Суворов, Ф.Н. Чуховский 327

Формирование двойного изображения в полихроматическом излучении в лауэ-геометрии дифракции

Д.А. Золотов, В.Е. Асадчиков, А.В. Бузмаков, И.Г. Дьячкова, М.В. Григорьев, И.А. Щелоков 329

Определение морфологических параметров пористых керамических мембран методом рентгеновской микротомографии

М.В. Григорьев, Ю.С. Кривоносов, А.В. Бузмаков, М.В. Чукалина, В.Е. Асадчиков, В.И. Уваров 331

Вглубь времен с синхротронной и нейтронной визуализацией	
К.М. Подурец, Е.С. Коваленко	334
Высокоразрешающий зеркальный рентгеновский микроскоп на длину волны 13.88 нм	
Д.Г. Реунов, И.В. Малышев, Н.Н. Салащенко, М.Н. Торопов, Н.И. Чхало	336
Настольный источник мягкого рентгеновского излучения на основе плазмы капиллярного разряда	
А.А. Самохвалов, Сергушичев К.А., Елисеев С.И., Смирнов А.А., Бронзов Т.П., Гетман Д.В., Большаков Е.П., Бурцев В.А.	338
Совмещение изображений в задаче формирования мультиспектрального изображения из полутонных, собранных в различных экспериментальных условиях	
М.В. Чукалина, А.В. Бузмаков, А.С. Ингачева	339
 10. Новые методы исследования микро- и наноструктур с использованием синхротронных и лабораторных источников рентгеновского излучения	
Лабораторный комплекс для тестирования рентгеновской оптики и адаптации синхротронных методов исследования.	
А.А. Баранников, С.Н. Шевырталов, Д.А. Зверев, А.С. Нарикович, А.В. Сеницын, И.Б. Панормов, И.И. Снигирева, А.А. Снигирев.	343
Пределы нанофокусировки синхротронного излучения с помощью составной преломляющей линзы	
В.Г. Кон, М.С. Фоломешкин.	346
Проект станции «Наноскопия в окне прозрачности воды» для синхротрона СКИФ	
И.В. Малышев, Н.И. Чхало, Д.Г. Реунов, Я.В. Ракшун, В.А. Чернов, И.А. Щёлоков.	349
MgF₂ однолинзовый монохроматор на область спектра 115-140 нм	
Е.А. Вишняков, А.О. Колесников, А.В. Митрофанов.	352
Рентгеноспектральные исследования титанатов кальция-меди, допированных атомами 3d-металлов	
С.В.Некипелов, Н.А.Жук, О.В.Петрова, Сивков Д.В., Бакина К.А., Бокачук Д.В., Скандаков Р.Н., В.Н. Сивков.	354
Исследования карбонат-замещенного апатита кости методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии поглощения	
О.В. Петрова, H Ehrlich	356

Секция 1.

Диагностика полупроводниковых материалов и
структур

Исследование свойств дислокаций в GaN методом катодолюминесценции в РЭМ

П.С. Вергелес¹, Ю.О. Куланчиков¹, Е.Б. Якимов^{1,2}, В.И. Орлов^{1,3}, А.Я. Поляков²

¹ ИПТМ РАН, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.6

² НИТУ «МИСиС»,

³ ИФТТ РАН, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2

Поскольку GaN и твердые растворы на его основе являются перспективными материалами для создания различных мощных приборов микроэлектроники таких, как мощные диоды и лазерные структуры, а также транзисторы для силовой электроники, то эти материалы все шире используются для производства указанных приборов. Однако, несмотря на широкий научный интерес к этим материалам и большое количество исследований, до сих пор остаются не решенными некоторые проблемы. Одна из этих проблем связана со свойствами дислокаций. Многими группами исследователей различными методами исследований (химическое травление, методы катодолюминесценции (КЛ) и наведенного тока (НТ)) было установлено, что дислокации в GaN могут вводиться уже при комнатной температуре даже при очень маленьких деформационных нагрузках [1-10]. Известно, что в GaN свежевведенные при индентировании дислокации распространяются вдоль шести направлений $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ в нескольких плоскостях скольжения, наклоненных к поверхности, формируя таким образом дислокационную розетку. Каждое направление имеет две ветви, образованных двумя углами отпечатка от индентора. Кроме того, в кристаллах с низкой плотностью ростовых проникающих дислокаций могут быть также обнаружены дислокации, лежащие в базисной плоскости [0001], что коррелирует с результатами приведенными в [10]. Кроме того, было обнаружено, что при пластической деформации GaN n-типа при комнатной температуре появляется люминесценция с энергией фотона 3.1 эВ [5, 8-10], которую в литературе чаще всего связывают с винтовыми дислокациями. Вместе с тем было установлено, что не все кристаллы n-GaN при деформации демонстрировали такое свечение.

Соответственно, возникают вопросы об энергии активации скольжения дислокаций в GaN, а также о природе люминесценции с энергией 3.1 эВ.

В этой работе приведены результаты оценки энергии активации скольжения дислокаций в GaN с разным типом легирования из температурной зависимости дислокационной розетки, а также результаты исследования природы дислокационной люминесценции.

Исследования проводились на нескольких образцах. Первый – это кристалл GaN n-типа толщиной порядка 500 нм, выращенный на сапфировой подложке с ориентацией [0001] методом гидридной паровозной эпитаксии (HVPE). Второй тип – светодиодная структура с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN с толстым (1600 нм) верхним слоем p-GaN с уровнем легирования Mg порядка $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Максимум излучения катодолюминес-

ценции вблизи перехода зона-зона в этой структуре смещен в красную область по отношению к ширине запрещенной зоны в следствие высокой концентрации Mg [11,12]. Образцы подвергали пластической деформации путем вдавливания в базисную плоскость {0001} с использованием алмазного индентора Виккерса под нагрузкой 1 Н и временем выдержки около 10 с. Использовались температуры деформации 300, 373, 473, 573, 673, 773 и 873 К. Дислокационные розетки, образованные вдавливанием, выявлялись с помощью КЛ из-за их способности повышать скорость безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Исследования КЛ проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM6490, оборудованном системой Gatan MonoCL3 с фотоумножителем Hamamatsu в качестве детектора. Изображения КЛ были получены как в панхроматическом режиме при комнатной температуре, так и в монохроматическом режиме при регистрации фотонов с энергией 3,1 эВ при энергии электронного пучка 10 кэВ и токе пучка порядка 0,1 нА. При такой энергии пучка глубина проникновения электронов составляет около 350 нм, а глубина, на которой сигнал КЛ максимален, составляет около 82 нм [13].

На Рис.1а,б приведены КЛ изображения в панхроматическом режиме дислокационные розетки в GaN n- и p-типа соответственно, образовавшиеся после индентирования при комнатной температуре. Белыми квадратиками обозначены отпечатки от индентора. Видно, что уже при комнатной температуре в GaN p-типа при индентировании при комнатной температуре дислокационная розетка приобретает вид «звезды Давида» (Рис.1б), в то время как в n-GaN при комнатной температуре дислокации бегут только от углов отпечатка (Рис.1а). Как было показано в [14], подобная дислокационная розетка в n-GaN образовывается только при температурах выше 473К. Это означает, что в p-GaN скольжение в поперечных плоскостях, расположенных вдали от углов отпечатка, более эффективно, чем в GaN n-типа, что можно объяснить предположением, что энергия активации скольжения дислокаций зависит от уровня и/или типа легирования.

В [14,15] было показано, что расстояние от центра отпечатка до лидирующей дислокации можно описать выражением

$$L = A P^{m/(2m+1)} v_d^{1/(2m+1)} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT(2m+1)}\right], \quad (1)$$

где константы v_0 , m and τ_0 определяются экспериментально для различных материалов, ΔE есть энергия активации для подвижности дислокации, A – некоторая константа, связанная с коэффициентом

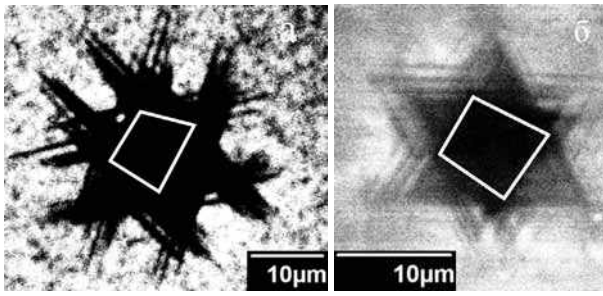


Рис. 1. Панхроматические КЛ изображения дислокационных розеток в n-GaN (а) и GaN p-типа при индентировании при комнатной температуре. Нагрузка на инденторе была равна 1Н.

Пуассона, P – это нагрузка, а t_d – продолжительность деформации. Наши измерения показали, что L от P зависит как $P^{0.5}$, что говорит о том, что параметр $m \geq 3$. Вместе с тем, согласно теоретическим работам по оценке энергии активации скольжения дислокаций величину m можно оценить в диапазоне от 2.8 до 5 [16,17]. Подобную температурную зависимость можно получить и для дистанции, пройденной дислокацией в поперечной плоскости, расположенной вдали от угла отпечатка [14]:

$$L_1^{2m+1} F(m) = V_0 \left(\frac{AP}{\tau_0} \right)^m t_d \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right], \quad (2)$$

где

$$F(m) = \left[\frac{1}{2m+1} + \frac{m}{1!(2m-1)} + \frac{m(m-1)}{2!(2m-3)} + \dots + 1 \right]. \quad (3)$$

Однако из Рис.1б видно, что контраст КЛ изображения в p-GaN существенно меньше, чем в образце n-типа, что объясняется тем, что в этом образце малое время жизни неравновесных носителей заряда из-за высокого уровня легирования, что приводило к существенной ошибке измерения дистанции L . Поэтому, для оценки энергий активации движения дислокаций в обоих случаях была использована зависимость L_1 от температуры. На Рис.2 приведены экспериментальные и расчетные зависимости L_1 от температуры индентирования.

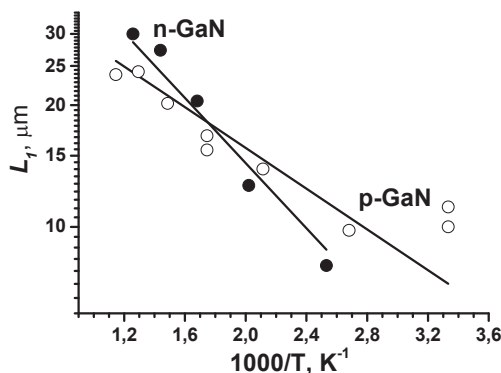


Рис. 2. Экспериментальные (фигуры) и расчетные (сплошные линии) температурные зависимости размера дислокационных розеток для n-GaN и p-GaN.

Из приведенных зависимостей оценки энергии активации скольжения дислокаций ΔE дают следующие значения: 720 ± 160 meV в n-GaN, в то время

как в эпитаксиальной пленке GaN p-типа ΔE равна 450 ± 100 meV. Такая разница в энергии активации скольжения дислокаций может быть объяснена предположением, что эта величина в GaN зависит от уровня легирования и/или типа легирования. Эти значения энергии активации скольжения дислокаций имеют хорошее совпадение с теоретическими оценками, полученными в работе [16].

Как уже было отмечено ранее, при пластической деформации GaN может появляться люминесценция с энергией фотона 3.1 эВ. На Рис.3 приведены панхроматическое и монохроматическое (энергия регистрируемого фотона 3.1 эВ) одной и той же деформированной при помощи царапины области.

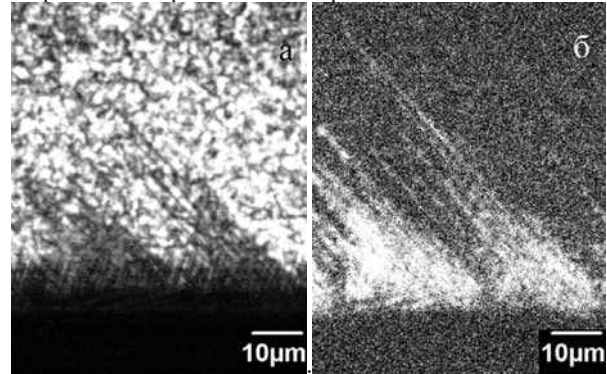


Рис. 3. Панхроматическое КЛ (а) и монохроматическое (б, энергия фотона 3.1 эВ) изображения одного и того же фрагмента царапины.

Было обнаружено, что при длительной выдержке (порядка года) деформированного образца на атмосфере при комнатной температуре подобная светлая люминесценция исчезает. Такое поведение люминесценции противоречит распространенному в литературе мнению, что данное свечение связано с ращепленными винтовыми дислокациями, лежащими в базисной плоскости. Однако, такое поведение легко объяснить в рамках предположения, что данное свечение связано с атмосферой точечных дефектов, остающихся после прохождения дислокации, и которые могут перестраиваться при комнатной температуре, что в свою очередь приводит к исчезновению люминесценции с энергией фотона 3.1 эВ.

Таким образом, в ходе наших исследований были оценены энергии активации скольжения дислокаций в кристаллах GaN с разным типом легирования: 720 ± 160 meV в n-GaN и 450 ± 100 meV для GaN p-типа. Кроме того, наши результаты показывают, что светлая люминесценция, скорее всего связана со следами за дислокациями, а не с самими дислокациями.

1 S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, C. Jagadish, M. Toth, M. R. Phillips, and M. V. Swain, Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 3373.

2 J. L. Weyher, M. Albrecht, T. Wosinski, G. Nowak, H. P. Strunk, S. Porowski, Mater. Sci. Engineer. B, 2001, 80, 318.

3 S.-R. Jian, Appl. Surface Sci., 2008, 254, 6749.

4 I. Ratschinski, H. S. Leipner, F. Heyroth, W. Fränzel, R. Hammer, M. Jurisch, Philosoph. Mag. Lett., 2010, 90, 565.

- 5 J. Huang, K. Xu, X. J. Gong, J. F. Wang, Y. M. Fan, J. Q. Liu, X. H. Zeng, G. Q. Ren, T. F. Zhou, H. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98, 221906.
- 6 M. Fujikane, T. Yokogawa, S. Nagao, R. Nowak, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2013, 52, 08JJ01.
- 7 P. G. Caldas, E. M. Silva, R. Prioli, J. Y. Huang, R. Juday, A. M. Fischer, F. A. Ponce, *J. Appl. Phys.*, 2017, 121, 125105.
- 8 O. S. Medvedev, O. F. Vyvenko, A. S. Bondarenko, V. Yu. Mikhailovskii, E. V. Ubyivovk, P. Peretzki, M. Seibt, *AIP Conf. Proc.*, 2016, 1748, 020011.
- 9 O. Medvedev, O. Vyvenko, E. Ubyivovk, S. Shapenkov, A. Bondarenko, P. Saring, M. Seibt, *J. Appl. Phys.*, 2018, 123, 161427.
- 10 P. S. Vergeles, V. I. Orlov, A. Y. Polyakov, E. B. Yakimov, Tachwan Kim, In-Hwan Lee, *J. Alloys Compd.*, 2019, 776, 181.
11. M. A. Reshchikov, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, 2005, 97, 061301
12. S.F. Chichibu, K. Shima, K. Kojima, S. Takashima, M. Edo, K. Ueno, S. Ishibashi, and A. Uedono, *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 112, 211901
- 13 E. B. Yakimov, S. S. Borisov, S. I. Zaitsev. *Semiconductors* **2007**, 41, 411.
- 14 V. I. Orlov, P. S. Vergeles, E. B. Yakimov, X. Li, J. Yang, G. Lv, and S. Dong, *Phys. Status Solidi A*, 2019, 216, 1900163
- 15 I. V. Gridneva, Yu. V. Milman, V. I. Trefilov, S. I. Chugunova, *Phys. Status Solidi A* 1979, 54, 195.
- 16 N. S. Weingarten, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2015, 1741, mrsf14-1741-aa01-03.
- 17 A. Maniatty, P. Karvani, *J. Engineer. Mater. Technol.* 2015, 137, 011002

Preparation and characterization of ZnO films doped by europium for solar cells

V.F. Gremenok^{1,2}, E.P. Zaretskaya¹, A.V. Mudryi¹, V.V. Khoroshko², A.N. Pyatlitski³, T.V. Piatlitskaya³, M.V. Gapanovich⁴, V.V. Rakitin⁴, N.N. Musayeva⁵

¹SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus", 220072, Minsk, P. Brovka Str. 19, Republic of Belarus

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 220013, Minsk, P. Brovka str., 6, Republic of Belarus

³JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, 220108, Minsk, Kazintsa I.P. str., 121A, Republic of Belarus

⁴Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, 142432, Chernogolovka, Ac. Semenov av. 1, Russian Federation

⁵Institute of Physics, ANAS, H. Javid ave. 131, AZ1143, Baku, Azerbaijan

Zinc oxide (ZnO) thin films have been widely investigated due to their great potential for different types of applications such as gas sensors, transparent electrodes, light-emitting diodes, solar cells, UV photodetectors [1,2]. However, their electrical and optical properties can be improved by doping with different elements. In recent years, the interest in preparing ZnO thin films doped with lanthanide elements (Ln^{3+}) has increased due to the interesting properties that can be obtained by using 4f valence electron elements [3 - 8]. It is well known that rare-earth (RE) ions (erbium, terbium, europium, thulium, and so on) are a special kind of photoactive centers with narrow emission lines and long emission lifetimes in various semiconductor materials. Europium (Eu) is of particular interest among rare-earth elements because it shows an intense luminescence in the red spectral region around ~ 620 nm [2]. It has been demonstrated that Eu acts as an optically active center if it is surrounded by oxygen forming a pseudo-octahedron structure [9]. This means that Eu replacing Zn in the ZnO matrix forms Eu_2O_3 and does not act as an optically active center. Therefore, an annealing treatment is required to change Eu local structure, forming clusters either in the ZnO matrix or at the grain boundaries.

In the present work, the influence of Eu ions on the structural and optical properties of ZnO films thermally treated at 400 – 600 °C was investigated.

ZnO thin films were fabricated on silicon substrates by reactive magnetron sputtering of zinc target doped with Eu element in an argon (Ar) atmosphere with oxygen (10% Ar and 90% O_2) at a pressure of 5×10^{-3} Torr [10]. Europium oxide (Eu_2O_3) pellets were placed on the electron race of the ZnO target surface. The films were grown on the substrates kept at 25 °C. The power density applied to the cathode was 2.0 W/cm^2 and the deposition time was 1 h. Prior to the deposition, all substrates were submitted to the cleaning procedure in an ultrasonic bath for 5 min to remove mechanical pollution and then sent to cleaning in propanol for 5 min and drying with nitrogen flow. After cleaning, all the substrates were placed in the load lock chamber of the deposition unit. The thicknesses of the films were about 700 - 1000 nm. The doping concentrations were in the range of 0.0 - 2.0 wt. % and the annealing temperature varied from 400 to 600 °C. The samples have been annealed for 30 – 60 min in a quartz tubular furnace.

The structural characteristics of ZnO films were analyzed using Ultima IV X-ray diffractometer (Rigaku) in grazing incidence X-ray diffraction (GIXD). Chemical composition and the depth profile of elements

were determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX) and Auger electron spectroscopy (AES). Photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) measurements were carried out by employing a 1000 W Xe lamp as an excitation source combined with a grating monochromator (600 grooves/mm, focal length ~ 0.3 m).

Figure 1 shows the XRD spectra of the doped samples with different Eu-compositions of 0.5, 1, and 2 wt. %, which have peaks at around 34.5° and correspond to (002) diffraction peak of hexagonal wurtzite ZnO. According to X-ray analysis, ZnO films are polycrystalline and crystallize with a strong preferred orientation along the (001) direction and the c -axis perpendicular to the substrate. The diffraction patterns of ZnO films show the first-order reflection of the (002) plane and the second-order reflection of the (004) at $2\theta = 34.5^\circ$ and 72.4° , respectively. The angular position of both peaks is in good agreement with JCPDS card data for nominally pure ZnO [11]. Experimental data indicate that single phase ZnO:Eu layers without any binary phases (europium-oxygen containing compounds) may be fabricated under technological conditions. The as-deposited ZnO thin films did not show any feature related to the Eu_2O_3 phase, suggesting that Eu atoms are either substitutionally replacing Zn in the ZnO lattice or segregated to the non-crystalline region in grain boundaries [7-9].

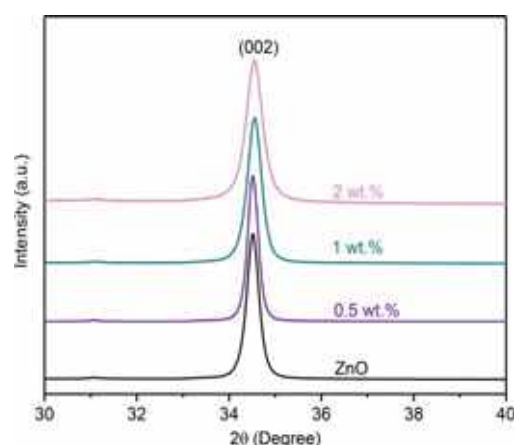


Fig. 1. XRD patterns for ZnO and Eu-doped ZnO films.

On the other hand, when the samples were annealed, the microstructure of the films was not changed by the plausible oxidation of Eu and presented the Eu_2O_3 phase in the XRD patterns (the annealing process was done in an air atmosphere). The presence of the Eu_2O_3 phase was not observed in the sample, associated either with

the relatively small amount of Eu atoms incorporated into the film (low doping level) or due to the absence of those phases for the employed deposition conditions. The lattice parameter value of the films has been estimated from the diffraction peaks related to the ZnO wurtzite structure. All as-deposited films showed c parameter values slightly higher than that of ZnO powder material ($c = 0.521$ nm) [2], indicating that the unit cells of thin films are elongated along the c -axis and the compressive forces were predominant as usual in RF sputtered ZnO thin films. The internal compressive stress in the as-deposited films is assigned to the bombardment of energetic particles during the deposition and not to the thermal stress originating from the difference between the thermal expansion coefficients of the film and the substrate [2].

After the annealing, the peaks were shifted to higher diffraction angles and all the films showed lattice parameters (a and c) slightly lower than the ideal values for undoped ZnO films. This suggested that the stress was changing from compressive to tensile. It is possible that such a high temperature of 600 °C produced tensile stress due to the mismatch between thermal energy coefficients when the films cooled down [7].

It was also observed that the annealing produces variation in the intensity of the main diffraction peak ($2\theta = 34.5^\circ$) and showed an increase in its intensity, which unequivocally indicates an enhancement of the film's crystalline arrangement. The average crystallite size in the direction of normal to the reflecting planes was increased after the annealing process. The c -axis lattice constant was calculated by the Bragg relation and the average grain size was found by the Scherrer's equation.

The composition of the thin films before and after the annealing was estimated from the EDX measurements and appeared to be invariable after the heat treatment (Table 1). The chemical composition was determined by averaging the concentration values from 10 different points on the surface of the same film. The EDX spectrum of each film shows the signals of Zn, O, Si, where the signal of Si is only from the silicon substrate. Because the Eu concentration is too low, there is no signal for the Eu element due to the low doping content.

Table 1. Chemical composition of ZnO thin films fabricated on silicon substrates.

Sample	Annealing temperature, °C	Zn, at. %	O, at. %	Eu, at. %
i-ZnO	25	50.2	49.8	
ZnO:Eu	400	50.1	49.9	< 0.5
ZnO:Eu	600	49.0	50.0	< 0.5

A similar elemental composition of ZnO thin films has been confirmed by Auger electron spectroscopy method. The AES spectra were analyzed over a range of kinetic energies from 100 to 1400 eV using the primary

electron beam of energy 5 keV. The spectrum of each film shows the signals of Zn, O, and Si, where the signal of Si is only from the substrate. Because the Eu concentration is too low, there is no signal for the Eu element due to the low doping content. The depth profile of the elements is shown in Fig 2. As seen, Zn and O atomic concentrations remained fairly uniform through the depth of the ZnO thin film.

The surface morphology and microstructure of ZnO:Eu thin films were found to be dependent on the preparation conditions. As evident from SEM images, the large well-faceted grains without any porosity with a dense character of the material may be fabricated on silicon substrates (Fig. 3). The difference in the morphology of as-grown and Eu doped ZnO films after the annealing is reflected by the size and shape of grains. ZnO films exhibit large-scale grain size of $\sim 0.1 - 0.3$ μm . Both films with undoped or doped could present fewer grain boundaries due to the absence of Eu ions at the grain boundaries. The annealing might have helped the grains to grow much bigger, since high-temperature annealing stimulates the migration of grain boundaries and causes the coalescence of more grains.

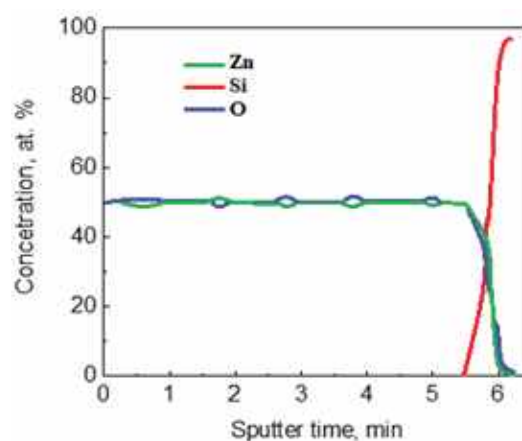


Fig. 2. AES spectra of ZnO:Eu films on a silicon substrate.

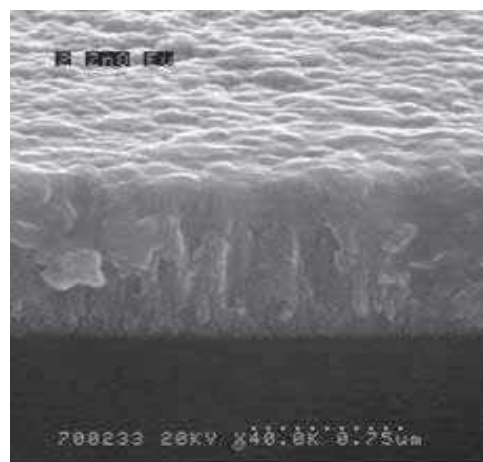


Fig. 3. Micrograph of ZnO:Eu film on Si substrate after annealing at 600 °C.

The average crystal grain size of 0.5 wt.% ZnO:Eu film is larger than those of the ZnO and 1.0 wt.% films,

which is consistent with the narrow FWHM of 0.5 wt.% film and wider FWHM of 1.0 wt.% ZnO:Eu film. Therefore, the increasing of Eu content brings about the smaller grain size and a relatively poor crystalline structure doped films due to the mismatch radius of Eu^{3+} (1.09 Å) to the ZnO lattice (radius of Zn^{2+} is 0.74 Å).

Some attention was concentrated on the photoluminescence and photoluminescence excitation measurements. To determine the nature of the emission, experiments with varying excitation and temperature have been performed. Figure 4 shows the typical PL spectra of ZnO:Eu films on silicon substrates for different annealing temperatures.

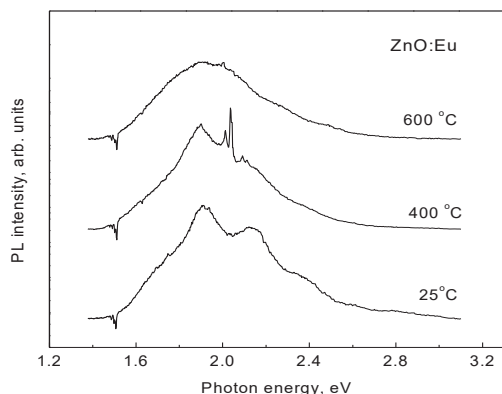


Fig. 4. Room temperature photoluminescence spectra of ZnO:Eu thin films on Si substrates taken for different annealing temperature.

Three broad bands at 2.38, 2.13, and 1.91 eV are presented in the photoluminescence spectrum at room temperature for as-grown ZnO:Eu films. A small shift to the higher energy of about 5 meV is observed for these PL emission bands with increasing measurement temperature in the range of 78 – 300 K. No noticeable spectral shifts for these bands were observed when the excitation power was varied from 1 up to 10 W/cm². Therefore, we can conclude that these bands are due to energy band to deep level optical transitions. The experiments show that the relative intensity of these broad bands was dependent on the growth process and annealing temperature. In particular, the intensity of the green emission band at 2.38 eV decreases with annealing temperature (Fig. 4). A similar behavior of the intensity dependence on annealing temperature has been found for the band at 2.13 eV. Only one broad band at 1.91 eV can be found in PL spectra at annealing temperature higher than 600 °C. The band at 2.38 eV may be related to single ionized oxygen vacancies ($\text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$). The bands at 2.13 eV and 1.91 eV probably are due to optical transitions on oxygen atoms occupied by Zn positions (O_{Zn}) and oxygen interstitial (O_i) [4,5,9]. The most interesting experimental result is an appearance sharp emission peaks at about 2.086, 2.031, 2.006 and 1.894 eV correspond to transitions of Eu^{3+} from $^5\text{D}_0$ to $^7\text{F}_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) electronic states for ZnO:Eu thin films annealed at temperatures in the range of 200 – 600 °C. The more intense red emission related to Eu^{3+} optical transitions observed for ZnO:Eu films after annealing at 400 °C. High-resolution PL spectrum of ZnO:Er related

to red emission is shown in Fig. 5. Photoluminescence excitation spectra show the existence of one broad band at 3.28 eV which respond to the band gap energy of ZnO:Eu material. This band gap value is coinciding with that found from optical absorption measurements for thin films prepared on glass substrates [5,6,9].

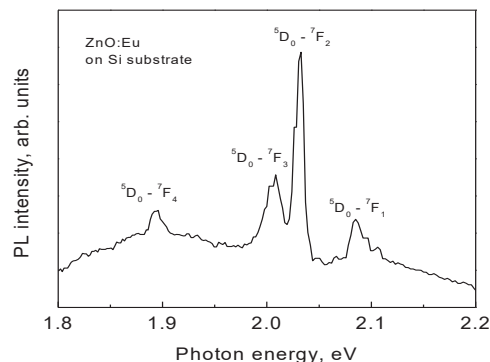


Fig. 5. Room temperature high-resolution PL spectra of ZnO films annealed at 400 °C.

The structural and optical properties of ZnO:Eu thin films grown on silicon substrates were studied by different experimental techniques. ZnO:Eu films exhibit bright red emission at temperature annealing in the range of 400 – 600 °C which may be useful for the additional generation of nonequilibrium charge carriers in the semiconductor layer under sunlight illumination of thin film solar cells.

This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant № T20UK-022), the President's Reserve Fund of the Republic of Belarus (2021 year) and the Russian Federation Ministry of Science and Higher Education (grant № AAAA-A19-119070790003-7).

1. K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R.W. Miles. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2006), 90, 3041–3046.
2. V.A. Coleman, A. Victoria, C. Jagadish. *Basic Properties and Applications of ZnO, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier Science Ltd, Amsterdam, 2006, 600.
3. Y.K. Mishra, G. Modi, V. Cretu, V. Postica, O. Lupan, T. Reimer, I. Paulowicz, R. Adelung. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 14303–14316.
4. O.M. Ntwaeaborwa, S.J. Mofokeng, V. Kumar, R.E. Kroon. *Spectrochim. Acta A.*, 2017, 182, 42–49.
5. V. Kumar, S. Som, M.M. Duvenhage, H.C. Swart. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 308, 419–430.
6. W.L. Dang, Y.Q. Fu, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne. *Superlattices Microstruct.*, 2007, 42, 89–93.
7. A. Ishizumi, S. Fujita, H. Yanagi. *Opt. Mater.*, 2011, 33, 1116–1119.
8. H. Shahroosvand, M. Ghorbaniasl. *J. Lumin.*, 2013, 144, 223–229.
9. L. Douglas, R. Mundle, R. Konda, C. E. Bonner, A. K. Pradhan, J.-L. Huan. *Opt. Lett.*, 2008, 33, 815–817.
10. V. Malyutina-Bronskaya, A.M. Saad, V. Zalesski, T. Leonova, A. Mudryi, V. Fedorov. *Optical Materials*, 2019, 88, 718–722.

Определения типа и концентрации ловушек в тонких слоях HfO_2

Е.В. Дементьева¹, П.А. Дементьев¹, М.В. Заморянская¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая д.26

В настоящее время продолжается поиск и исследование материалов с высокой диэлектрической проницаемостью – high-k диэлектриков. Оксид гафния HfO_2 перспективен в качестве подзатворного диэлектрика в полевых транзисторах, МОП структурах [1, 2], активной среды в приборах флэш памяти [3-5], а также в энергонезависимых элементах резистивной памяти (Resistive Random Access Memory, ReRAM) [4]. Механизм транспорта заряда в high-k диэлектриках является предметом активного изучения [3-6]. Было показано, что в диэлектриках транспорт заряда происходит по дефектам (ловушкам), способным менять зарядовое состояние. Также было показано, что изменение зарядового состояния ловушек может существенно влиять на собственную и примесную люминесценцию [3, 4].

Для анализа локальных свойств диэлектрических слоев и нанокompозитов в данной работе использовалась сканирующая Кельвин-зонд микроскопия. Этот метод позволяет определять наличие и транспорт локализованных зарядов, разделять вклад зарядов различных знаков. Процессы накопления заряда и влияние зарядового состояния ловушек на люминесценцию исследовались при одновременной регистрации динамики поглощенного тока электронного пучка и интенсивности катодолюминесценции различных полос. Такой подход к исследованию ловушек был предложен авторами и апробирован на пленках диоксида кремния на кремнии [7].

Образцы и методы исследования

Были исследованы плёнки HfO_2 толщиной 40 нм, синтезированные на подложке Si(100) методом атомно-слоевого осаждения (АСО), по методике описанной в работе [8]. Затем образцы были отожжены непосредственно в реакторе в потоке N_2 в течение 1 часа при температуре 700 °С. После отжига образец медленно остужался в реакторе до комнатной температуры. Ранее в работе [8] была проведена оценка содержания ловушек в этих пленках на основе ВАХ.

Исследования электрофизических свойств образцов проводились методом Кельвин-зонд микроскопии (КЗМ) при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Ntegra-Aura (NT-MDT, г. Зеленоград, г. Москва) в условиях форвакуума $\sim 10^{-2}$ мбар. Использовались стандартные проводящие АСМ зонды с покрытием из карбида вольфрама (W_2C). На исследуемых образцах были проведены исследования зависимости коэффициента диффузии электронов от температуры, что позволяет определить энергию активации ловушек. Температурный диапазон составлял 300–400 К.

Исследования катодолюминесцентных свойств пленок и динамики поглощенного тока электронного пучка проводилось на электронно-зондовом микроанализаторе CAMEBAX (Cameca, Франция),

оснащенном оптическим спектрометром оригинальной конструкции для регистрации спектров катодолюминесценции [9]. Измерения спектров катодолюминесценции, динамики интенсивности КЛ и поглощенного тока проводились при энергии электронного пучка от 1 до 2,5 кэВ, токе электронного пучка 3 нА и диаметре 10 мкм. Глубина проникновения электронов первичного электронного пучка с энергией 1 кэВ составляет 20 нм, а с энергией 2,5 кэВ – 50 нм, что позволяет исследовать люминесцентные свойства с различной глубины.

Результаты и обсуждения

Были проведены исследования методом КЗМ пленок, выращенных с различными прекурсорами до и после отжига. Обнаружено, что на всех образцах возможно производить изменение зарядовых состояний ловушек путем инъекции в слои зарядов обоих знаков в зависимости от знака внешнего смещения. Для выяснения работающих в данном случае механизмов диссипации был проведен анализ эволюции профилей распределения потенциалов во времени (Рис.1). Для каждого профиля была проведена аппроксимация. Показано, что во всех образцах наблюдается диффузионный характер диссипации заряда.

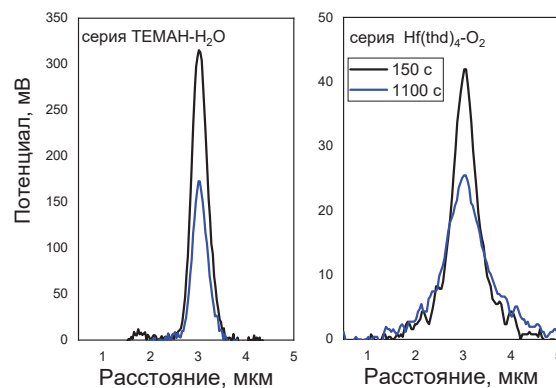


Рис. 1. Профили распределения потенциала в заряженной области для образцов, выращенных с различными прекурсорами. На рисунке указано время регистрации профиля после зарядки.

Также показано, что кривые распределения потенциала для образцов, выращенных с системой прекурсоров $\text{Hf}(\text{thd})_4\text{-O}_2$, хорошо аппроксимируются только двумя функциями Гаусса. Известно, что в случае КЗМ измерений аппроксимация профиля суммой двух гауссовых кривых говорит о наличии слоев с различным коэффициентом диффузии [10]. Таким образом можно предположить, что в этих образцах наблюдается подслои, скорее всего переходный слой SiO_x , в котором также наблюдается диффузия носителей обоих знаков. Были определены энергии активации ловушек во всех образцах.

По полученным динамикам кривых потенциала были определены коэффициенты диффузии в диэлектрических слоях. Показано, что отжиг приводит к появлению энергетического барьера между HfO_2 и подслоем.

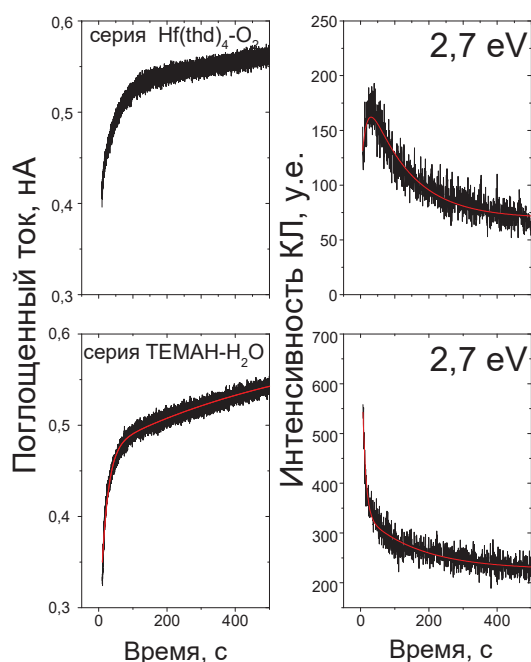


Рис.2. Зависимости поглощенного тока и динамики интенсивности катодолуминесценции полосы 2,7 эВ при облучении электронами пленок HfO_2 , выращенных с различными прекурсорами.

В спектрах КЛ пленок HfO_2 наблюдается полоса с максимумом при 2,7 эВ, связанная с вакансией кислорода [8]. Были получены динамики поглощенного тока и КЛ полосы с максимумом 2,7 эВ (Рис.2). Характерные времена изменения поглощенного тока хорошо согласуются с характерными временами затухания интенсивности полосы. Можно предположить, что вакансия кислорода является ловушкой и, захватывая электрон, перестает быть люминесцентным центром. В образцах, выращенных с системой прекурсоров $\text{Hf}(\text{thd})_4\text{-O}_2$, наблюдается увеличение интенсивности, которое скорее всего связа-

но с люминесценцией подслоя. Была проведена оценка содержания ловушек в образцах. В динамиках поглощенного тока наблюдается только локализация электронов и не регистрируется локализация положительного заряда. Это связано с различной скоростью локализации положительного и отрицательного заряда в материале, что подтверждается исследованиями методом КЗМ.

Выводы

Предложенная совокупность методов позволяет определять тип ловушек, исследовать процессы захвата носителей и процессы их диссипации, определять энергию активации ловушек, исследовать влияние зарядового состояния ловушек на люминесцентные свойства.

1. H. Zhu, J.E. Bonevich, H. Li, C.A. Richter, et al. Appl. Phys. Lett., 2014, 104, 233504.
2. В.А. Гриценко, Д.Р. Исламов. Физика Диэлектрических Пленок: Механизмы Транспорта Заряда Флэш и Физические Основы Приборов Памяти. Изд-во "Параллель", Новосибирск, 2017, 352 с.
3. D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, C.H. Cheng, A. Chin. Appl. Phys. Lett., 2014, 105, 222901.
4. V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, D. R. Islamov, Phys Rep. 2016, 613, 1.
5. S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, et al. Nature Materials, 2004, 3, 868-871.
6. K. Kim, C. Choi, Y. Oh, et al. Japanese Journal of Applied Physics, 2017, 56, 04CN02.
7. П.А. Дементьев, Е.В. Иванова, М.В. Заморянская. ФТТ, 2019, 61, 1448-1454.
8. Д.Р. Исламов, В.А. Гриценко, В.Н. Кручинин, et al. ФТТ, 2018, 60, 2006-2013.
9. М.В. Заморянская, С.Г. Конников, А.Н. Заморянский, ПТЭ, 2004, 4, 62-69.
10. Е.В. Гуцина, М.С. Дунаевский, П.А. Алексеев, et al. ЖТФ, 2014, 84, 122-126.

Структурные свойства пленок ZnO:Tb, осажденных золь-гель методом

Е.П. Зарецкая¹, В.Ф. Гременок¹, В.Б. Залесский², В.В. Малютина-Бронская²,
В.П. Кладко³

¹ ГНПО “Научно - практический центр НАН Беларуси по материаловедению”

Минск, ул. П. Бровки 19, 220072, Беларусь, ezaret@iftp.bas-net.by

² ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника”

Минск, пр. Независимости, 68-1, 220072, Беларусь, oelt@oelt.basnet.by

³ Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины
Киев, пр. Науки 41, 02000, Украина

Методом золь-гель осаждения на кремниевые подложки получены пленки ZnO, легированные Tb. Проведены комплексные исследования фазового, элементного состава и топографии поверхности. Установлено, что ZnO:Tb пленки являются однофазными с базовой решеткой вюрцита ZnO без выраженной текстуры и наличия посторонних фаз. Содержание Tb в сформированных слоях составляет 0,41-0,78 ат.% и соответствует расчетным значениям составов золя. Топография поверхности осажденных слоев характеризуется высокой степенью шероховатости и упаковкой кристаллитов по типу “муаровой” структуры. Профили распределения компонент по толщине ZnO:Tb слоя выявили относительно равномерное распределение цинка и высокую диффузию тербия и кислорода на гетерогранице с кремниевой подложкой.

Ключевые слова: тонкие пленки, золь-гель метод, ZnO:Tb.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO), обладающий уникальным сочетанием опто-электронных свойств, широко применяется для создания целого ряда новых приборов оптики, акустики и электроники [1-3]. Особый интерес представляют пленки ZnO, легированные редкоземельными элементами (РЗЭ), в том числе ионами тербия Tb³⁺, демонстрирующим интенсивную люминесценцию в зеленой области спектра около ~ 280 нм [4,5].

В данной работе исследована зависимость фазового и элементного состава, а также морфологических характеристик пленок ZnO:Tb на кремниевых (р типа -Si) подложках от условий осаждения. Структуры ZnO:Tb/Si сформированы золь-гель методом последовательным осаждением от 4 до 10 слоев ZnO:Tb с заданным соотношением легирующего компонента Tb в растворе золя.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения золь-гель методом слоев на основе пленок ZnO: Tb за основу был взят метод центрифугирования. Пленки синтезировались из золя на основе изопропилового спирта с содержанием солей тербия 0,4 ат.%, 0,6 ат.% и 0,8 ат.%. После нанесения золя на поверхность монокристаллического кремния образцы помещались в термостат, где нагревались пошагово с интервалом 20°C до температуры 350°C, с выдержкой при каждой температуре в течение 10 мин. Процесс нанесения и сушки повторялся до получения нужной толщины.

Фазовый состав и кристаллическая структура осажденных слоев исследовались методом рентгеновского фазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS) на CuK α излучении ($\lambda = 0,1542$ нм), фильтрованным многослойным Ni/графитовым монохроматором при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА.

Элементный состав пленок ZnO:Tb, определялся с помощью энергодисперсионного микро-

рентгеноспектрального анализатора «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания) с разрешением 1 мкм и чувствительностью 0.1 атом. %. Картирование распределения элементов по поверхности пленок проведено на электронном микроскопе ZEISS. Топография поверхности слоев ZnO:Al: исследовалась с помощью высокоразрешающего атомно-силового микроскопа (АСМ) SOLVER Pro 47 (производство фирмы «NT-MDT»).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеновского фазового анализа ZnO:Tb пленки являются однофазными с базовой решеткой вюрцита ZnO без выраженной текстуры и наличия посторонних фаз.

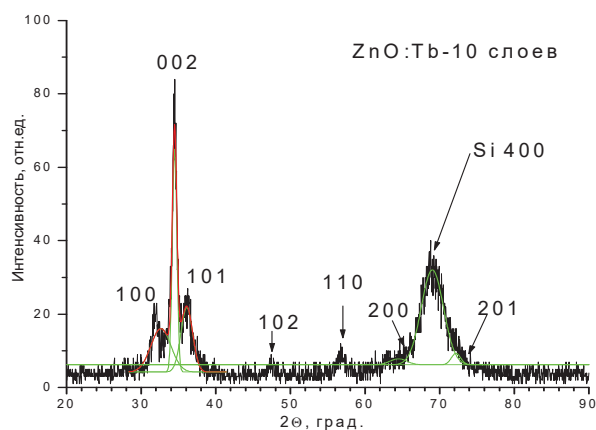


Рис. 1. Рентгенограмма структуры ZnO:Tb/Si.

На дифрактограммах ZnO:Al слоев проявляется основной рефлекс от плоскости (002) ZnO при 34,37°, рефлексы незначительной интенсивности от плоскостей (100), (101), (200), (201) и рефлекс от подложки Si при 69,18° от плоскости (400) (рис. 1). Угловое положение пиков согласуется с JCPDS-

данными для номинально чистого оксида цинка (JCPDS, № 36-1451).

Полученные пленки ZnO:Tb были однородными, не имели видимых проколов и обладали высокой адгезией к подложке. На рис. 2 (а) приведены SEM-изображения поверхности и (б)-изображение скола пленки ZnO:Tb, осажденной на кремниевую подложку с последовательностью 7 слоев с толщиной каждого слоя от 89,2 до 95,2 нм.

Как видно из SEM-изображений пленок ZnO:Tb, они имеют развитую складчатую поверхность (общей площадью, примерно в 20 раз превышающей площадь подложки) с высокой степенью шероховатости и упаковкой кристаллитов по типу “муаровой” структуры.

Такой тип формирования поверхности обусловлен конкурирующими процессами формирования пленки ZnO, содержащей тяжелый элемент (Tb): - миграцией атомов по поверхности подложки; - кристаллизацией агломератов золя на зародышевых центрах.

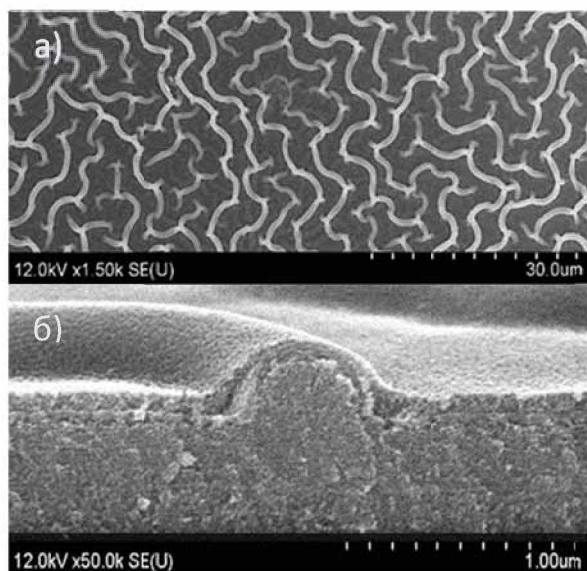


Рис. 2. SEM – (а)изображение поверхности и (б) скола структуры ZnO:Tb/Si.

Присутствие в золе тяжелых элементов приводит к снижению поверхностной скорости миграции атомов, соответственно, коалесценция островков и разрастание непрерывного монослоя на подложке происходит значительно медленнее, чем кристаллизация на зародышевых центрах.

В результате доминирующего воспроизведения материала на островковых фрагментах с направлением роста перпендикулярном подложке формируется пленка с высокой степенью шероховатости поверхности со складчатым микрорельефом. Типичная топография поверхности легированной тербием ZnO пленки, осажденный на Si подложку приведена на рис. 3. На АСМ изображениях пленок ZnO:Tb четко проявляются кластеры с латеральными размерами 0,3–1,2 мкм и высотой 150–350 нм, разделенными траншеями глубиной 50–190 нм. Геометрические размеры кластеров и их протяженность по поверхности коррелируют с концентрацией тербия: - с увели-

чением концентрации Tb их размеры незначительно возрастают.

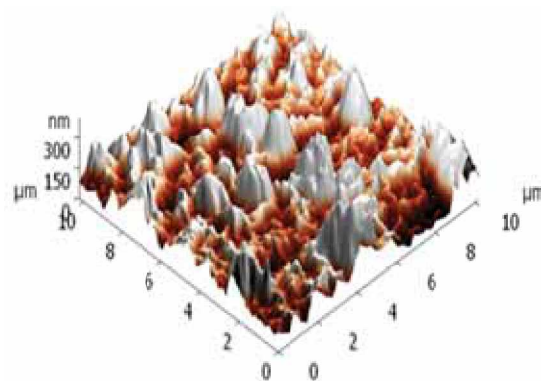


Рис. 3. АСМ изображение поверхности структуры ZnO:Tb/Si.

Содержание Tb в сформированных слоях составляет 0,41–0,78 ат.%, что находится в пределах расчетных значений и хорошо соответствует составам золя.

В таблице 1 приведен элементный состав пленок ZnO:Tb с концентрацией Tb = 0,62 ат.%, осажденной с последовательностью 7 слоев.

Таблица-1. Химический состав пленок ZnO:Tb на кремниевой подложке.

Элемент	Вес. %	Ат. %	Погрешность, ат. %
O	26.19	58/27	3.0
Zn	67.63	36/81	4.2
Si	3.39	4.29	0.2
Tb	2.79	0.62	0.1

Следует отметить, что профили распределения компонент по толщине ZnO:Tb слоя выявили относительно равномерное распределение цинка и высокую диффузию Tb тербия и кислорода на гетерогранице с кремниевой подложкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа вольт-амперных характеристик гетероструктур ZnO:Tb/Si следует, что синтезированные покрытия обладают фоточувствительными свойствами и могут быть использованы как активные слои солнечных элементов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант №Т20УКА-022).

1. Fan JC, Sreekanth KM, Xie Z, Chang SL, Rao KV. Progress in Materials Science (2013), 58, 874–880.
2. Ye ZZ, Lu JG, Zhang YZ, Zeng YJ, Chen LL et al.. Applied Physics Letters (2007), 91,113503–113509.
3. Hsiao C, Huang S, Chang R. Sensors and Materials (2012), 24, 421–441.
4. V. Kumar, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart. J.Colloid Interface Sci. 465 (2016), 465, 295–303.
5. V. Kumar, O.M. Ntwaeaborwa, T. Soga, V. Dutta, H.C. Swart. ACS Photonics (2017), 4, 2613–2637.

Моделирование рентгеновских фотоэлектронных спектров диоксида олова

М.Д. Манякин, С.И. Курганский

Воронежский государственный университет, 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

Фотоэлектронная спектроскопия является важным методом исследования электронного строения твердых тел, поскольку позволяет получать прямую информацию о распределении полной плотности состояний в валентной зоне. В зависимости от энергии облучающего материал излучения выделяют ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию ~ 100 эВ (UPS), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию ~ 1500 эВ (XPS) и фотоэлектронную спектроскопию высоких энергий $\sim 2\text{--}10$ кэВ (HAXPES). Форма экспериментально регистрируемого фотоэлектронного спектра зависит от энергии падающего излучения. Интенсивность тока фотоэлектронов с точностью до постоянного множителя дается как сумма локальных парциальных плотностей состояний n_{sl} с весами, определяемыми сечениями фотоионизации σ_{sl} :

$$I(E, h\nu) \sim \sum_{s,l} \sigma_{sl}(E, h\nu) \cdot n_{sl}(E) \quad (1)$$

где $h\nu$ – энергия возбуждающих фотонов, s – сорт атома, l – орбитальное квантовое число, σ_{sl} – сечение фотоионизации:

$$\sigma_{sl}(E, h\nu) \sim \left| \int \psi_{cs}^* \cdot \hat{r} \cdot \psi_{vsl} dV \right|^2 \quad (2)$$

где ψ_{vsl} – волновая функция начального связанного состояния в валентной зоне, соответствующего энергии E и симметрии l , ψ_{cs} – волновая функция конечного свободного состояния фотоэлектрона, соответствующего энергии $E+h\nu$. Видно, что сечение фотоионизации зависит от симметрии начального состояния электрона l . Причем при изменении энергии рентгеновского излучения сечения фотоионизации для состояний различной симметрии изменяются по-разному, что и приводит к отличиям в форме спектров, регистрируемых при различных энергиях.

В данной работе были проведены расчеты фотоэлектронных спектров диоксида олова – полупроводникового материала, активно применяющегося в различных промышленных областях и являющегося основой для создания новых наноструктур и функциональных материалов. Были рассчитаны спектры при энергиях возбуждения 120, 1486.6 и 8000 эВ и сопоставлены с экспериментальными спектрами, полученными при тех же значениях энергии в работах [1, 2]. Расчеты выполнялись методом линейаризованных присоединенных плоских волн в рамках теории функционала плотности с помощью программного пакета Wien2k [3]. Результаты сопоставления представлены на Рис. 1. Структура всех рассматриваемых спектров характеризуется присутствием трех выраженных максимумов, которые не изменяют своего положения, но изменяют свою относительную интенсивность с увеличением энергии рентгеновских фотонов. При этом для всех значений энергии наблюдается хорошее согласие рассчитанных и эксперимен-

тальных спектров, что свидетельствует о правильности используемых подходов к моделированию и достоверности полученного результата.

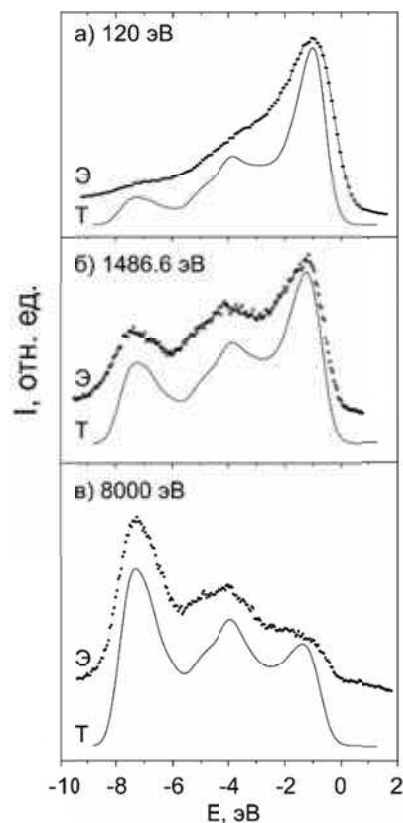


Рис. 1. Сравнение экспериментальных (Э) и теоретических (Т) фотоэлектронных спектров SnO_2 .

Анализируя распределения парциальных плотностей состояний SnO_2 , рассчитанные нами ранее в работе [4], и изменения, происходящие с сечениями фотоионизации, можно заключить, что при энергии 120 эВ основной вклад в спектр вносят p -состояния атомов кислорода. При энергии 1486.6 эВ вклад состояний кислорода по-прежнему доминирует, но становится заметным и вклад электронных состояний атомов олова. При энергии 8 кэВ основной вклад в спектр вносят электронные состояния атома олова.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-53-12042.

1. О.А. Чувенкова, Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, Ю.А. Юраков, Р. Овсянников, Y. Cui, J.-Y. Son, H. Oji, С.Ю. Турищев. Конденсированные среды и межфазные границы, 2014, 16, 513-522.
2. T. Nagata, O. Bierwagen, M.E. White, M.-Y. Tsai, J.S. Speck. J. Appl. Phys., 2010, 107, 033707 (7).
3. M. Bagheri, P. Blaha. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2019, 230, 1-9.
4. С.И. Курганский, М.Д. Манякин, О.И. Дубровский, О.А. Чувенкова, С.Ю. Турищев, Э.П. Домашевская. ФТТ, 2014, 56, 1690-1695.

Влияние γ -излучения на морфологию поверхности эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$

М.А. Мехрабова¹, Г.Р. Нуриев², А.А. Абдуллаева³

¹Институт Радиационных Проблем НАНА, AZ 1143, ул. Б. Вагабзаде, 9, Баку, Азербайджан

²Институт Физики НАНА, AZ1143, пр. Г. Джавида, 131, Баку, Азербайджан

³Азербайджанский Технический Университет, AZ 1148, пр. Г. Джавида, 25, Баку, Азербайджан

Полумагнитные полупроводники $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ являются новым классом полупроводников, физические свойства, которых мало изучены по сравнению с $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Для получения радиационно-стойких, а также радиационно-чувствительных материалов, представляет интерес изучение влияния ионизирующей радиации на физические свойства этих полупроводников [1-6].

В данной работе исследована морфология поверхности эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ($x = 0,05$) исходных и облученных γ -квантами при дозе $D_\gamma \leq 70 \text{ кГр}$ методом атомно-силовой микроскопии помощью АСМ Intera Prima. Были построены двумерные и трехмерные изображения поверхности и гистограммы исследуемых образцов.

Для выявления динамики морфологических изменений поверхности эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ($x=0,05$) и изучения эффектов, наблюдаемых после γ -излучения на поверхности образцов были исследованы 2D, 3D изображения поверхности и кривые распределения элементов поверхности по размерам (гистограммы), полученных помощью АСМ и были анализированы результаты (рис.1).

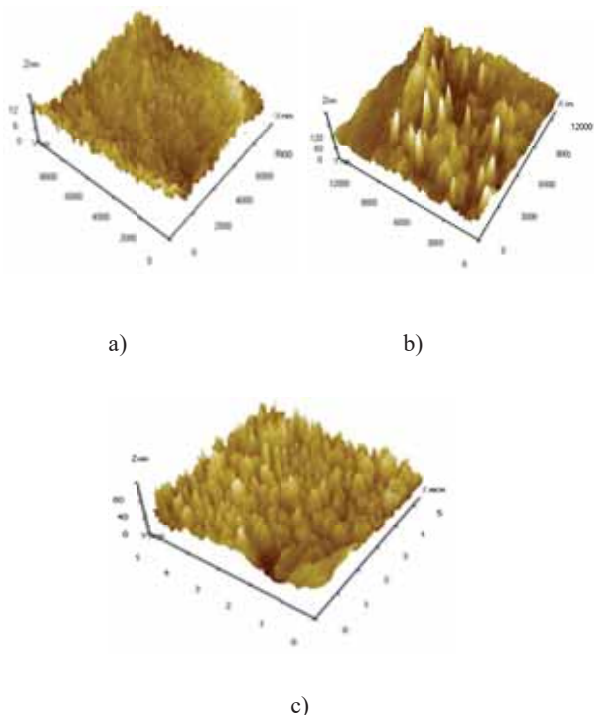


Рис.1. АСМ-изображения поверхности эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ($x = 0,05$): а) $D_\gamma = 0$, б) $D_\gamma = 25 \text{ кГр}$, в) $D_\gamma = 50 \text{ кГр}$

На рис.1, показаны трехмерные изображения поверхности тонких пленок до и после облучения. Из рис.1,а видно, что высота поверхности полученного слоя составляет 14нм, дефекты равномерно распределены по поверхности. После облучения образцов γ -квантами при дозе $D_\gamma = 25 \text{ кГр}$ наблюдаются крупные дефекты высотой 140нм с неравномерным распределением (рис.1,б). При дозе облучения $D_\gamma = 50 \text{ кГр}$ размер и высота дефектов уменьшаются до 80нм, а распределение по поверхности становится однородным (рис.1,в). При значениях дозы облучения $D_\gamma > 50 \text{ кГр}$ поверхность образцов ухудшается, что свидетельствует о снижении радиационной стойкости эпитаксиальных пленок.

Подтверждение трехмерных изображений поверхности хорошо видно на гистограммах. Как видно из рис.2,а, необлученный образец в основном содержит наночастицы размером 30-35нм в количестве 15000. После облучения дозой $D_\gamma = 25 \text{ кГр}$ размер наночастиц на поверхности эпитаксиальных слоев увеличился до 70-140нм, а их количество составило 4500 (рис.2,б). После облучения образца γ -квантами при дозе $D_\gamma = 50 \text{ кГр}$ размер наночастиц достигал 30-70 нм, а количество составляло 5000 (рис.2,в).

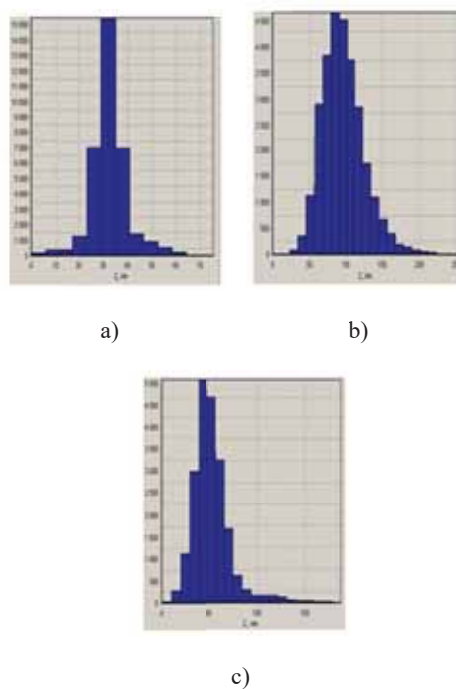


Рис.2. Гистограммы эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ($x = 0,05$): а) $D_\gamma = 0$, б) $D_\gamma = 25 \text{ кГр}$, в) $D_\gamma = 50 \text{ кГр}$

На основе анализа АСМ исследований и изучения литературных данных можно сделать вывод, что в исходном образце имеются структурные дефекты типа дислокации, кластеры, вакансии и т.п. При облучении образца γ -квантами ($E=1,25\text{МэВ}<5\text{МэВ}$) образуются вторичные электроны, которые приводят к ионизации образца и изменению заряда состояния. В конечном итоге происходит перераспределение зарядов.

Радиационные дефекты типа Френкелевской пары могут образоваться при облучении эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ($x=0,05$) малыми дозами. Вероятность образования Френкелевских пар больше, чем других радиационных дефектов, так как, сечение взаимодействия эпитаксиальных пленок малой толщины с квантами при проникновении радиоактивного излучения в кристалл сравнимо с минимальной энергией, необходимой для перемещения атома. Изменения, связанные с облучением поверхности образца, хорошо видны на трехмерных изображениях поверхности и гистограммах (рис.1, рис.2). Следовательно, динамическое изменение рельефа поверхности зависит от поглощенной дозы γ -излучения.

Таким образом, методом АСМ изучены морфологические изменения, происходящие на поверхности эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ($x=0,05$) под действием γ -излучения. Получены трехмерные изображения поверхности и гистограммы исходных и облученных образцов эпитаксиальных пленок. Установлено, что динамика изменения рельефа поверхности образцов зависит от величины дозы поглощенного γ -излучения. При значениях дозы облучения $D_\gamma > 50\text{кГр}$ поверхность образцов ухудшается, что свидетельствует о снижении радиационной стойкости эпитаксиальных пленок.

Ключевые слова: Эпитаксиальные пленки, морфология, поверхность, γ –излучение, АСМ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке проекта SOCAR-2019.

Литература

1. П. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю. Сидоренко, В. Стельман, Н. Ланчук. Проводимость на переменном токе и электронный парамагнитный резонанс соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$. Физика и техника полупроводников, 2007, том 41, № 5. с.544-548.
2. П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю.В. Сидоренко, Ю.А. Шостак, А. Родзик. Диэлектрические свойства полупроводниковых соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$. Физика и техника полупроводников, 1999, том 33, вып. 3 с. 270-272.
3. С.А. Пермогоров, Т.П. Суркова, Л.Н. Тенишев. Экситонная люминесценция твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$. Физика твердого тела, 1998, т.40, №5, с.897-899.
4. Нуриев И.Р., Мехрабова М.А., Назаров А.М. Особенности роста и влияние ионизирующего излучения на фотопроводимость эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}(\text{Fe})_x\text{Te}$. Международная научно-техническая конференция и школа по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, НПО «Орион», 2018, с.573-575.
5. A.A. Abdullayeva, M.A. Mehrobova, H.R. Nuriyev, T.I. Kerimova, N.H. Hasanov. A.M.Nazarov Electrical impedance spectroscopy of $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ semimagnetic semiconductors. USBIK 2021 International Congress on Natural Sciences, Turkey, Kayseri, 26-28 February 2021, p.11.
6. A.A.Abdullayeva. Effect of gamma irradiation on optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ epitaxial films. Transactions ANAS, 2020, 11, №5, p.34-37.

Катодолюминесценция карбида кремния, подвергнутого детонационной обработке

В.Ю. Михайловский, В.Б. Божевольнов, А.М. Яфясов

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

Спектр применения карбида кремния (SiC) обусловлен его уникальными свойствами. С позиции электроники полиморфизм SiC дает набор электрофизических свойств в материале того же химического состава. Жаропрочность SiC создаёт сложность получения материала высокого качества. Стоимость производства SiC полупроводникового качества остается значительной[1], что делает актуален поиск новых методов получения SiC с приемлемым отношением цена-качество. Эффективным инструментом модификации свойств сверхтвердых кристаллических материалов является ударно-волновое воздействие[2].

В работе представлены данные по электрофизическим свойствам порошка 3C-SiC(β), подвергнутого ударно-волновому нагружению. Данные по морфологии и составу порошка SiC до и после детонационной обработки получены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновского микроанализа (EDX). Структура излучательных переходов в объеме SiC получена методами катодолюминесценции (КЛ) при комнатной температуре с использованием СЭМ Zeiss Supra 40VP с системой регистрации КЛ GATAN MonoCL.

Микроснимки порошка SiC до и после обработки представлены на рис.1., из которых видно, что обработка приводит к уменьшению среднего размера частиц SiC от 8 мкм до 600 нм.

Данные EDX демонстрируют снижение концентрации примесей с 0,5% ат. для исходного материала до 0,02% ат. для материала, прошедшего ударно-волновое нагружение. После обработки основной примесью SiC является Fe.

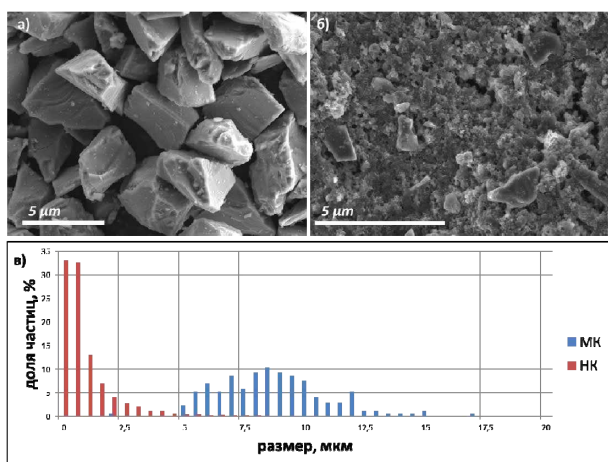


Рис. 1. Микроснимки: исходный порошок SiC - (а), порошок SiC после ударно-волнового нагружения (б), распределение размера частиц порошков SiC (в), где МК - исходный порошок, НК - порошок после нагружения.

Данные КЛ для частиц порошка SiC после нагружения представлены на рисунке 2.

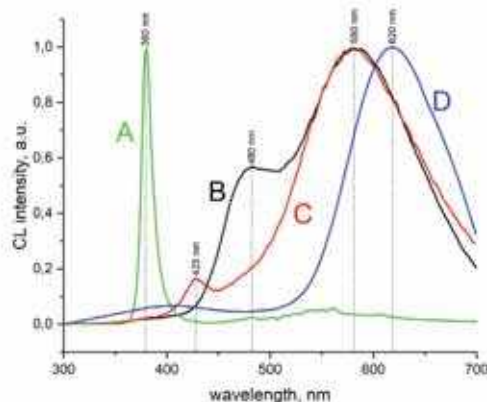


Рис. 2. Спектры КЛ частиц SiC после ударно-волновой обработки

Отметим, что у подвергнутых нагружению частиц SiC можно выделить 3 типа спектров КЛ.

Первый тип спектров (А) характеризуется наличием узкого интенсивного пика при 380 нм, соответствующего краевой люминесценции 4H-SiC[3].

Другой тип спектров содержит две широкие полосы. Первая из них центрирована около 425 нм (В) или 480 нм (С) и может быть обусловлена эмиссией с дефектов упаковки[4] или донорно-акцепторной рекомбинацией (ДАР)[5] в 6H-SiC(α). Вторая полоса центрирована у 580 нм и может быть результатом рекомбинации с участием глубоких уровней. Отметим, что в этом типе спектров присутствовала либо полоса при 425 нм, либо при 480 нм, но не обе полосы вместе.

Третий тип спектров (D) содержит только одну широкую полосу, центрированную при 620 нм, которая может быть обусловлена ДАР в 3C-SiC(β).

Обнаруженный полиморфизм порока (α -SiC, β -SiC, 4H-SiC), по-видимому, обусловлен присутствием азота (эксплозива) во время ударно-волнового нагружения. Известно, что азот может стабилизировать 4H-SiC[6].

Измерения СЭМ, EDX и КЛ были проведены с использованием оборудования МРЦ «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ.

- [1] K. Horowitz, T. Remo, and S. Reese, "A Manufacturing Cost and Supply Chain Analysis of SiC Power Electronics Applicable to Medium-Voltage Motor Drives," Golden, CO (United States), Mar. 2017. doi: 10.2172/1349212.
- [2] В. Н. Дробышев, "Детонационный синтез сверхтвёрдых материалов.pdf," *Физика горения и взрыва*, no. 5, pp. 158–160, 1983.
- [3] L. J. Brillson, S. Tumakha, R. S. Okojie, M. Zhang, and P. Pirouz, "Electron-excited luminescence of SiC surfaces and interfaces," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 17, 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/17/015.

- [4] E. B. Yakimov, G. Regula, and B. Pichaud, "Cathodoluminescence and electron beam induced current investigations of stacking faults mechanically introduced in 4H-SiC in the brittle domain," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 8, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1063/1.4818306.
- [5] A. Kakanakova-Georgieva, R. Yakimova, A. Henry, M. K. Linnarsson, M. Syväjärvi, and E. Janzén, "Cathodoluminescence identification of donor-acceptor related emissions in as-grown 4H-SiC layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 5, pp. 2890–2895, 2002, doi: 10.1063/1.1436293.
- [6] T. Kimoto, "Bulk and epitaxial growth of silicon carbide," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 62, no. 2, pp. 329–351, 2016, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.018.

Пористый кремний с графеновым покрытием для хранения водорода

А.П. Наумов, Д.М. Седловец, В.В. Старков

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, ул. Ак. Осипяна, д. 6, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Введение

Водородная энергетика является перспективной альтернативой невозобновляемым источникам энергии. Энергию, полученную от, например, ветра и Солнца, можно затрачивать на электролиз воды, который протекает с выделением газообразного водорода. Способ хранения образовавшегося водорода представляет собой актуальную проблему. Один из методов её решения – использовать в качестве резервуара пористый кремний (хемосорбция водорода на поверхности пористого кремния осуществляется за счет образования SiH_x групп) [1]. Пористый кремний имеет высокую удельную поверхность (до $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$), впервые был получен Улиром в 1956 году [2] анодным травлением монокристаллического кремния в электролите на основе плавиковой кислоты.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по формированию углеродных покрытий на внутренней поверхности пор в кремниевых структурах. Например, в работе [3] нанесение наноалмазной пленки позволило увеличить значения ёмкости в 4 раза. Ёмкость водородного элемента на основе пористого кремния, покрытого оксидом графена, составляла $546,1 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, и после 100 циклов вольтамперометрии эта величина уменьшалась только на 1% [4], в то время как на немодифицированном пористом кремнии было достигнуто значение $86 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, с потерей 7% после 40 циклов [1]. В работе [5] показана высокая эффективность графенового покрытия для повышения ёмкости и надежности электрохимических конденсаторов с электродами на основе нанопористого кремния. Результат достигнут за счет формирования графенового слоя в нанопористой пленке толщиной 4 мкм.

В настоящей работе также проведены электрохимические исследования кремниевых структур различной пористости с графеновым покрытием и без него.

Экспериментальная часть

В качестве подложек использовали монокристаллический кремний ориентацией (100) p- (КДБ-10) и n-типа (КЭМ-0,005) с сопротивлением $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и $0,003\text{--}0,005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, соответственно.

Предварительно поверхность кремния очищали от естественного окисла в 10%-ном растворе плавиковой кислоты. Пористые слои изготавливались методом глубокого анодного травления при постоянной плотности тока в растворе плавиковой кислоты в спирте с добавлением хлорид цетилтриметиламмония (ХЦТМА). Условия травления приведены в таблице:

	Состав электролита	Плотность тока, мА/см^2	Время, мин
КДБ-10	$\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = 6:1$	10	120
КЭМ-0,005	$\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1:1$	100	10

В первом случае (КДБ-10) получали градиентно-пористый кремний с плавно изменяемой морфологией пор по глубине (ГПК-var). В последнем (КЭМ-0,005) – нанопористый слой. Затем образцы подвергали фотонному отжигу в течение 30 сек для удаления остатков электролита.

Осаждение графенового покрытия в пористой кремниевой структуре проводили путём высокотемпературного (950°C) пиролиза паров этанола в режиме резких перепадов давления (РПД). Подробно процесс осаждения описан в патенте [6].

Для определения электрохимических характеристик была проведена циклическая вольтамперометрия при различных скоростях сканирования (5, 10, 20, 50, 100 мВ/с) с помощью потенциостата-гальваностата Р-20Х (Electro Chemical Instruments) в трёхэлектродной ячейке с каломельным электродом сравнения. В качестве электролита использовали 3М раствор серной кислоты Ос.Ч. марки "11-5". Диапазон измерений: $[-800; 10] \text{ мВ}$ для ГПК-var структур, $[-800; 800] \text{ мВ}$ – для нанопористых.

Ёмкость ячейки рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{cell}} = \int IdV / \Delta V \cdot v \quad (1)$$

где

C_{cell} – ёмкость ячейки (Ф);

$\int IdV$ – площадь под вольт-амперной кривой (В·А);

ΔV – диапазон изменения потенциала (В);

v – скорость сканирования (В/с).

Удельную электрохимическую ёмкость кремниевых электродов рассчитывали по формуле:

$$C = C_{\text{cell}} / m_{\text{por-Si}} \quad (2)$$

где

C – удельная ёмкость кремниевой структуры (Ф/г);

C_{cell} – ёмкость ячейки (Ф);

$m_{\text{por-Si}}$ – масса пористого слоя в образце (г).

Массу пористого слоя определяли следующим образом:

$$m_{\text{por-Si}} = V_{\text{por-Si}} \cdot \rho_{\text{Si}} \cdot \Delta m \quad (3)$$

$V_{\text{por-Si}}$ – объём эквивалентного цилиндра (т.е. объём монокремния, подвергавшегося процессу травления, известного диаметра и с высотой, равной среднему значению глубины пористого слоя);

ρ_{Si} – плотность данного монокремния;

Δm – масса вытравленного кремния (разница в массе пластины до и после травления).

Результаты и обсуждение

Недавно нами было показано, что покрытие стенок кремниевых пор графеновым материалом приводит к улучшению эксплуатационных характеристик пористых кремниевых структур [7]: продемонстрировано увеличение электропроводности и удельной поверхности пористого кремниевого слоя после синтеза графеновой пленки, а также повышенная устойчивость модифицированных графеном ГПК-вар структур к воде и слабощелочным растворам.

В данной работе оценивали влияние графенового покрытия на электрохимическую емкость пористых кремниевых структур.

На **Рис. 1** приведена зависимость рассчитанной удельной электрохимической емкости от скорости изменения потенциала для немодифицированной ГПК-вар структуры (а) и для ГПК-вар структуры с графеновым покрытием (б). Показано, что в результате нанесения графенового материала на стенки пор емкость кремниевой структуры увеличивается на 3 порядка (от нескольких мФ/г до единиц Ф/г). Это превосходит ранее опубликованные результаты по степени влияния углеродных покрытий на пористом кремнии на свойства получаемых композитов: в работе [1] продемонстрировано возрастание электрохимических характеристик в 4 раза, в работе [5] – на 2 порядка.

На **Рис. 2** представлены результаты электрохимических измерений нанопористых кремниевых структур (исходных и с графеновым покрытием). Видно, что емкость исходного нанопористого слоя (кривая 0) существенно превосходит емкость немодифицированной ГПК-вар структуры (**Рис. 1а**). Вероятно, это связано с увеличенной площадью удельной поверхности, т.к. нанопористый слой имеет более развитую структуру, чем преимущественно мезопористый ГПК-вар. При этом нанопористый слой с графеновым покрытием по всей глубине пор (**Рис. 2**, кривая 1) характеризуется величинами емкости, близкими к данным, полученным на исходной немодифицированной структуре. Мы предположили, что подобный результат вызван слишком большой толщиной нанесенного углеродного покрытия. Поэтому время синтеза сократили таким образом, что графеновый материал осаждался только в приповерхностном слое кремниевых пор, в результате чего было продемонстрировано увеличение емкости в 3-5 раз (**Рис. 2**, кривая 2).

Для более детального изучения продемонстрированного эффекта необходимы дальнейшие измерения в режиме «заряд-разряд», а также исследование влияния глубины осаждения графенового покрытия на емкостные характеристики пористого кремния. Следует отметить, что диапазон измерений в данной работе был ограничен вследствие использования электролита на водной основе (при напряжении свыше 0,8 В вода может подвергаться электролизу). Потому необходимы также дальнейшие исследования в неводных электролитах.

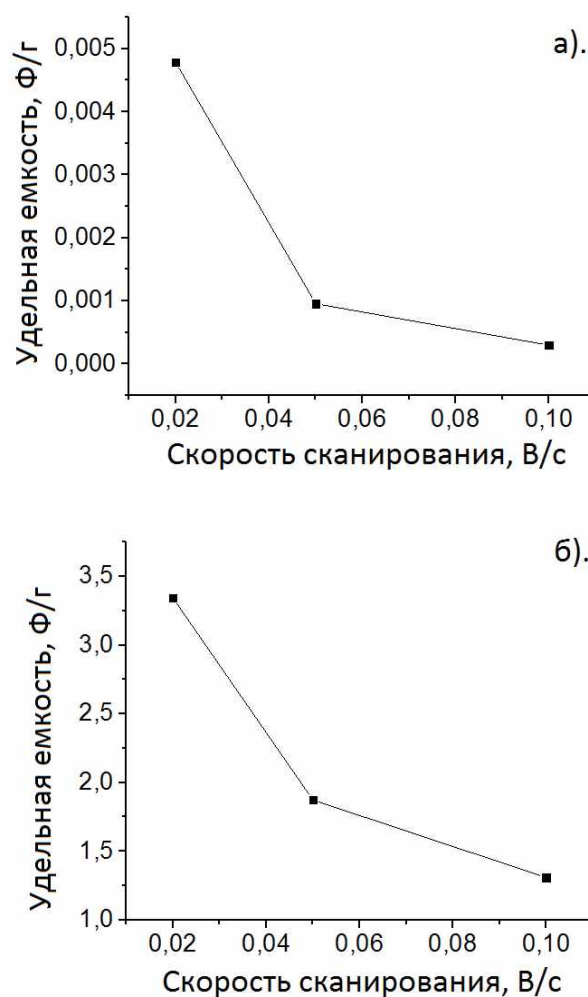


Рис. 1. Удельная ёмкость ГПК-вар пористого кремниевого слоя с графеновым покрытием (б) и без него (а).

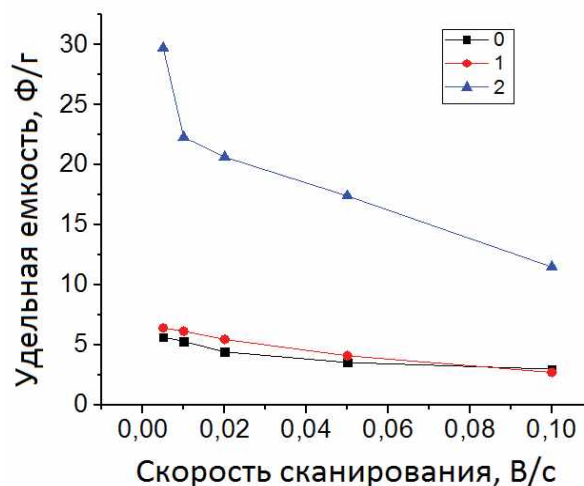


Рис. 2. Удельная ёмкость исходного (0) нанопористого кремниевого слоя и с графеновым покрытием: 1 – по всей глубине пор; 2 – в приповерхностном слое.

Заключение

Обнаружено, что электрохимическая емкость пористых кремниевых структур существенно возрастает при нанесении графенового покрытия на внутренние стенки пор. Полученные результаты соответствуют мировому уровню исследований в этой области. Для дальнейшей оптимизации элект-

трохимических характеристик пористого кремния необходим подбор условий синтеза графенового материала в структуре пор.

Список использованной литературы:

- [1] *S. Merazga, A. Cheriet, K. M'hammedi, A. Mefoued, N. Gabouze.* Investigation of porous silicon thin films for electrochemical hydrogen storage //International journal of hydrogen energy. – 2019. – Т. 44. – С. 9994–10002.
- [2] *Uhlir A.* Electrolytic shaping of germanium and silicon //Bell System Technical Journal. – 1956. – Т. 35. – №. 2. – С. 333–347.
- [3] *N.G. Ferreira et. al.* Nanodiamond films growth on porous silicon substrates for electrochemical applications //Diamond & Related Materials. – 2005. – Т. 14. – С. 441–445.
- [4] *Y. Honarpazhouh, F.R. Astarai, H.R. Naderi, O. Tavakoli.* Electrochemical hydrogen storage in Pd-coated porous silicon/graphene oxide //International journal of hydrogen energy. – 2016. – Т. 30. – С. 1–8.
- [5] *L. Oakes et. al.* Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors //Scientific Reports. – 2013. – Т. 3. – С. 3020.
- [6] Патент RU 2731278 C2 «Способ синтеза графеноподобных слоев в пористых кремниевых структурах».
- [7] *V.V. Starkov, E.A. Gosteva, D.M. Sedlovets, A.O. Belorus.* Nanoporous silicon structure with graphene coating//Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – Т. 316. – С. 110981.

Исследование проводящих свойств тонких пленок с использованием жидких зондов на основе эвтектического раствора с возможностью варьирования размера

Н.В. Пермяков

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)
197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, дом 5

Одним из важных направлений в синтезе новых материалов является диагностика электрофизических свойств образцов, особенно измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) в локальных областях [1,2]. Огромную роль играет форма зондов измерительной установки и характер их взаимодействия с исследуемым образцом. Существуют проблема, связанная с вопросом «насколько сильно зонд давит на образец», и может ли он повредить исследуемый слой, и как после этого будет протекать ток. Для исследования полимерных материалов эту проблему решают следующими способами: формируют электроды путем напыления металлов на полимерный слой или нанесением полимерных материалов на предварительно подготовленные контактные площадки, таким образом полимерный материал не будет поврежден. В сканирующем зондовом микроскопе возможно контролировать силу прижима зонда к исследуемому образцу, однако второй электрод не контролируется. В некоторых случаях электрический контакт формируют каплей металлов или эвтектических растворов с температурой плавления ниже комнатной температуры, таким образом происходит образование капилляра, смачивающего исследуемый образец и твердый зонд.

Целью настоящей работы является разработка измерительного комплекса, с помощью которого можно создать прижимные жидкие контакты, не вносящие механические деформации в измеряемые структуры на основе эвтектического индий-галлиевого расплава для измерения вольт-амперных характеристик тонкопленочных образцов. Предполагается модульная двух- и четырехзондовая схема измерения, использование оптического контроля для подготовки зондов и измерения диаметра сформированных контактных областей.

В работе [3] были проведены исследования формы капли индий-галлиевого эвтектического расплава. Эвтектический индий-галлиевый расплав состава 75% Ga и 25% In отлично подходит для изучения поведения носителей заряда в монослоях. Данный материал может принимать метастабильные несферические формы [4]. На поверхности эвтектического индий-галлиевого расплава находится слой оксида галлия, который является полупроводником n-типа. Температура плавления расплава составляет 15,5 °C, проводимость – $3.4 \cdot 10^4$ См/с, работа выхода EGaIn составляет 4,1 – 4,2 эВ [5]. возможны различные варианты нанесения планарных цепей на основе EGaIn: заливка в сформированные каналы [6]; нанесение через трафарет с последующим охлаждением и герметизацией эластомером [7].

На основании литературного обзора подобраны параметры изготовления жидких зондов, заключа-

ющиеся в контроле скорости выдавливания и перемещения зонда вдоль вертикальной оси. Получение жидкого электрода на конце иглы необходимо проводить непосредственно перед измерениями.

Жидкий эвтектический расплав EGaIn помещен в инсулиновый шприц, диаметр которого составляет 400 мкм; затем выдавливаем некоторое количество расплава из иглы шприца таким образом, чтобы капля держалась на острие шприца; с помощью шагового двигателя приближаем каплю на острие шприца к стеклянной подложке предметного столика со скоростью 4000 мкм/с. Весь процесс контролируем на экране компьютера с помощью оптического микроскопа; при достаточно малом приближении к стеклянной подложке уменьшаем скорость подводки до 400 мкм/с. После того, как область контакта капли с подложкой станет достаточно большой, останавливаем сближение иглы и подложки; меняем направление вращения шагового двигателя. Начинаем отводить иглу от подложки на скорость 400 мкм/с; спустя некоторое расстояние на экране начнет наблюдаться формирование конусообразного электрода; при достижении диаметра шейки капли порядка 100 мкм уменьшаем скорость отведения капли до 40 мкм/с. Эмпирически было установлено, что при большей скорости шейки капли резко разрывается и та часть капли, которая осталась на острие иглы, приобретает форму сферы. Потому очень важно в нужный момент уменьшить скорость и продолжить отведение уже при скорости 40 мкм/с, визуально наблюдая за процессом образования конусообразной поверхности;

В случае успешного завершения операции на острие иглы останется капля хорошо выраженной конической формы. В случае неудачи, когда капля приобретает форму сферы, следует вернуться и повторить предыдущие этапы.

Увеличиваем значение скорости до 4000 мкм/с и отводим полученный электрод для установки на предметный столик образца и проведения дальнейших электрических измерений.

Таким образом с помощью данной методики можно стабильно получать жидкий эвтектический электрод конической формы с диаметром острия конуса порядка 10 мкм.

Также предусмотрена возможность использовать пружинный контакт (марка P100-B1). Диаметр данного зонда 500 мкм.

Установка состоит из четырех модулей (рис.1.) для управления каждым зондом. В состав одного модуля для зонда входит четыре шаговых двигателя, которые управляют позиционированием и выдавливанием. Управление реализовано в среде LabView, которая управляет четырьмя контроллерами Arduino

UNO с подключенными CNC Shield и драйверами шаговых двигателей A4988.

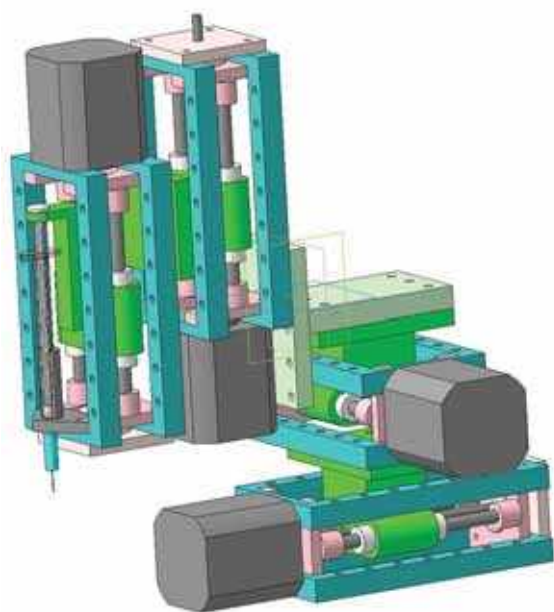


Рис.1. Сборочная 3D-модель модуля для 1 зонда

После того, как электрод установлен на образец и имеется устойчивый электрический контакт, производится измерение вольт-амперной характеристики образца. Для этого используется цифровой программируемый источник питания Tektronix PWS4323 и цифровой мультиметр Tektronix DMM4020 в связке с программным пакетом LabView, служащим для оцифровки и автоматизированного снятия измерений ВАХ.

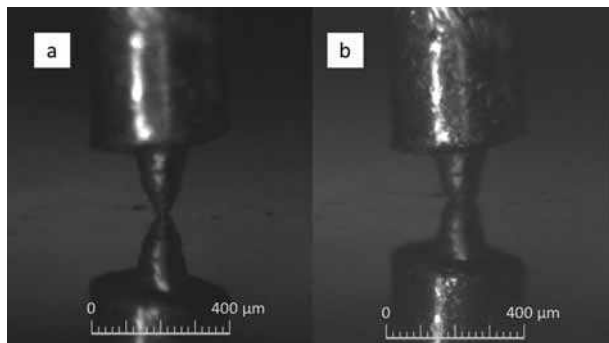


Рис. 1. Различные варианты площади контакта жидкого электрода: а – диаметр контактной области $d = 40$ мкм; б – диаметр контактной области $d = 80$ мкм

Для проведения электрических измерений используется последовательная схема подключения измерительного мультиметра и источника питания. При этом источник питания работает в режиме источника напряжения, а мультиметр в режиме амперметра и регистрирует ток, протекающий по цепи.

Таким образом реализована двух- и четырехзондовая установка для измерения сопротивления тонких пленок. Зонд с использованием жидкого эвтектического электрода EGaIn требуется изготавливать перед каждым измерением, поскольку размер кон-

тактного пятна можно будет только увеличивать по сравнению с исходным размером.

Различную площадь пятна контакта жидкого эвтектического электрода с исследуемым образцом можно получать, изменяя расстояние подводки электрода к образцу. Различные варианты площади контакта жидкого электрода приведены на рисунке 2,3 при исследовании пленки оксида цинка (ZnO).

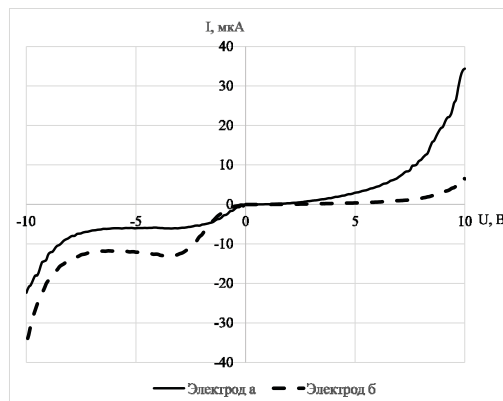


Рис.2. ВАХ образца, снятая с помощью электрода (а) и (б)

Как видно из полученных зависимостей, при малых площадях контакта (электрод а и б) сила тока, протекающая через образец мало различима (десятки мкА).

Для прижимного зонда возможно варьировать расстояние образец-держатель зонда, при этом за счет пружинящего контакта возможно создать изменять давление на образец.

Разработанная установка может быть использована для проведения электрических измерений тонких пленок для задач полимерной электроники.

Также возможно использовать данные зонды для модификации тонких пленок, в случае создания предпробойных условий и развития пробоя в пленке, таким образом возможно сформировать разветвленную фрактальную структуру на основе тонких пленок[8], заполнить ее проводящим материалом (например залить проводящий полимер). Получится проводящая структура в гибком ограниченная гибким слоем.

1. Мошников В.А., Спивак Ю.М., Алексеев П.А., Пермяков Н.В. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014, 144 с.

2. Бородзюля В.Ф., Мошников В.А., Пермяков Н.В. Патент РФ № 2017114837. опубли. 17.05.2018 Бюл. №14. – 2 с.

3. Rothmund P. Chemistry of Materials. 2018, V. 129, № 30. P. 129-137.

4. Rampi M.A., Whitesides G.M. Chemical Physics, 2002, V. 281, №. 2-3. P. 373-391

5. Chiechi R.C. Angewandte Chemie. 2008, V. 120, № 1. P. 148-150.

6. Fassler A., Majidi C. Smart Materials and Structures. 2013, V. 22, № 5. P. 055230.

7. Tabatabai A. Langmuir. 2013, V. 29, № 20. P. 6194-6200.

8. Бобков А.А. и др. Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 3. С. 288-297.

Исследование электрофизических свойств пленок ИТО для структур солнечных элементов и мемристоров

А.В. Саенко¹, Е.В. Гончаров¹, З.Е. Вакулов², Р.В. Томинов¹, В.А. Смирнов¹

¹ Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
347922, г. Таганрог, ул. Шевченко, д. 2

² Южный научный центр РАН, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41

Прозрачные электропроводящие оксидные пленки с высоким оптическим пропусканием в видимом диапазоне длин волн (более 80 %) и низким удельным сопротивлением (порядка 10^{-4} Ом·см) широко применяются в оптоэлектронике и нанофотонике. Легированный оловом оксид индия ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, ИТО) обладает уникальным сочетанием высокой электропроводности и оптической прозрачности для использования в качестве прозрачного проводящего контактного слоя при изготовлении солнечных элементов и мемристорных структур [1]. Проблема управления электрофизическими свойствами пленок ИТО, полученными магнетронным распылением, остается актуальной из-за большого количества влияющих технологических факторов, в частности мощности магнетронного распыления. К тому же существенно возрастает интерес к низкотемпературному распылению на холодную стеклянную или полимерную подложку.

В данной работе исследовалось влияние мощности магнетронного распыления на электрофизические свойства и морфологию поверхности пленок ИТО, которые могут быть использованы в качестве контактных слоев в солнечных элементах и мемристорах.

Пленки ИТО были получены на стеклянных подложках при работе магнетрона в импульсном режиме со средней частотой 100 кГц (режим MF) при комнатной температуре в бескислородной среде на установке VSE-PVD-DESK-PRO. Мощность плазменного разряда варьировалась от 100 Вт до 250 Вт, при этом время напыления изменялось от 10 мин до 3,5 мин, а рабочее давление составляло $2 \cdot 10^{-3}$ мбар. Получены образцы пленок ИТО по всей поверхности стеклянной подложки для исследования электрофизических свойств, а также в виде ступеньки для определения толщины пленок ИТО.

Измерение толщины пленок ИТО осуществлялось с помощью профилометра AMBIOS XP-200, который позволяет проводить сканирование поверхности образца в двух направлениях для анализа высоты ступеньки. Электрофизические параметры пленок ИТО измерялись системой ЭДС Холла Есориа HMS-3000, которая позволяет использовать четырехзондовый метод для определения удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда. Морфология поверхности (среднеквадратичная шероховатость) исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на нанолaborатории NTEGRA.

На рис. 1 представлена зависимость скорости осаждения пленки ИТО от мощности магнетронного распыления. С увеличением мощности разряда скорость осаждения возрастает с 32,9 нм/мин до 95,1

нм/мин, что связано с увеличением кинетической энергии бомбардирующих мишень ионов аргона и, как следствие, возрастанием количества выбитых атомов из мишени, переход их в газовую фазу (распыление) и осаждение на подложку. Толщина полученных пленок ИТО на стеклянной подложке составила порядка 300-350 нм.

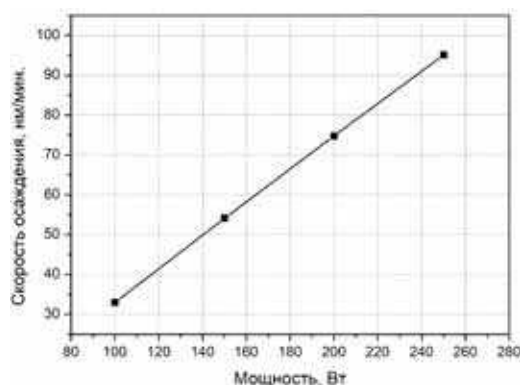


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения пленки ИТО от мощности магнетронного распыления

Анализ АСМ-изображений (рис. 2) показал, что пленки ИТО, полученные при комнатной температуре в бескислородной среде, имеют нанокристаллическую структуру с размером зерен 80-100 нм [2, 3].

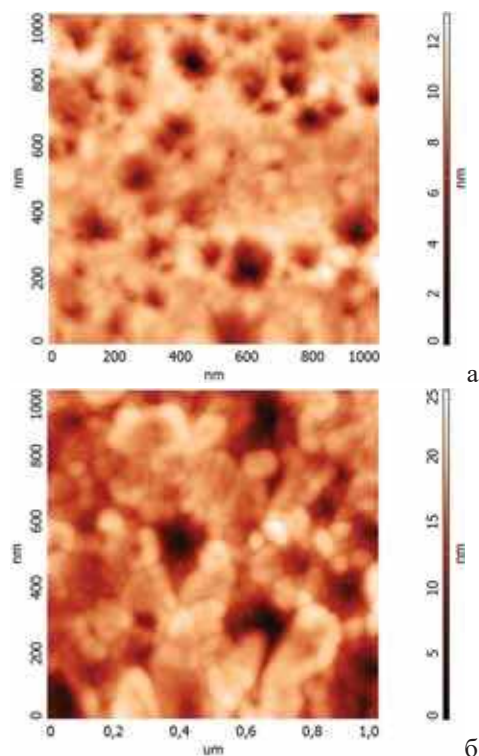


Рис. 2. АСМ-изображения пленок ИТО, нанесенных при мощности плазменного разряда 100 Вт (а) и 250 Вт (б)

Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок ИТО увеличиваются при возрастании мощности магнетронного распыления. Так пленка ИТО ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$), нанесенная при мощности плазменного разряда 100 Вт, имеет среднеквадратичную шероховатость 2,41 нм, при мощности 150 Вт – 2,44 нм, при мощности 200 Вт – 3,79 нм, а при мощности 250 Вт – 4,21 нм.

На рис. 3, 4 и 5 представлены зависимости удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда в пленке ИТО от мощности плазменного разряда.

Полученные пленки ИТО имеют n-тип проводимости. Удельное сопротивление пленок увеличивается с $8,45 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ до $1,79 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при возрастании мощности магнетронного распыления.

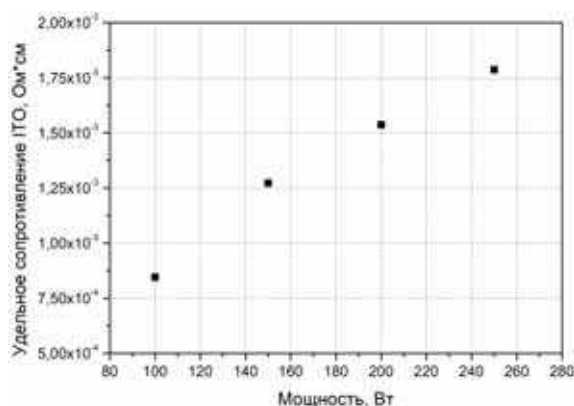


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления пленки ИТО от мощности плазменного разряда

Концентрация и подвижность носителей заряда уменьшаются с $2,08 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ до $1,23 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и с $35,4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ до $28,3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, соответственно. Уменьшение концентрации носителей заряда может быть связано с механизмом осаждения атомов с возрастанием их кинетической энергией, что приводит к уменьшению в пленке ИТО кислородных вакансий донорного типа и увеличению ионов In^{2+} или Sn^{2+} акцепторного типа [2, 3]. Подвижность носителей заряда может снижаться за счет увеличения шероховатости поверхности, вследствие рассеяния электронов проводимости на границах зерен.

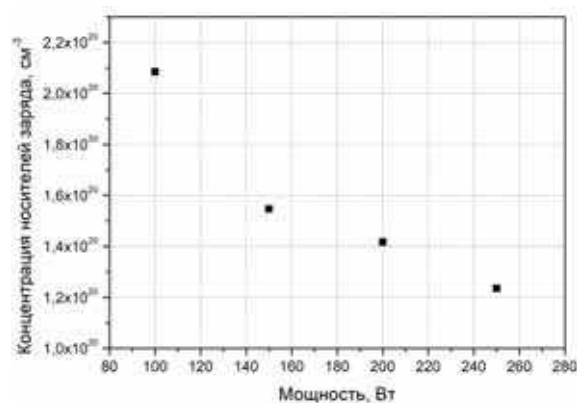


Рис. 4. Зависимость концентрации носителей заряда в пленке ИТО от мощности плазменного разряда

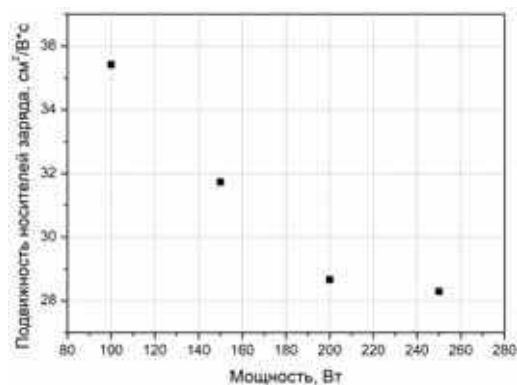


Рис. 5. Зависимость подвижности носителей заряда в пленке ИТО от мощности плазменного разряда

Наименьшее удельное сопротивление $8,45 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ достигается при мощности плазменного разряда 100 Вт с концентрацией и подвижностью носителей заряда $2,08 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $35,4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, соответственно. Полученные результаты могут быть использованы при формировании контактных слоев при создании структур солнечных элементов и мемристоров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-29-03041 мк.

1. Jago Txintxurreta, Eva G-Berasategui, Rocío Ortiz, Oihane Hernandez, Lucia Mendizaba, Javier Barriga, Coatings (2021), 11, 92–106.
2. Shih-Chuan Her, Chun-Fu Chang. Sensors and Materials, (2016), 28, 975–981.
3. Chuang M.J. Journal of Materials Science and Technology, (2010), 26(7), 577–583.

Исследование эффекта зарядовой подкачки в ФЭП структурах

В.В. Старков¹, Е.А. Гостева²

¹ ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, 142432, ул. Академика Осипьяна, д.6.,

² НИТУ «МИСиС», г. Москва, 119991, Ленинский пр-т, д.4.

Возможность использования солнечной энергии определяется, главным образом, проблемами стоимости и технологии преобразования энергии в промышленных масштабах. Надо учитывать то, что поверхности земли достигают в основном лишь электромагнитные излучения солнца с различной длиной волны. Около 45% этого излучения составляет инфракрасные лучи с длиной волны более 0,75 μm . Примерно 7% составляет ультрафиолетовое излучение ($\leq 0,38 \mu\text{m}$). Максимальная интенсивность излучения ($\sim 48\%$) приходится на излучение в диапазоне видимого или светового спектра длин волн (0,38 μm — 0,76 μm). Именно эта часть спектра солнечного излучения используется для преобразования световой энергии в электрическую с помощью фото-электро-преобразователей (ФЭП).

За последние полвека человечество разработало несколько типов солнечных батарей. Самую большую долю мирового рынка занимают солнечные элементы (СЭ) на основе монокристаллического (с-Si) и мульти кристаллического (mc-Si) кремния. Во-первых, это связано с тем, что кремний характеризуется сравнительно более высокой доступностью. Во-вторых, технологии СЭ на основе кремния характеризуются относительной дешевизной, которая во многом объясняет также опережающее развитие СЭ на основе mc-Si. Значения коэффициента полезного действия (КПД, η) ФЭП определяют эффективность преобразования СЭ. На сегодняшний день уровни достигнутых и подтвержденных значений КПД традиционных СЭ наземного применения на основе кремния с-Si составляет 26,7%, для СЭ на основе mc-Si эта величина ниже и составляет 23,8% [1]. Современное конструктивно-технологическое исполнение практически достигло уровня КПД, соответствующего физическому пределу для ФЭП традиционных конструкций на основе кремния [2].

В тоже время следует отметить, что все чаще публикуются результаты исследований по разработке ФЭП новых дизайнов, в которых величина η достигает значений $\geq 30\%$. Например, в работе [3] авторы демонстрируют преобразование солнечной энергии с эффективностью в 29% - 30% в фотонно-кристаллических структурах СЭ на основе с-Si. Эти фотонные кристаллы имеют толщину 3-12 μm и состоят из массивов обратных пирамид, которые за счет интерференционных свойств обеспечивают значительную концентрацию и поглощение солнечного света, а также расширение поглощаемого спектра.

В тоже время следует отметить, что все чаще публикуются результаты исследований по разработке ФЭП новых дизайнов, в которых величина η достигает значений $\geq 30\%$. Например, в работе [3] авторы демонстрируют преобразование солнечной энергии с эффективностью в 29% - 30% в фотонно-

кристаллических структурах СЭ на основе с-Si. Эти фотонные кристаллы имеют толщину 3-12 μm и состоят из массивов обратных пирамид, которые за счет интерференционных свойств обеспечивают значительную концентрацию и поглощение солнечного света, а также расширение поглощаемого спектра. Ток короткого замыкания $J_{sc} \sim 42.5 \text{ mA/cm}^2$ в результате поглощения солнечного излучения в диапазоне длин волн 300 nm – 1100 nm. Как отмечают авторы этой работы, при определённых условиях, например, концентрации солнечной энергии в 20-sun и 150-sun, η может составить 32,5 % и 33,5 % соответственно.

Однако широкого промышленного применения конструкция ФЭП, описанная в [3], пока не получила. Большая часть СЭ для наземного применения изготавливаются на основе наиболее дешевых пластин «солнечного» кремния и мультикремния, для которых характерно высокое содержание структурных дефектов и остаточных примесей. Это приводит к пространственной неоднородности рекомбинационно-генерационных свойств поглощающего излучение объема базы ФЭП. Опыт производства и эксплуатации коммерческих СЭ наземного применения показал, что ФЭП, изготовленные из менее совершенных пластин «солнечного» кремния не только не уступают, но и в некоторых случаях могут превышать по эффективности преобразования СЭ из более совершенных монокристаллических пластин [4-6]. Большой размер пластин СЭ (до 200 см²) приводит дополнительно к макроскопической флуктуации характеристик СЭ в различных участках фронтальной поверхности. Эти особенности затрудняют применение традиционной оценки фотоэлектрических характеристик СЭ с помощью усредненного значения времени жизни τ_{ef} и диффузионной длины L_{ef} . Таким образом, необходимы уточнения механизмов транспорта носителей зарядов, генерированных светом, в материале с гетерогенно распределенными пространственными дефектами.

Одним из вероятных механизмов снижения рекомбинационных потерь в пластинах «солнечного» кремния может быть уменьшение времени разделения (коллектирования) фотогенерированных носителей тока. Это уменьшение времени коллектирования, как отмечено в работе [3], может достигаться при уменьшении толщины базовой области СЭ до 3-12 μm . Однако, характерная толщина пластин СЭ для наземного применения минимум на порядок выше и составляет 100 - 350 μm в зависимости от используемого размера пластин. Вероятность сбора носителей заряда может быть увеличена за счет реализации в структуре СЭ эффекта зарядовой подкачки [7-10]. Теоретические расчеты показали, что интегральная эффективность двухсекционной структуры СЭ с зарядовыми насосами (СЭЗН) (Рис.1с)

зависит от соотношения площадей p -базы (S_0) и зарядового насоса (S_2) в структуре ФЭП.

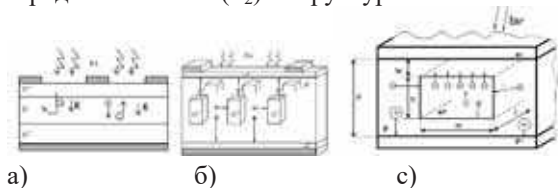


Рис. 1. Схема ФЭП структур: (а) традиционная структура ФЭП; (б) структура СЭЗН (структура типа «булочка с изюмом»); (с) фрагмент двухсекционной структуры СЭЗН полоскового типа.

Так, для стандартной ФЭП структуры с $d = 180 \text{ мкм}$, площадью S_0 и $\eta = 15 \%$ после встраивания в базовой области p^+ -слоя зарядового насоса с площадью S_2 при соотношении $S_2 / S_0 = 0,3$ эффективность возрастает до $18,6 \%$. При соотношении $S_2 / S_0 = 0,5$ эффективность возрастает до $\eta = 21 \%$, а при $S_2 / S_0 = 0,7$ эффективность $\eta = 23,4 \%$ [9].

Образцы ФЭП изготавливались из кремния p -типа проводимости с КДБ7,5 (100), толщина пластин составляла 350 мкм . Коллекторный p^+ - p - и контактный тыльный p^+ - p переходы формировались с помощью пленок на основе ТЭОСа быстрым фотонным отжигом по методике, изложенной в [11]. Металлические контакты формировались методами стандартной шелкографии. Топология металлического контакта с тыльной стороны пластины формировалась той же маской, что и лицевой контакт (Fig. 2 а, б, д). Общая площадь экспериментальной ФЭП структуры составляла $(5 \times 2,5) \text{ см}^2$.

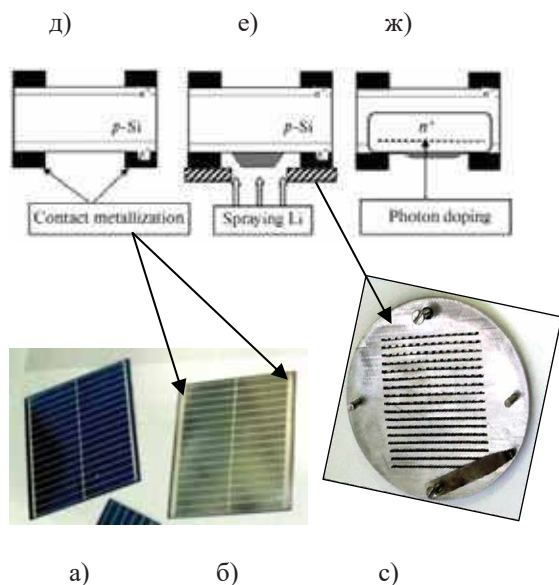


Рис. 2. Изображение экспериментальной структуры: а) с лицевой стороны, б) с тыльной стороны.

Фотомаска (с). Диаграмма формирования полосковой структуры литиевой p^+ области Рис. 2 (д - ж).

Формирование полосковых структур зарядовых насосов (Fig.1с) осуществлялось применением локального нанесения металлического лития в вакууме через прорезы в металлическом трафарете. Трафарет располагался так, чтобы полосы лития попадали между металлическими контактами на тыльной стороне (Рис.2 с). Последующий фотонный отжиг [11], позволял сформировать диффузионные полосковые слои p^+ типа (Рис.2 ж). Режим фотонного отжига выбирался по экспериментальным полученным зависимостям (Рис. 3).

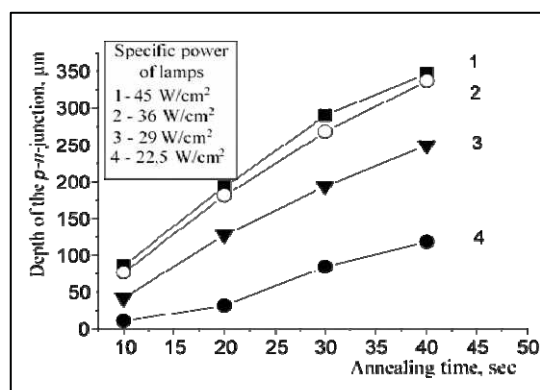


Рис. 3. Зависимость глубины залегания p - n перехода после диффузии лития в p -пластину. Кремниевые пластины p -типа, ориентация поверхности (100), $\rho_v = 7.5 \text{ }\Omega \cdot \text{см}$.

Зарядовые насосы в виде p^+ областей в базе p -типа проводимости в экспериментальной ФЭП-структуре формировались в следующем режиме фотонного отжига: мощность ламп нагрева $P = 37 \text{ Вт/см}^2$, время отжига - 20 сек . Глубина диффузии лития (h), определенная по глубине залегания p^+ - p перехода в этом режиме составила $h = 158 \pm 5 \text{ мкм}$.

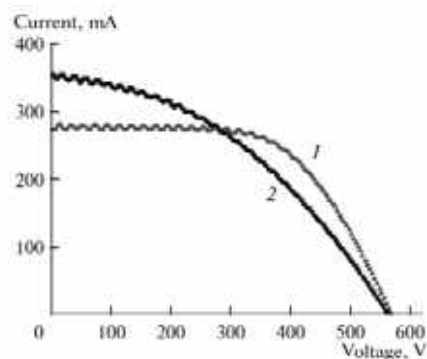


Рис. 4. Световые ВАХ экспериментальных ФЭП: 1 - исходная структура ФЭП; 2 - та же структура ФЭП после формирования в базовой области зарядовых насосов.

На рис. 4 представлены вольт - амперные характеристики (ВАХ) экспериментальных ФЭП - структур при стандартизованной освещенности поверхности (AM1.5). Видно, что введение в структуру ФЭП зарядовых насосов по предложенной схеме

позволяет увеличить ток короткого замыкания с $J_{SC0} = 274$ мА у исходной структуры до $J_{SC} = 354$ мА у СЭЗН – структуры.

Таким образом, формирование зарядовых насосов в полосовой форме n^+ областей в базовой области p - типа проводимости посредством диффузии Li , позволило увеличить ток короткого замыкания. ($\Delta J_{SC} / J_{SC0}$ составляет чуть более 29%). Напряжение разомкнутой цепи на исходных конструкциях составило $U_{oc} = 0,565$ В, а на конструкциях с зарядовыми насосами оно было несколько выше - $U_{oc} = 0,567$ В. Полученные экспериментальные данные согласуются с теоретическими расчетами для СЭЗН структур, проведенными в [7-10]. Кроме того, очевидным становится ответ на вопрос о «полезности», поставленный в 2002 г. авторами [4], в заглавии работы: «Current collecting channels in RGS silicon solar cells—are they useful?». В процессе изготовления СЭ на так называемом «ленточном кремнии» в базовой p - области наблюдается неконтролируемое формирование каналов с электронной проводимостью. В случае, когда этот канал шунтирует коллектирующий p - n -переход, наблюдается его негативное воздействие на характеристики СЭ [4-6]. При не шунтирующем, контролируемом формировании канала в p - базе СЭ, с помощью которого осуществляется доставка («подкачка») дополнительных, генерируемых светом неосновных носителей из более удаленной от коллекторного перехода базовой области ФЭП. Такие n^+ области осуществляют зарядовую подкачку и, как продемонстрировано в нашем эксперименте, положительно влияют на характеристики СЭ.

Работа выполнена на основании государственного задания № 075-00355-21-00

1. Green MA, Dunlop ED, Hohl-Ebinger J, Yoshita M, Kopidakis N, Hao X. “Solar cell efficiency tables (version 56)”. Prog Photovolt Res Appl. 2020; 28:629-638.

2. A. Richter, M. Hermle and S. W. Glunz, "Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells," in IEEE Journal of Photovoltaics, vol. 3, No. 4, pp. 1184-1191, Oct. 2013, doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2270351.

3. S. Bhattacharya, I. Baydoun, Mi Lin, and S. John. “Towards 30% Power Conversion Efficiency in Thin-Silicon Photonic-Crystal Solar Cells”. Phys.Rev.Applied. 11, 014005 (2019)

4. G. Hahn, D. Sontag, C. Haessler. “Current collecting channels in RGS silicon solar cells—are they useful?” Solar Energy Materials and Solar Cells; 72 (2002), 1-4. - S. 453-464 [https://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00193-3](https://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00193-3)

5. O. Breitenstein M., Langenkamp, J. P. Rakotoniaina. "EBIC Investigation of a 3-Dimensional Network of Inversion Channels in Solar Cells on Silicon Ribbons", Solid State Phenomena, Vols. 78-79, pp. 29-38, 2001.

6. O. Breitenstein. “Understanding Shunting Mechanisms in Silicon Cells: A Review”. Proceedings 17th NREL Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes, pp. 61-70 Vail, USA (2007)

7. Gusev, V.A. and Starkov, V.V., “Solar cells with charge swap”, in Tr. XII mezhdunar. nauchnoprakt. konf. fundamental'nye i prikladnye issledovaniya, razrabotka i primeneniye vysokikh tekhnologii v promyshlennosti (Proceedings of the 12th International Conference on Fundamental and Applied Studies, Development and Application of Higher Technologies in Industry), St. Petersburg, 2011, vol. 2, pp. 157–158.

8. Gusev, V.A., Photoelectric converters based on charge pumps, Vestn. SevNTU, Ser. Inform., Elektron., Svyaz', 2011, No. 114, pp. 199–203.

9. Gusev, V.A., Starkov, V.V., and Teterskii, A.V., “Solar cells with the charge pumping: theoretical perspectives and technological aspects of the application”, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Mater. Elektron. Tekh., 2013, No. 2, pp. 49–54.

10. Starkov V. V., Gusev V. A., Kulakovskaya N. O., Gosteva E. A., Parkhomenko Yu.N. “Formation of Charge Pumps in the Structure of Photoelectric Converters”, Russian Microelectronics, V 47, No. 8, 2018. p.608

11. Kravchenko, V.A., Starkov, V.V., Abrosimov, N.V., and Abrosimova, V.N., “Diffusion alloying of silicon by boron and phosphorous in conditions of fast thermal annealing”, Elektron. Tekh., Ser. Mater., 1989, No. 4, pp. 20–23.

О некоторых математических моделях диффузии неравновесных неосновных носителей заряда, генерированных электронным пучком в полупроводниковой мишени

М.А. Степович¹, Д.В. Туртин², В.В. Калманович¹

¹ Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, ул. Степана Разина, д. 26, 248023, Калуга

² Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Ивановский филиал,
ул. Дзержинского, д. 53, 153025, Иваново

При проектировании микро- и нанoeлектронных систем, работающих в условиях воздействия на них потоков заряженных частиц и/или электромагнитного излучения или использования этих явлений в электронно-зондовых технологиях, в т.ч. для диагностики таких объектов, одной из важных задач является оценка степени внешнего воздействия на эти системы. В некоторых случаях для решения таких задач используются методы математического моделирования, поскольку регистрация информативных сигналов от реальных объектов может быть затруднена. В полупроводниковом материаловедении при проведении исследований материалов с использованием пучков киловольтных электронов наиболее часто (пожалуй, за исключением рентгено-спектрального микроанализа) в качестве информативного регистрируется сигнал, связанный с генерацией и диффузией в полупроводниковой мишени неравновесных неосновных носителей заряда (ННЗ) и/или регистрируются сигналы, характеристики которых существенно зависят от распределения ННЗ – например ток, наведённый электронным зондом, или катодоллюминесценция. Ранее [1, 2] методами математического моделирования вопросы оценки влияния условий случайного внешнего воздействия на распределение ННЗ в результате их диффузии в полупроводнике рассматривались лишь для остро сфокусированных пучков – изучалась нестационарная диффузия носителей заряда в методе времяпролётной катодоллюминесценции полупроводников [3]. Для широких электронных пучков такая задача не решалась, за исключением одного частного случая [4]. В настоящей работе подобная задача рассматривается для математических моделей диффузии неравновесных ННЗ, генерированных широким пучком киловольтных электронов в однородных полупроводниковых мишенях.

Однородные полупроводниковые мишени. Классическая математическая модель одномерной коллективной диффузии неравновесных ННЗ, генерируемых широким электронным пучком в однородной полубесконечной полупроводниковой мишени, имеет вид:

$$D \frac{d^2 \Delta p(z)}{dz^2} - \frac{\Delta p(z)}{\tau} = -\rho(z), \quad (1)$$

$$D \left. \frac{d \Delta p(z)}{dz} \right|_{z=0} = v_s \Delta p(0), \quad \Delta p(\infty) = 0. \quad (2)$$

Здесь функция $\Delta p(z)$ описывает искомое распределение ННЗ по глубине в мишени в результате их диффузии; z – координата, отсчитываемая от плоской поверхности вглубь полупроводника. $\rho(z)$ – концентрация генерированных ННЗ на глубине z до их диффузии, а D , τ , v_s – коэффициент диффузии, время жизни и скорость поверхностной рекомбинации ННЗ соответственно.

Зависимость от координаты концентрации ННЗ, генерированных электронным пучком в однородной полупроводниковой мишени $\rho(z)$ для широкого электронного пучка может быть найдена из выражения для плотности энергии электронного пучка, выделяемой в мишени в единицу времени до начала процесса диффузии [5], делением на энергию образования электронно-дырочной пары (она приблизительно равна трём ширинам запрещённой зоны полупроводника).

Оценим влияние условий проведения эксперимента на распределение неравновесных ННЗ в результате их диффузии в полупроводнике. При различных случайных внешних воздействиях на изучаемый полупроводник для математической модели диффузии будем иметь различные функции $\rho(z)$ в правой части дифференциального уравнения (1) и, соответственно, два различных его решения.

Пусть

$$|\rho_2(z) - \rho_1(z)| \leq \varepsilon.$$

Используя подход, описанный в [4], для решений $\Delta p_1(z)$ и $\Delta p_2(z)$ получим

$$|\Delta p_2(z) - \Delta p_1(z)| \leq c\varepsilon.$$

Здесь c – константа. Оценка этой константы проведена для задачи (1), (2) и для мишени конечной толщины.

Для математической модели независимых источников распределение по глубине ННЗ, генерированных плоским бесконечно тонким источником, находящимся на глубине z_0 , $\Delta p(z, z_0)$, находится как решение дифференциального уравнения [6]

$$D \frac{d^2 \Delta p(z, z_0)}{dz^2} - \frac{\Delta p(z, z_0)}{\tau} = -\rho(z) \delta(z - z_0)$$

с граничными условиями

$$D \frac{d\Delta p(z, z_0)}{dz} \Big|_{z=0} = \nu_s \Delta p(0, z_0), \Delta p(\infty, z_0) = 0.$$

Аналогично модели коллективной диффузии, для оценки случайных воздействий на распределение ННЗ, получим:

$$|\Delta p_2(z, z_0) - \Delta p_1(z, z_0)| \leq \frac{\varepsilon \tau}{L}.$$

А поскольку искомое распределение $\Delta p(z)$ может быть найдено как

$$\Delta p(z) = \int_0^\infty \Delta p(z, z_0) dz_0,$$

то окончательно имеем оценку

$$|\Delta p_2(z) - \Delta p_1(z)| \leq \varepsilon \tau.$$

Многослойные планарные полупроводниковые мишени. В случае одномерной диффузии в конечный полупроводник вдоль оси OZ, перпендикулярной поверхности n -слойной полупроводниковой структуры ($z \in [0, l]$), распределение ННЗ по глубине находится как решение дифференциального уравнения [7]

$$\frac{d}{dz} \left(D^{(i)}(z) \frac{d\Delta p^{(i)}(z)}{dz} \right) - \frac{\Delta p^{(i)}(z)}{\tau^{(i)}(z)} = -\rho^{(i)}(z), \quad i = \overline{1, n}$$

с граничными условиями

$$D^{(1)} \frac{d\Delta p^{(1)}(z)}{dz} \Big|_{z=0} = \nu_s^{(1)} \Delta p^{(1)}(0),$$

$$D^{(n)} \frac{d\Delta p^{(n)}(z)}{dz} \Big|_{z=l} = -\nu_s^{(n)} \Delta p^{(n)}(l).$$

Верхний индекс в скобках указывает номер слоя. Для многослойной структуры используем обозначения: $z_1 = 0$, $z_{n+1} = l$ – внешние границы полупроводника, $z_2, z_3, \dots, z_n$ – координаты границ раздела слоёв; $D^{(i)}$, $L^{(i)}$, $\tau^{(i)}$ – электрофизические параметры: коэффициент диффузии, диффузионная длина и время жизни ННЗ в i -м слое соответственно, при этом $L^{(i)} = \sqrt{D^{(i)} \tau^{(i)}}$. На границах полупроводника (при $z = 0$ и при $z = l$) приведённые скорости поверхностной рекомбинации $S^{(1)} = L^{(1)} \nu_s^{(1)} / D^{(1)}$ и

$S^{(n)} = L^{(n)} \nu_s^{(n)} / D^{(n)}$, где $\nu_s^{(1)}$ и $\nu_s^{(n)}$ – скорости поверхностной рекомбинации ННЗ в первом и n -ом слоях соответственно. Функция $\rho^{(i)}(z)$ – зависимость от координаты плотности ННЗ, генерированных электронным пучком в полупроводниковой мишени до их диффузии. Функция $\Delta p^{(i)}(z)$ описывает искомое распределение неравновесных ННЗ по глубине в i -м слое после их диффузии в полупроводнике.

Для решения рассматриваемой задачи разработан аналитический матричный метод, который может быть применён для математического моделирования явлений тепломассопереноса в планарных структурах с произвольным числом слоёв [7].

В настоящей работе продолжено изучение возможностей использования рассматриваемых методов оценки распределений неравновесных ННЗ в полупроводниковых структурах. Рассмотрены возможности получения оценок влияния условий внешнего воздействия на распределение ННЗ в результате их диффузии в многослойной планарной полупроводниковой структуре. Проведено сравнение результатов расчётов с использованием аналитического матричного метода с результатами расчётов с помощью численной консервативной разностной схемы. Показано, что предложенный матричный метод позволяет проводить расчеты распределений неравновесных ННЗ за сравнительно короткое время с точностью, достаточной для практического использования в электронно-зондовых технологиях.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271).

1. A.N. Polyakov, A.N. Smirnova, M.A. Stepovich, D.V. Turtin. Lobachevskii Journal of Mathematics, 2018, 39 (2), 259-262.

2. Mikhail A. Stepovich, Dmitry V. Turtin, Elena V. Seregina, and Veronika V. Kalmanovich. ITM Web of Conferences, 2019, 30, Art. No. 07014.

3. А.Н. Поляков, М. Нолтемeyer, Т. Хемпель, Ж. Христен, М.А. Степович. Изв. РАН. Сер. физ., 2012, 76 (9), 1082-1085.

4. М.А. Степович, Д.В. Туртин, В.В. Калманович. Науч. тр. Калужского гос. ун-та им. К.Э. Циолковского. Естествен. и техн. науки. Калуга: КГУ им. К.Э. Циолковского, 2021, 219-225.

5. Н.Н. Михеев, М.А. Степович. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 1996, 62 (4), 20-25.

6. А.А. Белов, В.И. Петров, М.А. Степович. Изв. РАН. Сер. физ., 2002, 66 (9), 1317-1322.

7. В.В. Калманович, Е.В. Сeregина, М.А. Степович. Изв. РАН. Сер. физ., 2020, 84 (7), 1020-1026.

Морфологические особенности тонких пленок оксида цинка, обладающих интенсивной люминесценцией в зеленой области спектра

Томасов В.В.^{1,4}, Полищук В.А.², Леонов Н.Б.³, Комиссаров М.Д.³, Вартанян Т.А.³

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26, e-mail: tvaza@mail.ru

² Государственный университет морского и речного судоходства имени адмирала Макарова Россия, 198035, Санкт-Петербург, ул. Двинская, д. 5/7

³ Университет ИТМО Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, 49

⁴ Санкт-Петербургский горный университет, Россия, 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, д. 2

Продолжающийся интерес к оксиду цинка обусловлен прежде всего наличием необычных оптических и электрофизических свойств [1] и подтверждается в работах как фундаментального [2,3], так и прикладного характера [4,5].

Пленки металлического цинка (Zn) были получены на кварцевых подложках двумя методами:

1. Лазерной абляцией в вакуумной камере при вакууме не хуже 2×10^{-5} Торр. Луч лазера, проходя через окно из плавленого кварца, фокусировался линзой на мишень, представляющую собой металлический цинк (чистотой 99,99). Энергия импульсов второй гармоники Nd:YAG лазера (SOLAR Laser Systems, Минск), на длине волны 532 нм составляла 75 мДж и на поверхности мишени способствовала образованию плазменного факела вместе с разлетающимися твердыми и жидкими частицами, которые осаждались на подложку, расположенную на пути факела для формирования тонкой пленки.

2. Методом магнетронного напыления с использованием установки Q150TS/E/ES со скоростью нанесения 28 нм/мин. Особенностью установки является возможность управления током распыления мишени и скоростью напыления. Столкновение высокоэнергетических частиц, содержащихся в плазме, эмитирует атомы с поверхности материала мишени, которые конденсируются на поверхности подложки создавая пленку на подложке.

Определенно, процесс имеет преимущества по уровню адгезии получаемых пленок по сравнению со многими другими методами из-за более высокой энергии воздействия частиц с поверхностью подложки. Эффективную толщину осаждаемых слоев определяли по времени нанесения и контролировали с помощью встроенного измерителя по массе напыляемого металла.

Полученные двумя методами пленки металлического цинка (Zn) подвергали полному термическому окислению в электрической муфельной печи с программируемым нагревом двумя способами:

1. Лёгкое окисление в атмосфере сухого воздуха, включающее линейный нагрев пленки в течение 30 мин от комнатной температуры до 400 °С, выдержка в течение 3 часов при этой температуре и охлаждение до комнатных температур при выключенной печи;

2. Глубокое окисление в атмосфере сухого воздуха, включающее линейный нагрев пленки в течение 30 мин от комнатной температуры до 760 °С, выдержка в течение 3 часов при этой

температуре и охлаждение до комнатных температур при выключенной печи.

Исследование синтезированных оксидных нанослоев включало также изучение морфологии их поверхности, элементного состава и размера нанокристаллов с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Merlin, структурного и фазового состава с использованием рентгеновского дифрактометра SmartLab 3 (Rigaku Corporation), а также измерение спектров пропускания и поглощения с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург). Спектры флуоресценции измерялись с помощью спектрофлуориметра RF-5301PC (Shimadzu).

Поверхность окисленных пленок цинка на атомарном уровне исследована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) комплексным фотоэлектронным и растровым фотоэлектронным спектрометром Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi, который имеет систему откачки для возможности проведения исследований в условиях сверхвысокого вакуума (давление не выше, чем $1 \cdot 10^{-10}$ мбар.).

Рассмотрены существующие модели люминесценции оксида цинка в УФ и видимой области спектра, проведен сравнительный анализ этих моделей с результатами проведенных исследований.

Проанализированы условия стабилизации интенсивной люминесценции в зелёной области спектра в пленках ZnO и обсуждаются механизмы управления этими процессами.

Важную роль при изготовлении качественного материала на основе ZnO играют наличие в нём собственных или внутренних дефектов – это дефекты кристаллической решетки, в которую входят только составные элементы [1-5]. Они включают вакансии (отсутствующие атомы в правильных положениях решетки), междоузлия (лишние атомы, занимающие междоузлия в решетке) и атомы замещения (атом Zn, занимающий узел решетки O или наоборот). Собственные дефекты могут сильно повлиять на электрические и оптические свойства полупроводника, легирование, время жизни неосновных носителей заряда, эффективность люминесценции и др.

Косвенным, но эффективным способом исследования дефектов является люминесценция. Это обусловлено тем, что люминесценция напрямую связана с зонной схемой твердого тела, отражает особенности релаксации электронных возбуждений – электронов, дырок, экситонов, создаваемых в

твёрдом теле внешним облучением, позволяет установить энергетическую схему локальных примесных центров и дефектов кристаллической структуры.

На рис. 1 представлен спектр люминесценции плёнки ZnO, полученной из плёнки Zn толщиной 120 нм магнетронным напылением путём окисления на воздухе при 400 °С.

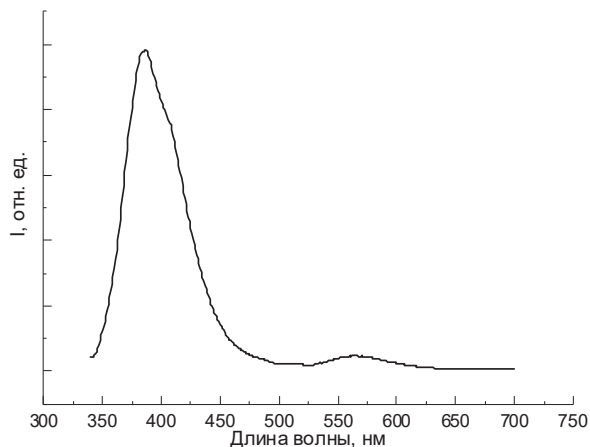


Рис. 1. Спектр люминесценции плёнки Zn толщиной 120 нм, полученной магнетронным напылением и окисленной при 400 °С.

Анализ спектра люминесценции на рис. 1 свидетельствует о наличии сформировавшейся структуры ZnO при окислении, подтверждением которого является наличие двух полос излучения: интенсивной коротковолновой вблизи края поглощения кристалла, т. е. краевая люминесценция ($E_g = 3.37$ эВ), и широкая длинноволновая полоса малой интенсивности, максимум которой соответствует энергии 2.2 эВ (555 нм) и которая попадает в зеленую часть спектра.

Можно предположить, что количество дефектов в плёнке ZnO незначительно, свидетельством чего является малая интенсивность зелёной люминесценции. Как отмечено в работе [6], если плёнка состоит из мелких (~100 нм) зёрен, то полоса люминесценции регистрируется при 2.2 эВ (~555 нм), а центрами люминесценции служат вакансии кислорода V_O^{2+} , которые излучают при захвате электронов из зоны проводимости.

При дальнейшем увеличении температуры окисления плёнок Zn в диапазоне от 400 до 760 °С, с целью регулирования концентрации собственных дефектов и исследования спектров люминесценции, было замечено уменьшение краевой люминесценции и соответственно, увеличение длинноволновой полосы в зеленой части спектра.

На рис. 2 представлены длинноволновые части спектров люминесценции плёнки ZnO, полученной из плёнки Zn толщиной 300 нм магнетронным напылением путём окисления на воздухе при 760 °С при разных длинах возбуждения. На спектрах можно наблюдать максимумы, относящиеся к трём полосам излучения: синей – 475 нм; зелёной – 535 нм и красной – 640 нм.

В работе [7] отмечается, что в коротковолновой части спектра полоса, относящаяся к синей области спектра с центром 475, может быть обусловлена переходами из межузельных дефектов цинка к состояниям вакансий цинка. Здесь же утверждается, что

две полосы в зелёной области спектра примерно на 506 и 564 нм объясняется переходами с участием кислородных дефектов. Там же рассматриваются доказательства, указывающие на то, что поверхностный кислород связан с красным пиком излучения на 643 нм.

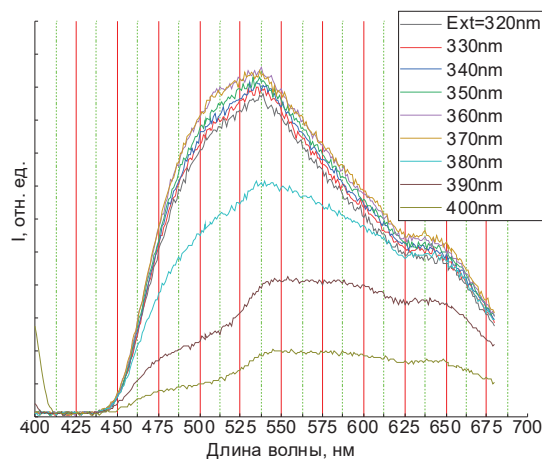


Рис. 2. Спектры люминесценции плёнки Zn толщиной 300 нм, полученной магнетронным напылением и окисленной при 760 °С при различных длинах возбуждения.

В качестве ещё одного способа регулирования количества дефектов в плёнках ZnO на рис. 3 приведены спектры люминесценции плёнок Zn с толщиной 50, 100 и 500 нм.

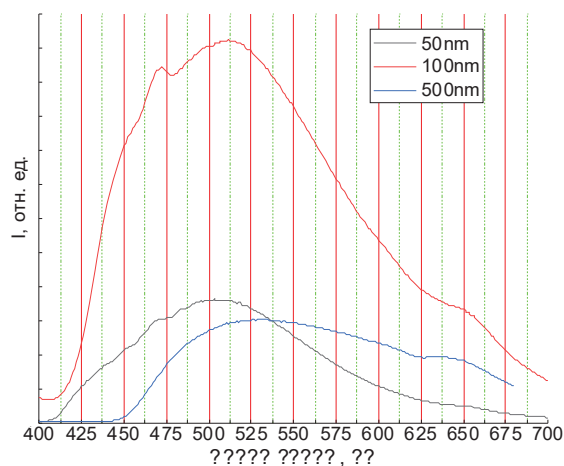


Рис. 3. Спектры люминесценции плёнок Zn толщиной 50, 100 и 500 нм, полученной магнетронным напылением и окисленной при 760 °С при длине возбуждения 360 нм.

Видно, что путём изменения толщины исходной металлической плёнки Zn, а также варьированием температуры окисления можно влиять на дефектную структуру ZnO.

Изучение распределения элементов по глубине плёнок ZnO производилось с использованием методики ионного профилирования.

Для таких плёнок методом РФЭС были получены спектры электронов, позволяющие определить элементный состав плёнок, а также – изменения состава по глубине. Для этого плёнки подвергались травлению ионами аргона. Первый спектр снят на поверхности. Далее – спектры снимались через каждые 30 секунд. Приблизительная скорость травления $\sim 0.4\text{ нм/с}$. Количество атомов цинка и кислорода, в процентах, а также количество атомов углерода, приведено в табл. 1.

Таблица 1.

Время травления, с	Zn2p	O1s	C1s
0	35.05	40.21	24.74
30	57.63	40.24	2.13
60	58.74	39.69	1.57
90	58.93	39.72	1.35
120	59.27	39.19	1.54
150	59.08	39.52	1.39

Из таблицы видно, что, во-первых – на всех глубинах, кроме поверхности, наблюдается дефицит кислорода. Это позволяет уверенно утверждать, что наблюдаемая на наших плёнках люминесценция вызвана кислородными вакансиями. Во-вторых – процентное соотношение цинка и кислорода с глубиной практически не меняется по всей глубине плёнки (50 – 60 нанометров). Что касается поверхности – на ней всегда присутствует большое количество соединений углерода, избавиться от которых можно только с помощью ионного травления.

Следует добавить, что подобный анализ был произведён для двух плёнок, сильно различающихся по интенсивности люминесценции. Для плёнки с «большой» люминесценцией таблица соотношений цинка и кислорода приведена выше. Для плёнки с «маленькой» люминесценцией соотношение несколько иное: после травления в течение 120 с Zn – 56.56%, O – 42.49%. То есть, количество кислородных вакансий несколько меньше.

В качестве демонстрации морфологических особенностей тонких плёнок ZnO подвергнутых лёгкому (рис. 4) и глубокому (рис. 5) окислению тонких плёнок цинка толщиной 120 и 300 нм приведены фотографии СЭМ.

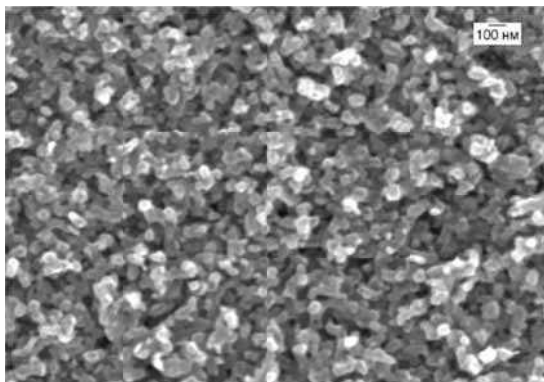


Рис. 4. Морфология окисленной при 400 °C плёнки Zn толщиной 120 нм

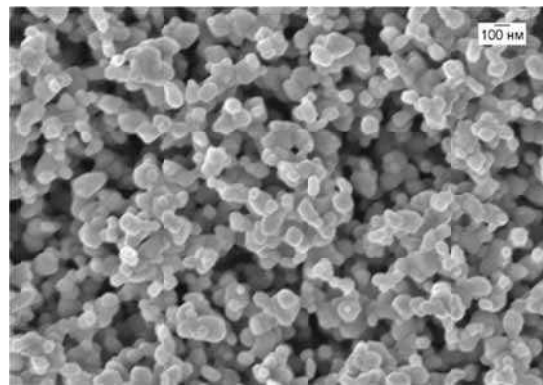


Рис. 5. Морфология окисленной при 760 °C плёнки Zn толщиной 300 нм

Результаты СЭМ показывают, что, изменяя толщину исходной металлической плёнки Zn, а также управляя температурой окисления можно влиять на морфологию плёнок ZnO.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-02-00167.

Литература

1. Ellmer K., Klein A., Rech B. Transparent Conductive Zinc Oxide. (Springer Series in materials science 104.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008. 32 p.
2. Parihar V., Raja M. and Paulose R. A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles // Rev. Adv. Mater/ Sci. 53 (2018) 119-130.
3. Janotti A. and Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501 (29 pp) doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501
4. Kulkarni S. S., Shirsat M. D. Optical and Structural Properties of Zinc Oxide Nanoparticles // International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS). Volume 2, Issue 1, January 2015, PP 14-18.
5. Nenavathu B. P., Sharma A., Dutta R. K. Se doped ZnO nanoparticles with improved catalytic activity in degradation of Cholesterol // J. Water Environ. Nanotechnol., 3(4): 289-300 Autumn 2018.
6. Родный П. А., Черненко К. А., Бевцев И. Д. Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра // Оптика и спектроскопия, 2018, том 125, вып. 3, С.357-363.
7. Vempati S., Mitra J. and Dawson P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore // Nanoscale Research Letters 2012, 7:470, P. 1-10.

Исследование влияние легирования нанокристаллических пленок ZnO на их мемристивные свойства

Р.В. Томинов¹, И.С. Угрюмов¹, З.Е. Вакулов^{1,2}, В.А. Смирнов¹

¹ Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, г. Таганрог, ул. Шевченко 2, 347922

² Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, просп. Чехова 41, 344006

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых методов и технологий обработки и хранения информации. Одним из перспективных подходов в рамках данного направления является создание запоминающих устройств на основе элементов энергонезависимой резистивной памяти (ReRAM) [1]. Эффектом резистивного переключения обладают многие наноразмерные пленки оксиды металлов (TiO_2 , HfO_2 , TaO_x , ZnO). Благодаря высокому быстродействию и наличию одной фазы (отсутствие фазовых переходов при изменении температуры), наиболее перспективными являются пленки нанокристаллического оксида цинка, полученные методом импульсного лазерного осаждения [2]. Ранее было показано, что использование наноразмерных пленок ZnO , легированных примесями различных металлов (In, Pd, Ga, Al) в качестве активного слоя элемента ReRAM позволяет снизить энергопотребление, повысить быстродействие, а также увеличить отношение сопротивлений в высокоомном состоянии к низкоомному состоянию ($R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}}$). При этом одним из основных требований микроэлектронной промышленности является повышение стабильности эффекта резистивного переключения элементов ReRAM. Таким образом, целью данной работы являлось исследование влияния легирования пленок нанокристаллического оксида цинка на стабильность эффекта резистивного переключения.

Нанокристаллические пленки ZnO , легированные индием (In), изготавливались с использованием установки импульсного лазерного осаждения Pioneer 180 (Neocera Co., USA) при следующих режимах: температура подложки 700°C , количество импульсов 35000, частота 10 Гц, давление кислорода 10^{-3} Торр. Нижний контакт был выполнен из пленки нитрида титана толщиной 50 ± 3 нм. Исследования эффекта резистивного переключения с помощью системы измерения параметров полупроводников Keithley 4200-SCS (Keithley Instruments, USA) и установки субмикронного зондирования ЭМ-6070А (Россия) с вольфрамовыми зондами. Во избежание теплового пробоя нанокристаллических пленок ZnO , ток ограничения был установлен 1 мА.

Результаты экспериментальных исследований показали, что в легированных пленках нанокристаллического ZnO сопротивления R_{HRS} и R_{LRS} были равны $135,3 \pm 16,4$ кОм и $3,6 \pm 1,1$ кОм в течение 100 циклов переключения в точке N_p (рис. 1 а). При этом отношение $R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}}$ было равно 37.58. Также было показано, что R_{HRS} и R_{LRS} были равны $145,3 \pm 32,4$ кОм и $5,6 \pm 3,1$ кОм в течение 100 циклов переключения в разных точках N_s на поверхности исследуе-

мой пленки (рис. 1 б). При этом отношение $R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}}$ было равно 25.2. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления элементов резистивной памяти на основе наноструктурированных пленок ZnO .

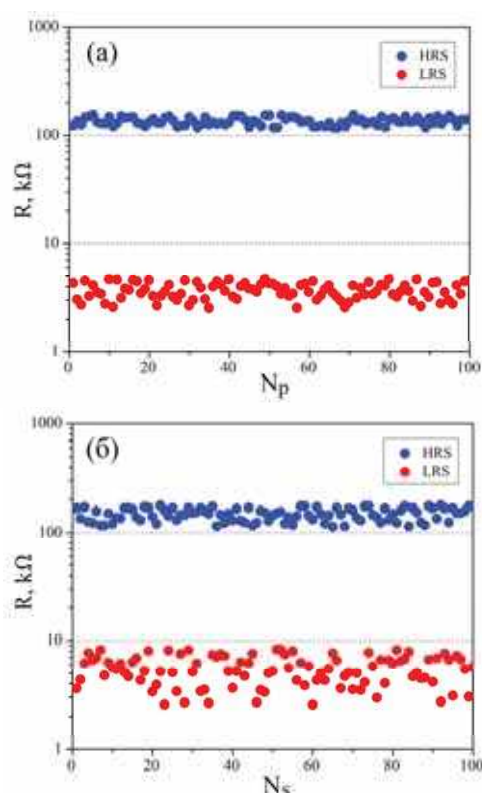


Рис. 1. Исследование эффекта резистивного переключения в легированных In нанокристаллических пленках ZnO : а) – равномерность; б) – однородность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №19–29–03041 мк и №19–38–60052) и Грантом Президента РФ № МК-6252.2021.4. Результаты были получены с использованием Научно-образовательного центра и Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

1. В.А. Смирнов, Р.В. Томинов, В.И. Авилов, О. А. Агеев и др. Наноиндустрия, 2020, 13, 581–582.

2. В.А. Смирнов, Р.В. Томинов, В.И. Авилов, Н.И. Алябьева, З.Е. Вакулов, Е.Г. Замбург, О.А. Агеев. ФТП, 2019, 53(1), 77–82.

Электроосажденные тонкие пленки CZTSe

К.А. Уразов¹, С. Айт¹, М.Б. Дергачева¹, В.Ф. Гременок²

¹ Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан, u_kazhm@mail.ru

² Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

Тонкие пленки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) имеют полупроводниковые свойства и могут быть использованы в солнечных элементах в качестве материала поглощающего солнечный свет для генерации электричества [1]. За последние десять лет эффективность преобразования тонкопленочных элементов на основе кестерита достигла 12,6% [2-4]. Для того, чтобы развивать технологии использования материалов на основе кестерита для создания тонкопленочных фотоэлементов или пленочных фотокатодов необходимы сведения о соответствии структуры и оптических, в частности фотоэлектрохимических свойств этих материалов, которые существенно зависят от метода получения [5].

Электрохимические методы получения прекурсоров CZTSe привлекают особое внимание ввиду низкой стоимости оборудования и реагентов, а также низких потерь вещества при получении пленок. Методика одностадийного электроосаждения всех компонентов при постоянном потенциале из водных растворов позволяет уменьшить содержание двойных фаз в структуре и их влияние на фотоэлектрохимические свойства [6,7].

В данной работе использован метод потенциостатического осаждения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ из электролитов, содержащих одновременно все компоненты и исследованы их свойства.

Электрохимическое осаждение тонких пленок CZTSe осуществляли в трехэлектродной термостатируемой ячейке на проводящие $\text{Mo}/\text{стекло}$. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка, а электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод. Электроосаждение осуществлялся из электролита с pH 1,5 на основе раствора 0,1M винной кислоты, который содержал 0,002M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,01M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,01M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,005M NaHSeO_3 . Электролиз проводили при постоянном потенциале $E = -0,6\text{В}$ с перемешиванием электролита магнитной мешалкой при комнатной температуре.

Были подробно изучены свойства пленок CZTSe полученных электрохимическим способом осаждения из электролита на основе 0,1M винной кислоты.

Процесс термической обработки играет важную роль в формировании тонких пленок кестеритов. В данной работе использовался метод термической обработки в атмосфере аргона при температуре 450°C в течение 30 минут. На рисунке 1 представлена микрофотография поверхности пленок CZTSe после отжига, которая была получена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На СЭМ изображение поверхности видно, что пленка формируется частицами различных размеров сферической формы.

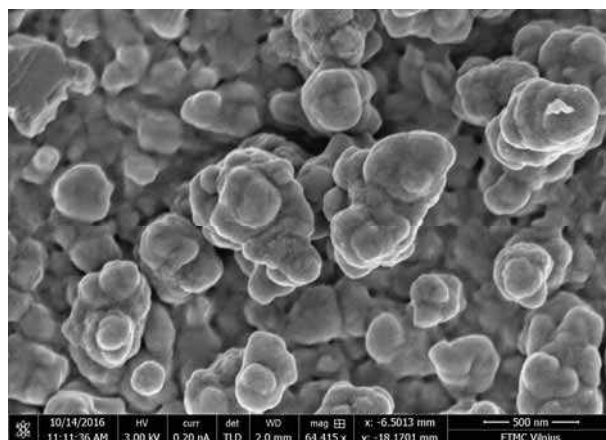


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности тонкой пленки CZTSe

Электроосажденные пленки CZTSe после отжига исследовали с помощью рентгеновского дифракционного анализа. На рисунке 2 представлены дифрактограммы до и после отжига. На свежесоздаваемых пленках появляются слабые рефлексы CZTSe и фазы Mo (кубическая решетка, параметр $a = 3,149\text{-}3,150 \text{ \AA}$). Рентгенограмма пленки после отжига показала три основных рефлекса при $27,49^\circ$, $45,25^\circ$ и $53,53^\circ$, которые хорошо соответствуют значениям CZTSe (ICDD 96-153-1984) с кристаллическими ориентациями (112), (220) и (312).

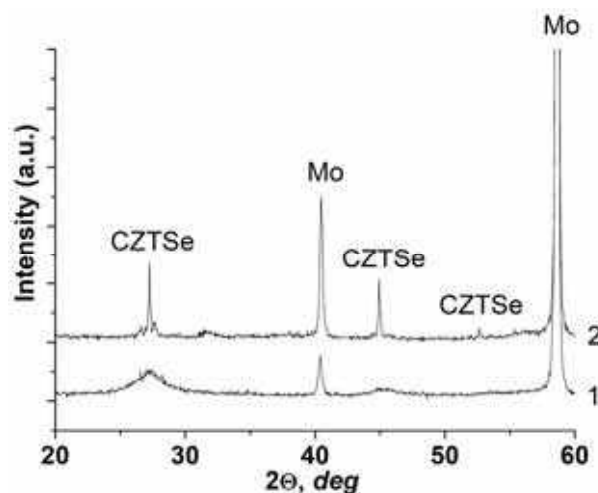


Рис. 2. РФА спектр тонкой пленки CZTSe до (1) и после (2) отжига

Исследование фотоэлектрических свойств полученных материалов были проведены методом фотоэлектрохимического анализа PEC с помощью потенциостата-гальваностата Gill AC в трехэлектродной кварцевой ячейке, где рабочим электродом служили образцы, полученные на подложках

Мо/стекло, противоэлектродом – платиновая спираль, в качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl , нас. KCl). Фототоки регистрировали в растворе 0,1 М сульфата натрия. В качестве источника света была использована галогеновая лампа ($80 \text{ мВт}/\text{см}^2$). Результаты исследования фотоэлектрических свойств представлены на рисунке 3.

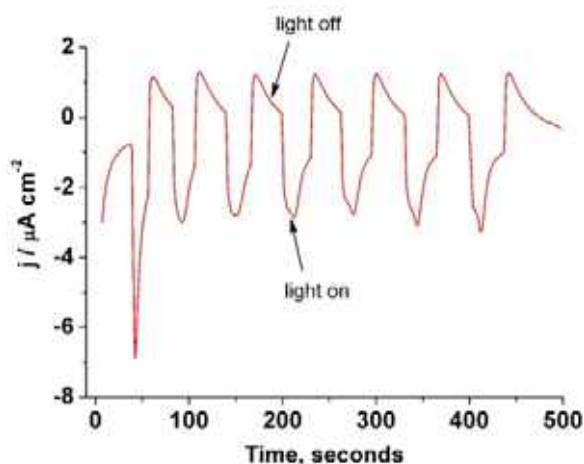


Рис. 3. Хроноамперометрическая зависимость фототока пленки CZTSe

Зависимость плотности фототоков от времени была получена в режиме темнота/освещение (light off/light on) при постоянном потенциале -10 мВ, который определяется как стационарный потенциал, установленный между полупроводником и электро-

литом. Фототоки пленок CZTSe остаются постоянными, составляют $3 \text{ мкА}/\text{см}^2$. Фото коррозия и химическая коррозия являются основными проблемами полупроводников в РЕС, где есть вероятность химической коррозии поверхности полупроводника в электролите. Из рисунка видно, что для образца с пленкой CZTSe фототок остается постоянным на протяжении 500 сек и дольше.

Исследование фотоэлектрических свойств полученных материалов показало, что все исследуемые тонкие пленки CZTSe проявляют фотоактивность.

Благодарность. Работы выполнены по грантовому финансированию Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект AP08051961).

Список литературы

1. W. Septina, S. Ikeda, A. Kyoraiseki, T. Harada, M. Matsumura. *Electrochim. Acta*, (2013), 88, 436-442.
2. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, Y. Warta, E.D. Dunlop. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, (2017), 25, 3–13.
3. S. Delbos. *EPJ Photovolt.*, (2012), 3, 35004.
4. W. Wang, M.T. Winklern, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi. *Adv. Energy Mater.*, (2014), 4, 1301465.
5. S. Chen, A. Walsh, J.-H. Yang, X. Gong, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu, S.-H. Wei. *Phys. Rev. B.*, (2011), 83, 125201.
6. K. Urazov, M. Dergacheva, V. Gremenok, A. Stanchik, S. Bashkirov. *Materials Today: Proceedings*, (2018), 5, 22791-22797.
7. M.B. Dergacheva, K.A. Urazov, A.E. Nurtazina. *Russ. J. Electrochem.*, (2017), 53, 366–374.

Определение состава и микроструктуры полупроводниковых электродов CuBi_2O_4 модифицированных наночастицами Pt

Д.С. Пузикова^{1,2}, Г. М. Хусурова¹, К.А. Леонтьева^{1,2}

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», Казахстан, Алматы, 050010

²Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Казахстан, Алматы, 050040

Одним из удобных материалов для использования в фотовольтаических солнечных ячейках является бинарный оксид меди (II) и висмута (III) CuBi_2O_4 , который обладает оптимальной шириной запрещенной зоны (1,8 эВ) для поглощения значительной доли энергии солнечного спектра [1-3]. В тоже время, невысокие значения подвижности ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$), времени жизни (32–819 нс), а также диффузионной длины носителей заряда (10–52 нм), приводят к высокой доли рекомбинации фотозарядов и низким квантовым выходам фототока для данного полупроводника [4]. Простое уменьшение размеров CuBi_2O_4 кристаллитов не является оптимальным решением проблем зарядового транспорта и уменьшения рекомбинации, поскольку фотодыркам необходимо достичь проводящей FTO-подложки, преодолевая множество межкристаллитных границ. Авторы [4] высказали предположение, что перспективными направлениями для повышения квантовой эффективности фототока являются нанесение нанокристаллических пленок CuBi_2O_4 на проводящие подложки, а также объемное допирование бинарного оксида, для увеличения электропроводности.

В литературе представлены различные способы модификации поверхности полупроводников наночастицами платины: электрохимическое [5] и фотоэлектрохимическое осаждение [6], электрофоретическое осаждение [7], фотовосстановление [8], химическое осаждение [9], вакуумное напыление [10], атомно-слоевое осаждение (ALD) [11]. При этом наименее энергоемким и трудозатратным методом представляется химическое осаждение Pt, не требующее дорогостоящего вакуумного и электрохимического оборудования. Данный метод заключается в нанесении на поверхность полупроводниковой пленки раствора H_2PtCl_6 и последующего термического разложения данного соединения до металлической платины при 450 °С.

Целью данной работы являлась разработка метода модификации тонкопленочных сложнооксидных электродов меди (II) и висмута (III) наночастицами платины, а также исследовании их структуры и физико-химических свойств.

Для выполнения данной цели было необходимо решение следующих задач:

- разработать метод нанесения наночастиц Pt на поверхность наноструктурированных пленок CuBi_2O_4 ;
- провести физико-химическую идентификацию и характеризацию полученных

пленок $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Pt}$ методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и фотоэлектрохимии.

Полупроводниковые тонкопленочные электроды CuBi_2O_4 на FTO были получены электрохимическим потенциостатическим осаждением ($E = -0,5 \text{ В}$) с использованием кислых растворов, содержащих соли меди и висмута (тригидрат нитрата меди и пентагидрат нитрата висмута (при 0,05М и 0,1М соответственно)). Сначала металлы осаждали совместно в соотношении $\text{Cu:Bi} = 1:2$, и металлические пленки превращали в пленки CuBi_2O_4 путем термического окисления в муфельной печи в течение 2 часов при температуре 600°C на воздухе.

Для химического модифицирования CuBi_2O_4 электродов наночастицами платины готовился 5мМ водный раствор H_2PtCl_6 . Далее полученный раствор наносился на поверхность пленок CuBi_2O_4 путём погружения электрода в раствор H_2PtCl_6 и последующего медленного вытягивания пленки из раствора (в англоязычной литературе известный как “dip-coating” [12]). После этого пленки CuBi_2O_4 сушились на воздухе при 70°C и затем отжигались при 450°C в течение 2 ч. При этом пленка становится более темной (рисунок 1), т.к. происходит разложение комплекса H_2PtCl_6 до металлической платины в соответствии с уравнением:

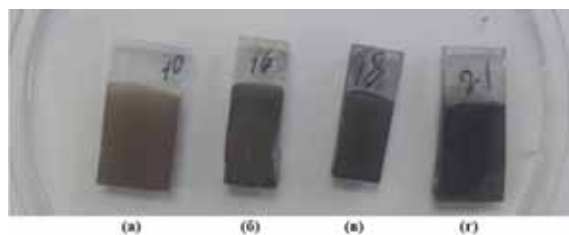


Рис. 1 – Фотографии образцов фото электродов CuBi_2O_4 до и после нанесения Pt, а) без Pt; б) 1 цикл осаждения Pt; в) 2 цикла осаждения Pt; г) 3 цикла осаждения Pt;

Было проведено от 1 до 3 циклов осаждения наночастиц платины, после каждого из которых регистрировались элементный состав и фотоэлектрохимические параметры образцов.

Для исследования структуры полученных наночастиц Pt на поверхности CuBi_2O_4 были получены электронно-микроскопические снимки поверхности пленки до и после нанесения платины, которые представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка 2, изначальная пленка CuBi_2O_4 , представляет собой сеть свободно упакованных

глобул. После осаждения наночастиц платины на поверхность CuBi_2O_4 морфология пленки не претерпела видимых изменений, что говорит о малых размерах осаждаемых наночастиц платины. Размер осажденных наночастиц платины не превышает 35 нм (рисунок 2). Однако при этом очевиден рост их количества с каждым циклом нанесения платины.

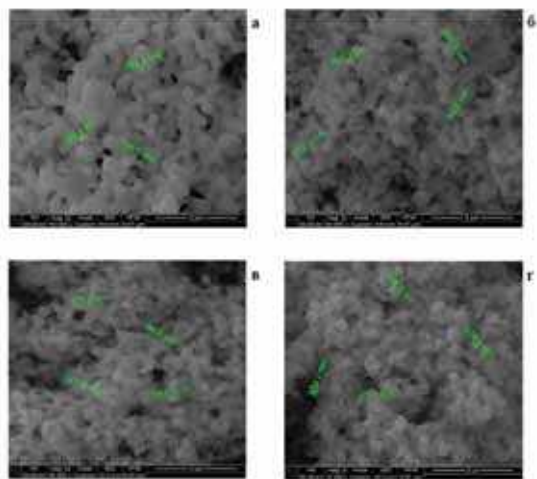


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхности осажденных и модифицированных электродов $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Pt}$: а) без Pt; б) 1 цикл; в) 2 цикла; г) 3 цикла.

Методами рентгеновской дифракции установлено, что осаждение наночастиц Pt не меняет состав и морфологию исходной пленки CuBi_2O_4 .

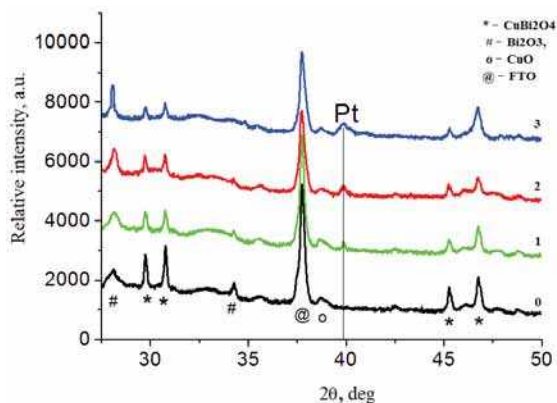


Рис. 3 Рентгенограммы пленок CuBi_2O_4 с различным количеством циклов нанесения Pt (номер кривой соответствует количеству циклов осаждения).

Однако на начальных циклах нанесения платины (1-2 цикла осаждения) на рентгенограммах практически не регистрируются отражения металлической платины, что может быть связано с небольшим количеством платины в модифицированной пленке, а также с небольшими размерами наночастиц Pt, которые приводят к уширению и размытию рефлексов на рентгеновской дифрактограмме (рисунок 3).

Для изучения фотоэлектрохимических свойств пленок CuBi_2O_4 , модифицированных наночастицами Pt, были получены зависимости фототока от электродного потенциала при освещении фотоэлектрода полихроматическим светом с помощью галогенной лампы в щелочном растворе 0,3М NaOH (рисунок 4). Как видно из рисунка, наблюдается сдвиг потенциала начала фототока в положительную сторону ($E = +350\text{ мВ}$) после осаждения наночастиц платины на поверхность электрода. Отмечается и увеличение катодного фототока до 200 мкА/см^2 (при $E = -200\text{ мВ}$).

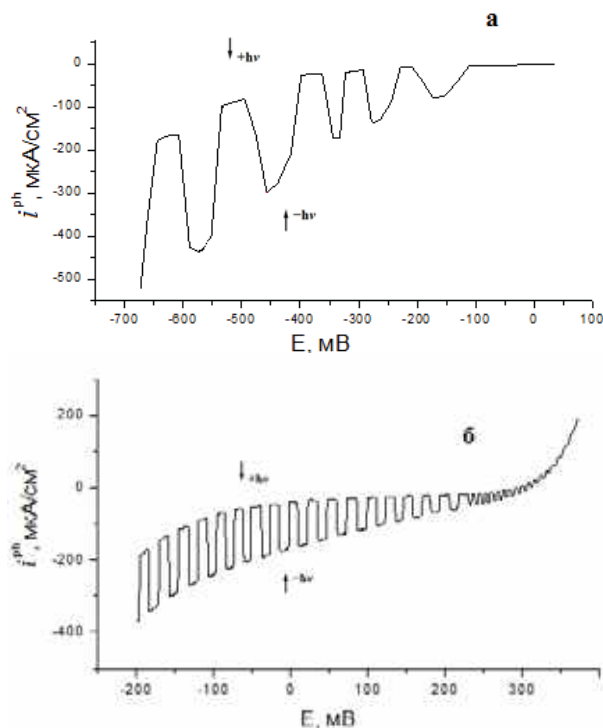


Рис. 4 – Зависимость фототока от электродного потенциала для CuBi_2O_4 электродов до и после нанесения наночастиц Pt, а) без Pt; б) 1 цикл осаждения Pt

Наночастицы Pt на поверхности пленки CuBi_2O_4 выступают в роли коллектора и переносчика фотоэлектронов, тем самым снижая перенапряжение фото восстановительного процесса и повышая эффективность фотоэлектрохимического преобразования падающего излучения. Отмечено, что нанесение наночастиц Pt способствует увеличению электрокаталитической активности CuBi_2O_4 -электродов в фотоэлектрохимическом расщеплении воды.

Однако, было отмечено, что с увеличением количества циклов осаждения платины стойкость образцов к фотокоррозии снижается.

Результаты фотоэлектрохимических исследований показали, что полученный полупроводник характеризуется p-типом проводимости и хорошим фотооткликом, что подтверждает возможность дальнейшего использования в фотокаталитических системах.

Таким образом, разработан метод химического нанесения наночастиц платины на поверхность CuBi_2O_4 электродов методом dip-coating из водного раствора 5мМ H_2PtCl_6 с последующим прогреванием на воздухе при 450 °С в течение 1 ч. Разработанная методика осаждения Pt на поверхность электродов CuBi_2O_4 позволяет получать полупроводниковые пленки p-типа проводимости с высокой фото чувствительностью и дает возможность рассматривать как перспективную систему PEC для использования в фотоэлектрохимических солнечных элементах и устройствах для фотоэлектрохимического расщепления воды.

1. T. Arai et al. *J. Comb. Chem.*, (2007), 9, 574–58.
2. N. T Hahn et al. *J. Phys. Chem C*. (2012), 116, 6459–646.

3. S. P. Berglund et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2013), 15, 4554–4565.
4. S. P. Berglund et al. *Chem. Mater.* (2016), 28, 4231–4242.
5. P. Chatchal, Y. Nosaka. *Electrochem.* (2011), 79, 821–825.
6. D. Sedaries, C. Levy-Clement, C. Godart. *J. Electrochem. Soc.*, (1990), 137, 1733–1739.
7. R. Yatski et al. *Semiconductor Science and Technology*, 2014, 29, 045017.
8. C. Tossi et al. *J. of Materials Chemistry. A*. (2019). doi: 10.1039/c8ta09037h.
9. T.-T. Duong et al. *J. Electrochem. Soc.* (2014), 161, H166–H171.
10. E. C. Weigert et al. *Electrochem. and Solid-State Letters*. (2005), 8, A337–A340.
11. N. P. Dasgupta et al. *J. American Chemical Society*. (2013), 135, 12932–12935.
12. N.W Kim, B Choi, H. Yu. *Optics express* A171. (2019), 27. <https://doi.org/10.1364/OE.27.00A171>

Расширение дефектов упаковки в 4H-SiC при облучении электронным пучком

Е.Б. Якимов¹, Е.Е. Якимов¹, В.И. Орлов^{1,2}

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
142432 Осипьяна 6, Черноголовка, Россия

² Институт физики твердого тела РАН, 142432 Осипьяна 2, Черноголовка, Россия

Введение

4H-SiC - широкозонный полупроводник, который привлекает большое внимание в связи с растущими потребностями в эффективных полупроводниковых приборах большой мощности в возобновляемых источниках энергии, электропоездах и автомобилях. Однако биполярные приборы на основе 4H-SiC деградируют при пропускании больших прямых токов даже при температуре окружающей среды из-за образования однослойных дефектов упаковки типа Шокли (1ДУ), которые имеют очень низкую энергию образования [1-3]. Поэтому исследования зарождения ДУ и их динамика привлекает внимание многих исследовательских групп [1-13], однако, несмотря на многочисленные исследования, ряд фундаментальных вопросов еще не нашел ответа.

Было показано, что 1ДУ могут генерироваться при комнатной температуре при инжекции неравновесных носителей заряда в биполярных приборах [1-3,10,13], а также при облучении электронным или оптическим пучком [5-9,11,12,14]. Рекомбинация неравновесных носителей стимулирует скольжение частичных дислокаций (рекомбинационно-ускоренное скольжение дислокаций) и движущая сила для расширения ДУ возникает из-за выигрыша в энергии, определяемого захватом электронов на 1ДУ (так называемый «эффект квантовой ямы») [15-17]. Двойные ДУ (2ДУ), образованные скольжением частичных дислокаций в двух соседних плоскостях скольжения, преимущественно образуются при пластической деформации при температурах выше 400°C [8,18-23] или при отжиге сильнолегированных материалов при температурах выше 1100°C [24-26]. Принято считать, что расширение как 1ДУ, так и 2ДУ обусловлено скольжением 30° частичных дислокаций с ядром Si [21,22,27,28]. Более того, как показано в [22], частичные дислокации, ограничивающие 2ДУ, имеют одинаковые вектора Бюргерса, поэтому они должны отталкиваться друг от друга. Таким образом, можно было ожидать, что 2ДУ, образованные в результате пластической деформации, будут расширяться при инжекции носителей или, по крайней мере, одна частичная дислокация будет перемещаться, вызывая образование 1ДУ. Однако, как показано в [8,9], 2ДУ и 1ДУ, введенные пластической деформацией, не расширяются при последующем облучении низкоэнергетичным электронным пучком. Из этого следует, что 2ДУ, возникающие при росте сильнолегированного 4H-SiC, который необходим для силовых приборов, вряд ли могут служить источниками для генерации 1ДУ при их эксплуатации. Это имеет огромное практическое значение, поэтому настоящая работа посвящена более детальному исследованию влияния облучения

низкоэнергетическим пучком электронов на ДУ, введенные пластической деформацией.

Методика

Исследования проводились на эпитаксиальных слоях 4H-SiC толщиной 10 мкм, отклоненных на 8° от поверхности {0001} с концентрацией доноров 5×10^{15} и около 10^{18} см^{-3} . Диффузионная длина, оцененная из зависимости наведенного тока от энергии пучка [33], составляла около 2 мкм для первого образца и менее 1 мкм для второго. Для деформации использовали индентирование алмазным индентором при 600°C под нагрузкой 2 Н. Для исследования расширения 1ДУ при комнатной температуре при облучении электронным пучком отпечатки были изготовлены под нагрузкой 1 Н при комнатной температуре. ДУ выявлялись методом катодolumинесценции (КЛ), что позволяет также распознать их тип, поскольку 1ДУ излучают на длине волны 424 нм, в то время как спектр 2ДУ представляет собой широкую полосу с максимумом около 505 нм. [7-9] Облучение и измерения КЛ проводились в растровом электронном микроскопе JSM 6490 (Jeol), оборудованном системой MonoCL3 (Gatan) при комнатной температуре при токе пучка 10-100 нА и энергии пучка 20 кэВ.

Результаты и обсуждение

Чтобы убедиться в том, что в исследуемых кристаллах ДУ вводятся при облучении, было проведено облучение отпечатков индентора. Ранее было показано, что в слаболегированных образцах скорость расширения 1ДУ пропорциональна току пучка и расширение возможно вплоть до азотных температур 80 К. [9,29]. В сильнолегированных образцах облучение также приводит к расширению 1ДУ, по крайней мере, при комнатной температуре (рис. 1). 1ДУ зарождаются от царапины или отпечатка индентора при токе пучка около 70 нА и дозе облучения, превышающей $0,5 \text{ Кл/см}^2$.

Ранее было показано [30], что как 1ДУ, так и 2ДУ вводятся в 4H-SiC с концентрацией доноров $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ путем индентирования при 600°C, и размер 2ДУ существенно превышает размер 1ДУ. В сильно легированных образцах, исследованных в настоящей работе, размер 2ДУ, вводимых путем индентирования, составлял около 100 мкм (рис. 2), в то время как 1ДУ образуются только в непосредственной близости от отпечатка. В 4H-SiC с концентрацией легирующей примеси $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ размер как 1ДУ, так и 2ДУ не превышал 20 мкм, и их форма часто искажалась трещинами.

Эти результаты легко объяснимы, поскольку уровень Ферми в слаболегированном образце при

600°C находится примерно на 0,7 эВ ниже дна зоны проводимости E_c , а в сильнолегированном на 0,29 эВ. В общем случае действующая сила для расширения ДУ определяется тремя компонентами: механическим напряжением и «эффектом квантовой ямы», которые стимулируют расширение ДУ, и энергией формирования ДУ, которая препятствует их расширению. Уровень энергии 1ДУ находится на уровне $E_c - 0,213$ эВ [31], т.е. выше уровня Ферми в обоих образцах. По этой причине «эффект квантовой ямы» подавляется, и 1ДУ вводятся только в области с достаточно высоким сдвиговым напряжением, которое уменьшается с расстоянием r как $1/r^2$. Уровень энергии в 2ДУ находится на уровне $E_c - 0,53$ эВ [32], т.е. ниже уровня Ферми в высоколегированном образце и выше его в низколегированном. Это означает, что для высоколегированных образцов эффективная движущая сила для 2ДУ увеличивается из-за захвата электронов на ДУ.

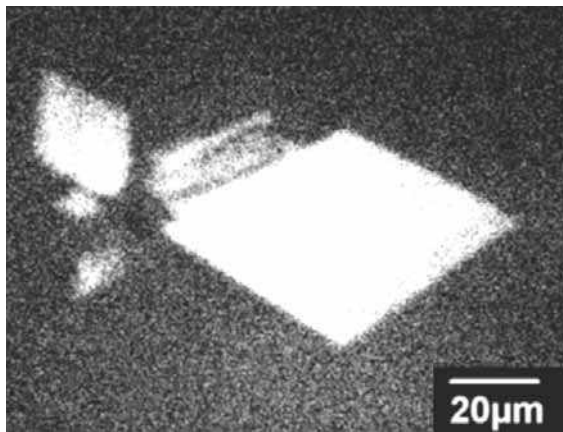


Рис. 1. КЛ изображение на длине волны 424 нм 1ДУ, образованных в сильнолегированном 4H-SiC при облучении электронным пучком при комнатной температуре.

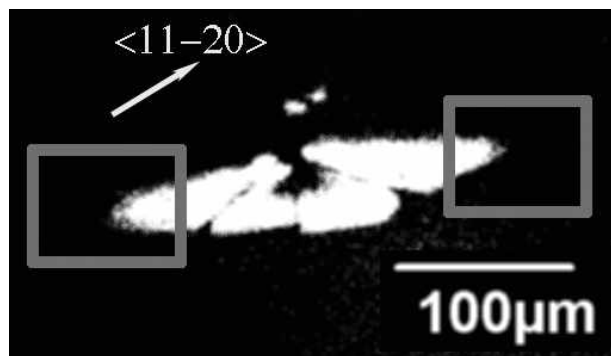


Рис. 2. КЛ изображение на длине волны 505 нм 2ДУ, образованных в сильнолегированном 4H-SiC при индентировании при 600°C. Серыми прямоугольниками показаны облучаемые области.

В исследуемом образце базисная плоскость наклонена к поверхности на 8 градусов, поэтому трудно отделить новые 1ДУ, генерируемые облучением, от тех, которые возникают в результате деформации и расширяются при последующем облучении. Поэтому основное внимание уделялось исследованию влияния облучения на 2ДУ. Облучались

области, подобные отмеченным на рисунке 2 серыми прямоугольниками, т.е. расположенными далеко от отпечатка, что позволяет исключить образование новых ДУ. Расширение 2ДУ не наблюдалось даже при увеличении тока пучка до 175 нА и дозе облучения до 20 Кл/см². Генерация новых 1ДУ также не обнаружена. Таким образом, можно сделать вывод о том, что облучение не влияет на 1ДУ и 2ДУ, введенные пластической деформацией при повышенных температурах. Чтобы объяснить этот результат, можно было бы предположить, что расширение ДУ под действием механических напряжений при повышенных температурах и при инжекции носителей заряда при комнатной температуре вызывается частичными дислокациями различных типов [8]. Однако это противоречит результатам, полученным при исследовании методом просвечивающей электронной микроскопии [22,27]. Другое возможное объяснение учитывает, что для рекомбинационно-ускоренного скольжения дислокаций они должны быть электрически активными, а энергетический уровень рекомбинационных центров должен быть достаточно глубоким. Электрические свойства дислокаций, введенных при повышенных температурах, могут отличаться от свойств дислокаций, введенных при комнатной температуре из-за реконструкции ядра или из-за влияния точечных дефектов, которые при повышенных температурах могут геттерироваться дислокациями. Кроме того, такие точечные дефекты могут служить стопорами, препятствуя скольжению дислокаций при комнатной температуре. До сих пор на этот вопрос нет однозначного ответа. Однако полученные результаты позволяют отметить, что вводимые при высоких температурах 2ДУ вряд ли могут служить источниками 1ДУ, образующихся при инжекции неравновесных носителей, и их присутствие может оказаться не столь вредным, как это обычно считается.

Заключение

В работе изучено влияние облучения электронным пучком на подвижность частичных дислокаций, вызывающих расширение 2ДУ под действием сдвиговых напряжений. Показано, что облучение электронным пучком не увеличивает подвижность таких дислокаций, даже если ток пучка и доза облучения в несколько раз превышают необходимые для образования и расширения 1ДУ при комнатной температуре. Столь малая чувствительность подвижности дислокаций к инжекции избыточных носителей может быть объяснена в предположении, что расширение ДУ под действием механических напряжений при промежуточной температуре и инжекции носителей происходит за счет частичных дислокаций разных типов или тем, что дислокации, скользящие при повышенных и комнатной температурах, имеют разные электрические свойства. Можно также сделать вывод, что 2ДУ, введенные при высоких температурах, вряд ли могут служить центрами зарождения и расширения 1ДУ при последующей инжекции неравновесных носителей заряда.

Работа в ИМТ РАН частично поддержана Государственным заданием № 075-00355-21-00

1. K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R.W. Miles. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2006), 90, 3041–3046.
2. С.А. Баширов, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов. ФТП, 2011, 45, 765-769.
3. S.A. Bashkurov, V.V. Lazenka, V.F. Gremenok, and K. Bente. *J. Adv. Microsc. Res.*, 2011, 6, 153-158.
1. M. Skowronski, S. Ha. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99, 011101.
2. J. Camassel, S. Juillaguet. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40, 6264-6277.
3. P. Pirouz, A. Galeckas. *ECS Transactions*, 2011, 41, 225-236.
4. J.D. Caldwell, R.E. Stahlbush, M. G. Ancona, O.J. Glembocki, K.D. Hobart. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108, 044503.
5. R. Hirano, Y. Sato, H. Tsuchida, M. Tajima, K.M. Itoh, K. Maeda. *Appl. Phys. Express*, 2012, 5, 091302.
6. B. Chen, J. Chen, Y. Yao, T. Sekiguchi, H. Matsuhata, H. Okumura. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105, 042104.
7. G. Regula, E.B. Yakimov. *Superlattices Microstruct.*, 2016, 99, 226-230.
8. V.I. Orlov, G. Regula, E.B. Yakimov. *Acta Mater.*, 2017, 139, 155-162.
9. E.B. Yakimov, E.E. Yakimov, V.I. Orlov, D. Gogova. *Superlattices Microstruct.*, 2018, 120, 7-14.
10. A. Okada, J. Nishio, R. Iijima, C. Ota, A. Goryu, M. Miyazato, M. Ryo, T. Shinohe, M. Miyajima, T. Kato, Y. Yonezawa, H. Okumura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, 57, 061301.
11. Y. Ishikawa, M. Sudo, Y.-Z. Yao, Y. Sugawara, M. Kato. *J. Appl. Phys.*, 2018, 123, 225101.
12. T. Tanaka, H. Shiomi, N. Kawabata, Y. Yonezawa, T. Kato, H. Okumura. *Appl. Phys. Express*, 2019, 12, 041006.
13. A. Iijima, T. Kimoto. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116, 092105.
14. B. Chen, J. Chen, T. Sekiguchi, T. Ohyanagi, H. Matsuhata, A. Kinoshita, H. Okumura, F. Fabbri. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93, 033514.
15. A. Galeckas, J. Linnros, P. Pirouz. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96, 025502.
16. P. Pirouz. *Phys. Status Solidi A*, 2013, 210, 181-186.
17. C. Taniguchi, A. Ichimura, N. Ohtani, M. Katsuno, T. Fujimoto, S. Sato, H. Tsuge, T. Yano. *J. Appl. Phys.*, 2016, 119, 145704.
18. G. Regula, M. Lancin, H. Idrissi, B. Pichaud, J. Douin. *Phil. Mag. Lett.*, 2005, 85, 259-267.
19. M. Texier, G. Regula, M. Lancin, B. Pichaud. *Phil. Mag. Lett.*, 2006, 86, 529-537.
20. H. Idrissi, B. Pichaud, G. Regula, M. Lancin. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101, 113533.
21. M. Lancin, M. Texier, G. Regula, B. Pichaud. *Phil. Mag.*, 2009, 89, 1251-1266.
22. G. Regula, M. Lancin, B. Pichaud, T. Neisius, R. Daineche, S. Juillaguet. *Phil. Mag.*, 2013, 93, 1317-1325.
23. E.B. Yakimov, G. Regula, B. Pichaud. *J. Appl. Phys.*, 2013, 114, 084903.
24. H.J. Chung, J. Q. Liu, M. Skowronski. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 3759-3761.
25. K. Irmscher, M. Albrecht, M. Rossberg, H.-J. Rost, D. Siche, G. Wagner. *Phys. B*, 2006, 376-377, 338-341.
26. F. Fujie, S. Harada, K. Hanada, H. Suo, H. Koizumi, T. Kato, M. Tagawa, T. Ujihara. *Acta Mater.*, 2020, 194, 387-393.
27. S. Ha, M. Benamara, M. Skowronski. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83, 4957-4959.
28. H. Matsuhata, H. Yamaguchi, T. Sekiguchi, B. Chen, M. Sasaki, T. Ohno, T. Suzuki, T. Hatakeyama, T. Tsuji, Y. Yonezawa, K. Arai. *Electr. Eng. Jpn.*, 2016, 197, 768-779.
29. E.E. Yakimov, E.B. Yakimov. *J. Alloys Compds*, 2020, 837, 155470.
30. V.I. Orlov, E.B. Yakimov. *J. Surface Investig.: X-ray, Synchrotr. Neutron Techniq.*, 2017, 11, 234-237.
31. O.V. Feklisova, E.E. Yakimov, E.B. Yakimov. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116, 172101.
32. Y. Ding, K.-B. Park, J.P. Pelz, K.C. Palle, M.K. Mikhov, B.J. Skromme, H. Meidia, S. Mahajan. *Phys. Rev. B*, 2004, 69, 041305(R).
33. E.B. Yakimov. *J. Alloys Compd.*, 2015, 627, 344-351.

Секция 2.
Характеризация материалов и структур
методами ПЭМ и РЭМ

Микроскопический анализ поверхности гетерогенных мембран с разной долей катионообменника

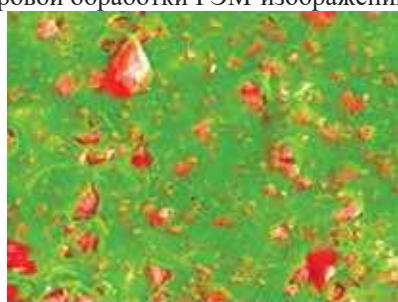
Э.М. Акберова, В.И. Васильева, Д.В. Костылев, Е.А. Голева, А.С. Кобец

Воронежский государственный университет, 394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1, Россия

Известно, что свойства поверхности мембран влияют на интенсивность электроосмотической конвекции в растворе вследствие неоднородного распределения пространственного заряда на границе мембрана/раствор [1-3].

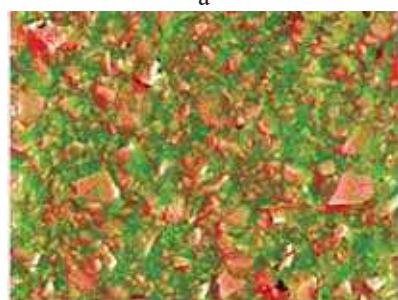
Образцы исследуемых мембран представляют собой композиты ионообменника с инертным связующим полиэтиленом и армирующей тканью полиэстером. Они были получены вальцеванием гомогенизированной смеси измельченного ионообменника с полиэтиленом. Доля ионита составляла от 45 до 65 мас. %.

Исследование морфологии поверхности мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6380 LV (Япония) с энергодисперсионным спектрометром. Количественная оценка доли и размеров ионообменников и макропор проводилась с помощью авторского программного обеспечения с использованием цифровой обработки РЭМ-изображений [4].



100 μm

а



100 μm

б

Рис. 1. Композитные рентгеновские карты распределения элементов О и С по поверхности мембран с содержанием ионита 45(а) и 65 мас. % (б). Элемент О соответствует красному цвету. Элемент С соответствует зеленому цвету.

Цветовая кодировка для построения изображений рентгеновского спектра позволила объединить данные о нескольких элементах на одном изображении (рис. 1). На полученных изображениях области, окрашенные в красный цвет, указывают на присутствие кислорода. Они соответствуют областям ионообменника, содержащим фиксированные

SO_3^{2-} -группы. Инертные области полиэтилена, содержащие в основном атомы углерода, соответствуют зеленому цвету.

Методом РЭМ показано, что при увеличении содержания ионообменной смолы доля проводящей фазы на поверхности набухших мембран изменяется с $21 \pm 1\%$ до $34 \pm 2\%$ для образцов с минимальной и максимальной долей ионообменника, соответственно. Гистограмма распределения ионообменников по радиусам на поверхности экспериментальных образцов мембран в набухом состоянии представлена на рис 2.

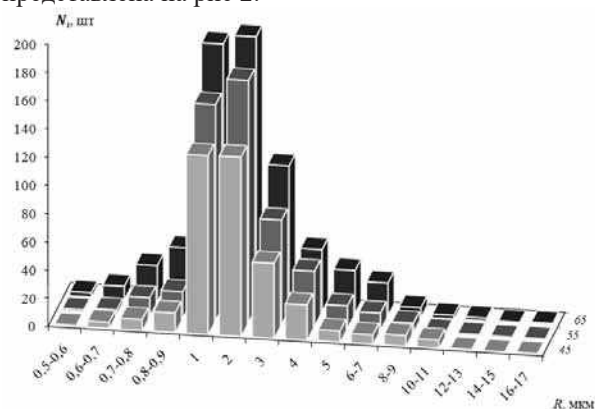


Рис. 2. Гистограмма распределения ионообменников по радиусам на поверхности мембран с разной долей ионообменника.

Увеличение содержание сульфокатионообменника с 45 до 65 мас. % сопровождается ростом доли макропор на поверхности образцов в 1,6 раза, при этом для мембраны с 45% ионообменной смолы она составляет $1,9 \pm 0,1\%$.

Таким образом, методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии визуализированы различия в микроструктуре поверхности экспериментальных образцов ионообменных мембран с разным соотношением сульфокатионообменника/полиэтилена.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

1. I. Rubinstein, F. Maletzki, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1991, 87, 2079-2087.
2. V.I. Zabolotskii, K.A. Lebedev, M.Kh. Urtenov, V.V. Nikonenko, P.A. Vasilenko, V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, Russ. J. Electrochem., 2013, 49, 369-380.
3. V.I. Vasil'eva, E.M. Akberova, V.I. Zabolotskii, Russ. J. Electrochem., 2017, 53, 398-410.
4. E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva, V. I. Zabolotsky, L. Novak, Membranes, 2019, 9, Art. No 169.

Особенности изменения рельефа поверхности мембранного диффузионного фильтра в результате взаимодействия с водородом.

Акимова О.В., Терешина И.С., Каминская Т.П., Попов В.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр. 2

Уникальные свойства сплавов на основе палладия по высокотемпературной избирательной водородопроницаемости обусловили их особую востребованность в процессах диффузионной сепарации водорода высокой степени чистоты [1,2]. Сплавы на основе палладия не имеют альтернативы при изготовлении плотных диффузионных фильтров мембран для технологических циклов сепарации водорода высокой степени чистоты (99.9999%) из водородсодержащих газовых сред. Основные, определяющие этот фактор востребованности сплавов, показатели: высокая степень очистки водорода при его биологической совместимости с человеческим организмом и возможность работы мембран в широком диапазоне температур.

Наиболее интенсивное разрушительное воздействие водорода в этих технологических процессах [1-4] испытывает поверхность мембранных фильтров. От изменений ее морфологии и состояния подсистем дефектов зависят водородопроницаемость диффузионных фильтров, надежность работы и степень чистоты получаемого водорода [3,4]. Указанные факторы обусловили актуальность исследований влияния водородного воздействия на изменение состояния рельефа поверхности мембранных диффузионных фильтров и сформировали задачи настоящей работы по изучению кинетики морфологии поверхности металлической системы Pd-Pb.

Диффузионные фильтры этой металлической системы показали стабильную работу в агрессивной водородсодержащей среде в диапазоне температур 350-600° С [4]. Исследования поверхности мембранных фильтров проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) высокого разрешения Supra_MSU при ускоряющем напряжении 10кВ и с использованием модернизированного оптического микроскопа МКД-Р фирмы ЛОМО (Ленинград) с подключенной к нему видеокамерой, соединенной с компьютером. Снимки обрабатывались программой Tour View 3.7 For Digital Camera. Основное преимущество измерений на оптическом микроскопе в том, что появляется возможность рассмотреть состояние большой площади поверхности мембранного фильтра. При работе с РЭМ отдельные элементы поверхности изучены более детально.

На рис. 1 (а) показан один из выполненных снимков поверхности диффузионной мембраны до гидрирования. Оптический луч был направлен перпендикулярно поверхности металлического фильтра. Видны высокоугловые границы зерен, вакансионные воронки и дисперсные, упрочняющие сплав включения, окруженные петлями Орована.

Включения упрочняющих частиц практически правильной округлой формы (в светлых рамках), окружены контурами повышенных локальных деформаций. Дисперсные включения характерны как для внутренней области зерен, так и их границ, и их размеры варьируются от 0.1 до 0.32 мкм. Область приграничных деформаций, окружающих дисперсные включения до 0.176 мкм.

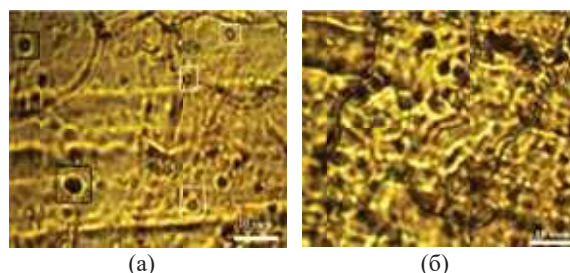


Рис. 1. Особенности поверхности мембранного фильтра на основе палладия: (а)- до гидрирования; (б)-после обратимого легирования фильтра водородом.

Вакансионные воронки (выделены в темных рамках) расположены, как правило, в теле зерен. Размер их внутреннего диаметра варьируется от 0.32 до 0.75 мкм. Они окружены областью возмущений кристаллической решетки шириной от 0.118 до 0.196 мкм.

Ширина границ полиэдрических зерен в среднем составила 0.157 мкм, область приграничных деформаций варьируется от 0.190 до 0.442 мкм.

После обратимого легирования сплава водородом при 300°С и давлении 16 атм. отмечено увеличение зернограничного упрочнения (рис. 1(б)). Выявлено увеличение числа интерметаллидных включений на границах зерен. Ширина границ зерен составила 0.6 мкм при окружающей их области деформаций порядка 2 мкм. Утрачена правильная округлость формы вакансионных воронок, общее их число на поверхности возросло. Расположение вакансионных воронок отмечено как в теле зерен, так и в области границ.

Результаты показывают особенности кинетики морфологии поверхности мембранного диффузионного фильтра при взаимодействии с водородом.

1. G.J. Grashoff, C.E. Pilkington, and C.W. Corti. *Platinum Metals Rev.*, 1983, 27, 157–169.
2. G.S. Burkanov, N.B. Gorina, N.B. Kolchugina, and N.R. Roshan, *Platinum Metals Rev.*, 2011, 55, 3–12.
3. J.J. Conde, M. Marañón, J.M. Sánchez-Hervás. *Separation & Purification Reviews*, 2017, 46, 152-176.
4. S.V. Gorbunov, S.V. Kannykin, T.N. Penkina, N.R. Roshan, E.M. Chustov, and G.S. Burkanov. *Russian Metallurgy (Metally)*, 1, 2017, 54–59.

Исследование влияния структуры микропроводов на основе железа на их магнитную доменную структуру и свойства

О.И. Аксенов¹, А.А. Фукс^{1,2}, А.С. Аронин¹

¹ ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 2, 142432

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, ул. Старая Басманная, 21/4 ст. 5, 105066

Известно, что механические напряжения в аморфных сплавах играют важную роль, как в процессах кристаллизации, так и в формировании свойств таких объектов. Значительный фундаментальный и прикладной интерес представляют собой аморфные микропровода, полученные методом Улитовского-Тейлора. Напряжения в таких материалах неоднородно распределены по объему, что в случае микропроводов ферромагнитных составов может приводить к формированию в них композиционной магнитной структуры [1]. С другой стороны такое неоднородное распределение напряжений может приводить к варьированию скорости зарождения кристаллов по объему микропроводов [2]. Особенно заметно данное явление может быть на начальных этапах кристаллизации, когда еще не успели произойти процессы релаксации механических напряжений.

Данная работа посвящена исследованию магнитной доменной структуры и свойств аморфных и нанокристаллических микропроводов на основе железа (сплавы $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{B}_{9,1}\text{Si}_{13}$ и $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$). Используемыми в рамках данной работы методами были выбраны: метод сканирующей электронной микроскопии, метод магнитооптических индикаторных пленок, рентгеноструктурный анализ и индукционная магнитометрия. Ключевой задачей работы является изучение корреляции между структурой, механическими напряжениями и свойствами таких объектов. Исследованные микропровода были получены методом Улитовского-Тейлора и состоят из металлической сердцевинки и покрывающей ее стеклянной оболочки из стекла состава Pyrex. Разница коэффициентов термического расширения металлической части провода и стекла приводит к возникновению в микропроводах растягивающих напряжений, находящихся на уровне нескольких сотен МПа. Удаление стеклянной оболочки позволяет варьировать напряженное состояние таких объектов и, как следствие, воздействовать на их магнитные свойства. Установление четкой корреляции между структурой, напряжениями и свойствами таких объектов представляет перспективной задачей как с точки зрения понимания эволюции свойств аморфных и нанокристаллических ферромагнетиков, так и с точки зрения их применения в качестве датчиков (напряжений, магнитного поля и т.д.). В рамках данной работы установлено, что уменьшение величины напряжений в микропроводах приводит к росту величины поверхностных доменов, что сопро-

вождается падением величин коэрцитивной силы и переключающего поля. Обнаружена корреляция между исходным напряженным состоянием микропроводов и ростом их коэрцитивной силы при растяжении [3]. Экспериментально подтверждена полная обратимость зависимости коэрцитивной силы от величины растягивающих напряжений (до 1,5 ГПа) в случае аморфных микропроводов состава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{B}_{9,1}\text{Si}_{13}$. Обнаружено, что нанокристаллизация и последующее удаление оболочки уменьшают коэрцитивную силу микропроводов независимо от толщины стеклянной оболочки. Установлено, что уровень внутренних напряжений и нанокристаллизация влияют на объем центрального доменного слоя. Понижение напряжений вследствие снятия оболочки уменьшает диаметр центрального доменного слоя, при нанокристаллизации он, наоборот увеличивается.

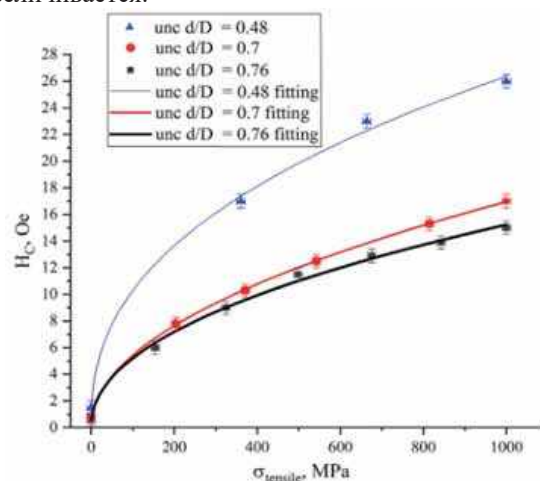


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы от величины растягивающих напряжений для микропроводов состава $\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}\text{B}_{9,1}\text{Si}_{13}$ без оболочки.

1. P. Aragonese, J.M. Blanco, L. Dominguez, J. Gonzalez, A. Zhukov, M. Vazquez. J. Phys. D: Appl. Phys., 1998, 31, 3040-3045.
2. A.R. Yavari, K. Georgarakis, J. Antonowicz, M. Stoica, N. Nishiyama, G. Vaughan, M. Chen, and M. Pons. Phys. Rev. Lett., (2012), 109, 085501.
3. O.I. Aksekov, A.A. Fuks, A.S. Aronin. Measurement, (2021), 178, 109400.

Сравнительное сопоставление элементного состава пленок ЦТС, осаждаемых магнетронным распылением в аргоне и ксеноне, по данным рентгеноспектрального микроанализа

В.Г. Бешенков¹, А.Г. Знаменский¹, В.А. Марченко¹, А.Н. Некрасов²

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия,

² Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Исследования многокомпонентных оксидных соединений в предыдущие десятилетия показали, что пленки многих из них обладают привлекательными для микроэлектроники свойствами. Большая активность была проявлена в отношении таких соединений как сегнетоэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, бистабильной поляризацией, превосходными пьезоэлектрическими и пирозлектрическими характеристиками, в частности $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_y$ (ЦТС, PZT). Множество публикаций показывает, что свойства пленок ЦТС в значительной степени зависят от их состава.

Для осаждения пленок ЦТС часто используется магнетронное распыление. Привлекательные особенности этого метода реализуются при низких давлениях реакционного газа, когда обратный поток распыленного материала на мишень пренебрежимо мал. Тогда состав распыленного потока по металлическим компонентам строго равен составу мишени. Однако, хорошо известно, что пленки ЦТС, осаждаемые при низких давлениях Ar, имеют дефицит свинца, $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr}) < 1$. Считается, что это вызвано преимущественным перераспылением компонентов пленки энергичными частицами плазмы, сильнее выраженным для свинца и его оксидов из-за их низкой энергии связи с материалом пленки. Для получения в пленках нужной концентрации свинца, $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})=1$, используются мишени, обогащенные свинцом. Стоимость мишеней высока, поэтому не прекращаются исследования взаимосвязи режимов распыления со свойствами пленок с целью коррекции их состава.

Пленки ЦТС толщиной 0.8-3 мкм осаждались на кремниевые подложки диаметром 100 мм высокочастотным магнетронным распылением. Мишенью для распыления служили керамические диски диаметром 75 мм состава $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ (по данным производителя). Расстояние мишень-подложка для всех осадений составляло 50 мм. Температура подложки при напылении была не более 120°C.

Толщина пленок измерялась щуповым профилометром Talystep (Taylor Hobson, UK) по краю стравленной дорожки в растворе 50:50:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HF}$. Состав пленок по металлическим компонентам определялся методом рентгеноспектрального микроанализа, реализованным в электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA II XMU (Tescan) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (Oxford Instruments). Эталоны состава ЦТС служили небольшие пластинки $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$, изготовленные по той же технологии, что и мишень.

Были получены радиальные распределения состава и скорости осаждения пленок ЦТС при низком

давлении $P_{\text{Ar}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar плазмообразующих газов Ar и Xe (Рис.1). Установлено, что замена инертных газов аргона на ксенон при магнетронном осаждении пленок ЦТС позволяет увеличивать содержание свинца в пленках. Перераспыление растущей пленки ксеноном существенно меньше, чем аргонном, как в силу меньшего количества отраженных от мишени атомов ксенона, так и резкого снижения их энергии. В результате, концентрация свинца, имеющего максимальный коэффициент распыления, приближается к его содержанию в мишени (но не может его превысить). Энергичные частицы, способные распылять осаждаемую пленку – это также и ионы Ar^+ (Xe^+), ускоренные в области пространственного заряда у поверхности пленки. Их энергия оценивается величиной 10-12 эВ (см. Рис.2). Расчеты показывают, что распыляться могут только свинец и его оксид. Следовательно (показано для распыления в Ar [2]) содержание свинца несколько уменьшается с ростом толщины пленки.

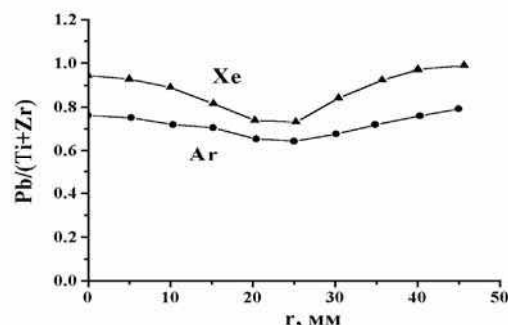


Рис. 1. Радиальные распределения состава $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ пленок ЦТС в Ar и Xe.

Изменения характеристик пленки, локализованные над зоной эрозии ($r = 15-30$ мм, Рис.1), вызваны повышенным энергетическим воздействием, как правило, высокоэнергетическими отрицательными ионами, испускаемыми мишенью. В случае распыления оксидов это ионы O^{2-} . Их энергия, определяемая наведенным потенциалом мишени, составляет ≈ 300 эВ, диаграмма углового распределения намного уже, чем для нейтральных частиц, выбитых из мишени. Из-за разницы в коэффициентах распыления компонентов пленки эти энергичные ионы обеспечивают преимущественное распыление компонентов, содержащих свинец.

Экспериментальные результаты обсуждаются с точки зрения окислительно-восстановительных реакций на поверхности мишени и пленки, повторного распыления пленки ионами Ar, Xe и отрицательными ионами кислорода в плазме, а также отражения более легких атомов Ti, Zr и их оксидов от более тяжелых атомов Pb на поверхности пленки.

В стационарном состоянии распыления отклонение состава пленок от состава мишени может быть вызвано тремя факторами: различным рассеянием распыленных частиц во время их транспортировки к подложке (это не так из-за низкого давления рабочего газа), перераспределение пленки энергичными частицами плазмы, разное эффективное прилипание различных компонентов распыляемого потока на поверхности пленки.

Перераспыление. Для распыления пленки энергичные частицы должны иметь энергию выше порогового значения E_{th} . Коэффициенты распыления $Y(E_1)$ при низких энергиях налетающих частиц E_1 можно оценить по формуле [1]

$$Y(E_1) = k_{1,2} (E_1 - E_{th}) / E_{sb}$$

$$k_{1,2} = 4.2 \cdot 10^{-2} M_1 M_2^2 / [Z_1 Z_2 (M_1 + M_2) (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})]$$

(здесь и ниже индексы 1 и 2 относятся к частице и мишени соответственно, M – атомная масса, E_{sb} – энергия сублимации, $E_{th} \approx 4E_{sb}$)

Энергичные частицы, бомбардирующие пленку. В процессе ионно-плазменного распыления растущая поверхность облучается частицами, вылетающими из мишени, а также ионами плазмы, прилегающей к пленке. В стационарном режиме поток атомов рабочего газа, покидающих мишень, равен потоку ионов. Часть R_j этого потока состоит из отраженных ионов, а остальная часть потока $(1 - R_j)$ состоит из распыленных ионов, ранее поглощенных (имплантированных) в поверхностный слой мишени. Здесь j , R – поток ионов и коэффициент отражения ионов соответственно. Средняя энергия распыленных атомов благородных газов составляет около 20 эВ [2].

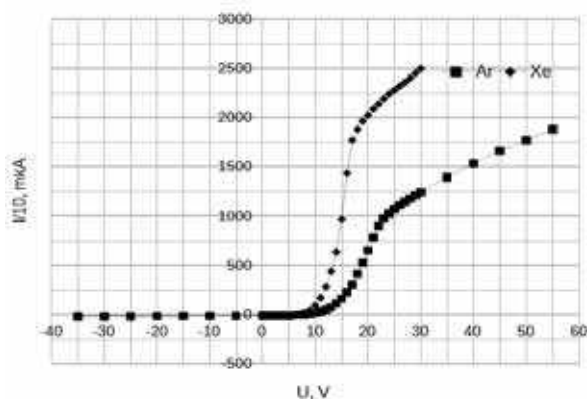


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики ленгмюровского зонда при осаждении пленок ЦТС в Ar и Xe.

Прилипание. Известно [1], что при $M_1/M_2 < 1$ коэффициент прилипания $S = 1 - R < 1$. Установлено также, что вероятность прилипания имеет минимум при энергии, близкой к характерным энергиям распыленных частиц. С уменьшением M_1/M_2 энергия, соответствующая минимальной вероятности прилипания, смещается в сторону более низкой энергии, и значение вероятности прилипания уменьшается. Эффект весьма значителен: если $M_1/M_2 = 0.55$, тогда $S_{min} \approx 0.75$; если $M_1/M_2 = 0.3$, то $S_{min} \approx 0.5$ [1].

Ранее авторы рассматривали возможности регулирования состава добавкой кислорода в реакционный газ. Отличие нового способа состоит в том, что не происходит избыточного окисления свинца в пленке. Поэтому при термообработке таких пленок кислороду не требуется выделяться из пленки, что блокирует образование газовых пузырей в ее объеме.

1. C. Yan, Q.Y. Zhang. AIP Adv., 2012, 2, 032107.
2. В.Г. Бешенков, А.Б. Григорьев, В.А. Марченко. ЖТФ, 2002, 5, 108-114.
3. В.Г. Бешенков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко, А.Н. Некрасов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2019, 10, 60-64.

Электронно-микроскопические исследования структуры и состава нанопроволок германия до и после электрохимического внедрения лития

Р.Л. Волков, Н.И. Боргардт, И.М. Гаврилин, Ю.О. Кудряшова

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1

В современном мире благодаря сочетанию высокой электроемкости и малым размерам широкое распространение получили литий-ионные аккумуляторы. Одним из путей их дальнейшего усовершенствования является применение электродов на основе наноматериалов с высокой проводимостью, большой удельной поверхностью и высокой износостойкостью. К таким материалам относятся нитевидные нанокристаллы (нанопроволоки) германия, формируемые каталитическим методом из раствора [1, 2].

Настоящая работа посвящена исследованию методами электронной микроскопии структуры и состава как исходных германиевых нанопроволок, так и нанопроволок на этапах внедрения в них лития и его экстракции в электролит при температурах 20°C и -20°C. Электрохимический рост таких нанопроволок осуществлялся на титановой фольге с наночастицами индия на ее поверхности при плотности тока 2 мА/см² в трехэлектродной ячейке из раствора 0,05 моль GeO₂ в 0,5 моль K₂SO₄ и 0,5 моль янтарной кислоты [3]. Внедрение лития выполнялось в трехэлектродной электрохимической ячейке, содержащей рабочий электрод с германиевыми нанопроволоками и два литиевых электрода [3]. Электролит представлял собой раствор 1 моль LiClO₄ в смеси пропилена карбоната и диметоксиэтана в отношении 7:3.

Исследование морфологии поверхности и приготовление электронно-микроскопических образцов осуществлялось методом In-Situ Lift-Out [4] при помощи электронно-ионного микроскопа Helios NanoLab 650. Для защиты от окисления атмосферным кислородом предварительно на их поверхность в инертной среде наносились микроскопические капли эпоксидной смолы. Исследование структуры и состава выполнялось в просвечивающем электронном микроскопе Titan Themis 200, оснащенный энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения Super-X и корректором аберраций объективной линзы.

Морфология поверхности образца до внедрения лития, показанная на рис. 1, показала, что нанопроволоки искривлены и ориентированы в разных направлениях, некоторые из них имеют форму спиралей. На вершинах нанопроволок германия располагаются наночастицы индия. Аналогичные изображения образцов, полученных на разных этапах и при разных условиях внедрения лития, имели на своей поверхности слой продуктов химических реакций, который не растворился в метиловом эфире при отмывке поверхности.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ в просвечивающем электронном микроскопе показал, что исходные нанопроволоки состоят из 90–91% Ge и 9–10% In, который, в основном, распределен на

границах кристаллитов в виде преципитатов. Каталитические наночастицы, практически полностью состоят из In, поверхность которого обогащена Ge. Нанопроволоки покрыты оксидом германия с небольшой долей In.

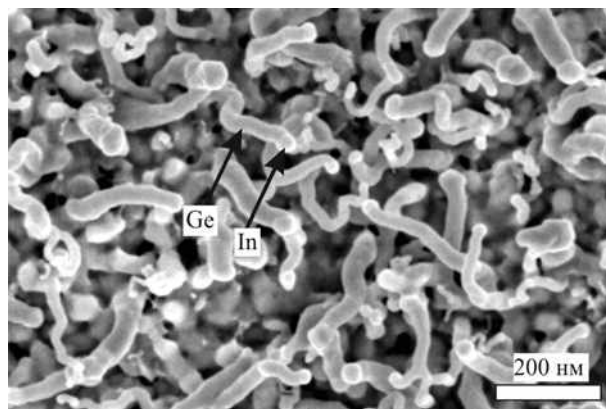


Рис. 1. Изображение во вторичных электронах исходных нанопроволок германия с каталитическими наночастицами индия.

Исследование образцов после внедрения лития не выявило существенных изменений в составе. Включения In из внутренних областей нанопроволок частично переместились на их поверхность. Слой продуктов реакции содержал кислород и углерод. Наличие лития методом энергодисперсионного рентгеновского анализа выявить не позволил, поскольку его характеристические переходы имеют слишком низкую энергию.

Анализ дифракционных картин, полученных от исследуемых образцов, выявил поликристаллическую фазу германия с ГЦК-решеткой, параметр которой в исходном образце составил 5,63 Å, а в образцах после внедрения лития он возрос на 2% и составил около 5,74 Å. Возможной причиной выявленного роста параметра кристаллической решетки Ge является внедрение в нее атомов Li.

На рис. 2а и 2б показаны HAADF-изображения (high angular annular dark field) просвечивающей растровой электронной микроскопии для нанопроволок в исходно образце и образце на этапе внедрения лития при температуре 20°C соответственно. Из их сравнения видно, что внедрение лития привело к образованию в приповерхностных слоях нанопроволок округлых участков диаметром несколько нанометров с пониженной интенсивностью на изображениях. Они могут представлять собой как поры, так и содержать материал с малой плотностью, например, LiGe_x. В нанопроволоках на этапе экстракции из них лития при температуре 20°C подобных образований обнаружено не было. Исследование нанопроволок как после внедрения лития при температуре -20°C,

так и после его экстракции, выявило наличие описанных образований на обоих этапах.

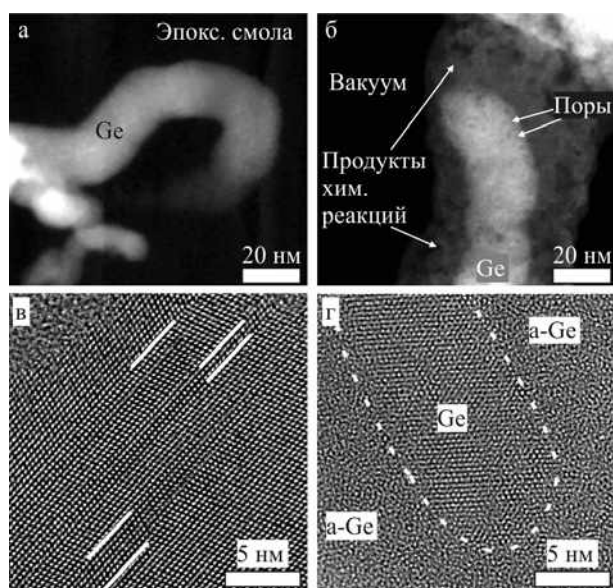


Рис. 2. HAADF и ВРЭМ-изображения германиевых нанопроволок до (а, в) и после (б, г) внедрения лития при температуре 20°C. На (в) прямыми линиями обозначены плоскости двойникования, а штриховым контуром на (г) – область кристаллического германия.

Исследование структуры исходных германиевых нанопроволок с атомарным разрешением показало, что они имеют поликристаллическую структуру, содержащую множество двойников и дефектов упаковки (рис. 2в). ВРЭМ-изображения, полученные для нанопроволок после внедрения лития при температуре 20°C (рис. 2г), показали, что они частично или полностью аморфизовались. Кристаллическую фазу германия сохранили только нанопроволоки с диаметром более 20 нм. Аналогичный вид имели все исследованные образцы, в которые внедрялся литий.

На рис. 3а и 3б показаны темнопольные изображения нанопроволок германия соответственно на этапах внедрения в них лития и его экстракции при температуре 20°C. При их получении объективная диафрагма пропускала рефлексы Ge (111) и диффузные гало от аморфного материала. На показанных изображениях в зависимости от ориентации кристаллиты имеют повышенную или пониженную интенсивность, а среднюю однородно распределенную интенсивность имеют аморфизованные участки.

Сопоставление полученных темнопольных изображений (рис. 3) показало, что выявленные аморфизованные участки нанопроволок преимущественно располагаются вблизи их поверхности. Их толщина для образца с внедренным литием составляет от 5 до 10 нм, а для образца на этапе экстракции лития – около 3 нм. Выявленные слои аморфного материала

на поверхности нанопроволок могли образоваться в результате разрушения кристаллической решетки германия и образования аморфного материала LiGe_x. Последующая экстракция лития сопровождалась рекристаллизацией германия и уменьшением толщины аморфного слоя.

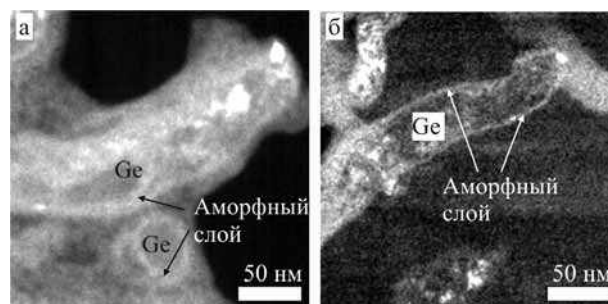


Рис. 3. Темнопольные изображения германиевых нанопроволок на этапах внедрения в них лития (а) и его экстракции (б) при температуре 20°C.

Аналогичные закономерности наблюдались на темнопольных изображениях нанопроволок, в которые внедрение лития осуществлялось при температуре -20°C. Однако толщина аморфизованных слоев была больше, и на этапах внедрения и экстракции лития она составляет около 17 нм и 10 нм соответственно. Следовательно, доля нанопроволок с восстановленной кристаллической решеткой германия может быть ниже, чем при внедрении лития при температуре 20°C.

Таким образом, установлено, что исходные нанопроволоки состояли из 90–91% Ge и 9–10% In, который, в основном, располагался на границах кристаллитов в виде включений. Фаза германия представляла собой поликристалл с ГЦК-решеткой с параметром 5,63 Å. Внедрение лития привело к его увеличению до 5,74 Å, частичной или полной аморфизации поверхностных слоев и образованию в них пор или включений с малой плотностью. Экстракция лития сопровождалась его частичной рекристаллизацией с образованием поликристаллического германия. Толщина аморфизованных слоев на поверхности нанопроволок была больше при внедрении лития при температуре -20°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10312).

1. T. Kennedy, M. Brandon, K.M. Ryan. *Advanced Materials*, (2006), 28, 5696–5704.
2. D. McNulty et al. *ACS Applied Energy Materials*, (2020).
3. Gavrilin I.M. et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2021), 888, 115209.
4. Giannuzzi L. A. et al. (ed.). *Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice*. – Springer Science & Business Media, (2004).

Сравнительная оценка токсичности при формировании биологических объектов на поверхности кремниевых структур

Е.А. Гостева¹, В.В. Старков², А.Р. Илясов¹, Д.М. Седловец²

¹ НИТУ «МИСиС», г. Москва, 119991, Ленинский пр-т, д.4

² ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, 142432, ул. Академика Осипьяна, д.6.

Соединения кремния присутствуют во всех органах и тканях организма человека и содержание элемента в них измеряется в единицах миллионной доли или массовых процентах [1]. Кремневые соединения в организме человека необходимы (ежедневно человеку требуется (20 - 30) мг. Живые ткани имеют определенное сродство к кремнекислоте. Кремний в соединительной ткани связан с компонентами, которые находятся внутри клетки и входит в структуру компонентов внеклеточного каркаса – хондроинсульфата, гепаринсульфата, гликозаминогликана, дерматинсульфата, полиуронида и гиалуроновой кислоты. Во внеклеточном каркасе наблюдаются высокие концентрации, где кремнию отводится роль связующего агента, который способствует поддержанию упругости и архитектуры соединительных тканей [2].

Для экспериментов использовались монокристаллические пластины кремния приборного качества (предназначенные для производства современных процессорных СБИС), р- типа проводимости, удельное сопротивление $\rho_v = 0,005 \Omega \text{ см}$, ориентации поверхности (100). Часть пластин были окислены с толщиной термического окисла $\sim 300 \text{ nm}$. Глубокое анодное травление со стороны полированной поверхности проводили в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока $100 \text{ mA} / \text{см}^2$. Графен был синтезирован на плоской поверхности кремниевых пластин из паров этанола в потоке газообразного аргона при пониженном давлении ($\sim 10^3 \text{ Па}$). [3].

Для проведения тестов на цитотоксичность были использованы фибробласты мыши SC1, приобретенные в американской коллекции типовых культур клеток (ATCC). Клетки культивировались в среде DMEM/F12 с добавлением 10 % FBS и 1 % L-глутамина при температуре 37°C и концентрации CO_2 5 %.

Перед испытаниями образцы материалов были простерилизованы в автоклаве при температуре 121°C в течение 1 часа. Затем в течение 24 часов они были выдержаны в растворе стерильного фосфатного буфера. Далее образцы помещались в лунки 96-луночного планшета.

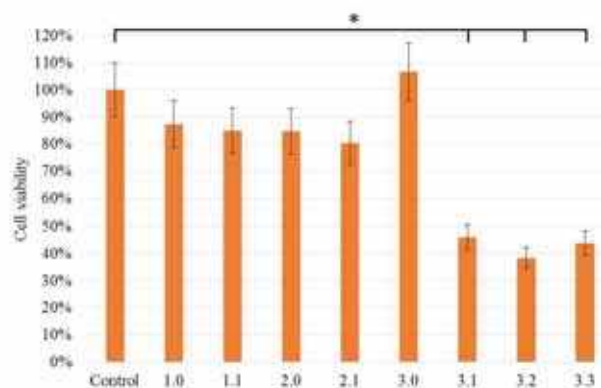
Клетки высаживали в 96-луночные планшеты по 15 тысяч на лунку непосредственно на образцы. Их количество определялось на автоматическом счётчике EVE (NanoEnTec Inc., South Korea). Добавление красителя MTS (CellTiter 96 AQueous One Solution Cell Proliferation Assay (Promega)) было произведено через 48 часов инкубации клеток с образцами, после чего были произведены отбор среды из лунок и последующее измерение её оптической плотности на

длине волны 490 нм. Полученные значения для лунок, в которых клетки инкубировались с образцами, сравнивали с оптической плотностью контрольных лунок. Измерения были выполнены 2 раза.

Суть метода MTS-теста заключается в том, что добавленный в лунку краситель (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-5-(3-карбоксиметоксифенил)-2-(4-сульфопенил)-2Н-тетразолиум) перерабатывается клетками в формазановый продукт. Краситель и продукт имеют различную степень поглощения излучения с длиной волны 490 нм, поэтому, снимая показания на спектрофотометре, можно определить долю выживших клеток, как отношение коэффициентов поглощения образца к контролю (Аобр/Аконтр • 100 %).

По данным MTS-теста образцы 1.0, 1.1, 2.0, 2.1 и 3.0 не проявляли цитотоксических свойств в экспериментах, в то время как 3.1, 3.2 и 3.3 были токсичными. (рис.1, таблица 1) Возможно, токсичность в первую очередь обусловлена наличием в образцах примесной фазы которая появляется в процессе синтеза графеноподобных пленок и в пористом слое кремния.

Рис. 1. Выживаемость клеток SC1 в течение 48 ча-



сов с образцами: 1.0 - чистый кремний; 1.1 - графен на кремнии; 2.0 - чистый SiO_2/Si ; 2.1 - графен на SiO_2/Si ; 3.0 - чистый пористый (КЭМ 0,005, около 85 мкм глубиной); 3.1 - графен в пористом кремнии (синтез 30 мин, 3 цикла РПД); 3.2 - графен в пористом кремнии (синтез 10 мин, 2 цикла РПД); 3.3 - графен в пористом кремнии (синтез 10 мин, без РПД). Результаты представлены в виде средних значений $\pm$ стандартное отклонение, * $p < 0,05$.

Таблица 1. Выживаемость клеток в процентах по образцам.

1.0	1.1	2.0	2.1	3.0	3.1	3.2	3.3	Control
87	85	85	80	107	46	38	44	100%

Данные следующих экспериментов свидетельствуют о том, что образцы 4.0, 4.1 и 6.0 не цитотоксичны в то время, как 5.1, 6.1, 6.2 и 6.3 характеризуются повышенной токсичностью (рис.2, таблица 2).

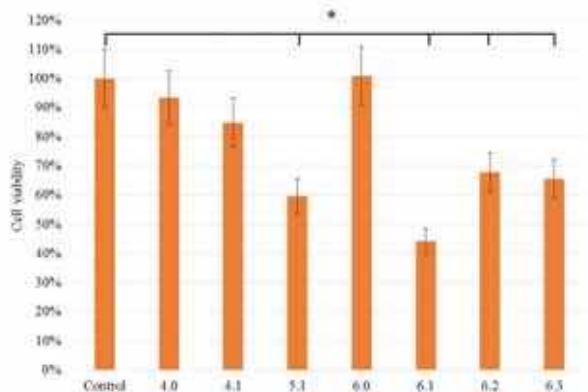


Рис. 2. Выживаемость клеток SC1 в течение 48 часов с образцами: 4.0 - чистый кремний (КЭМ 0,005); 4.1. - графен на кремнии; 5.1. - N-графен (легированный азотом) на кремнии; 6.0 - чистый пористый (КЭМ 0,005, около 85 мкм глубиной); 6.1 - N-графен в пористом кремнии (синтез 60 мин, 5 циклов РПД); 6.2 - N-графен в пористом кремнии (синтез 30 мин, 3 цикла РПД); 6.3 - N-графен в пористом кремнии (синтез 10 мин, без РПД). Результаты представлены в виде средних значений $\pm$ стандартное отклонение, * $p < 0,05$

Таблица 2. Выживаемость клеток SC1 в течение 48 часов с образцами

4.0	4.1	5.1	6.0	6.1	6.2	6.3	Control
93	85	60	101	44	68	65	100%

На основе проведенных исследований можно сделать выводы, что образцы чистого кремния, так же как и пористого не являются цитотоксичными. При этом заметна тенденция к увеличению выживших клеток, инкубированных с пористыми образцами (NPSi) по сравнению с контролем (107 % вы-

живших клеток для образца 3.0 на рисунке 1). Это может являться свидетельством того, что полученная пористая развитая поверхность благоприятствует росту клеток. В то же время увеличение площади поверхности за счёт покрытия образцов графеном не вызывает подобного эффекта. В случае с пористым кремнием синтез графенового покрытия уменьшает выживаемость клеток. Мы предполагаем, что это связано с наличием в графеновом покрытии примесных элементов, токсичных для клеток, например, фтора [4].

Данные эксперименты были выполнены на фибробластах мыши, однако, мы полагаем, что эти результаты могут быть обобщены и для культур стволовых клеток, использование которых предполагается в дальнейшем с данными образцами. Клетки фибробластов позволяют быстро оценить, насколько используемые материалы биосовместимы. В отличие от стволовых клеток используемые фибробласты иммортализованы, их не нужно несколько раз выделять из живого организма для проведения экспериментов.

На данном этапе работы мы можем отметить, что интерес представляют нанопористые образцы кремния. Подбор оптимального размера и морфологии пор является перспективной задачей

Работа выполнена на основании государственного задания № 075-00355-21-00

1. William L. Cantley, Chuang Du, Selene Lomoio, Thomas DePalma, Emily Peirent, Dominic Kleinknecht, Martin Hunter, Min D. Tang-Schomer, Giuseppina Tesco and David L. Kaplan Functional and Sustainable 3D Human Neural Network Models from Pluripotent Stem Cells. ACS Biomater. Sci. Eng. 2018, 4, 12, 4278-4288.

2. Pietak A.M., Reid J.W., Stott M.J. Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics //Biomaterials.- 2007.- №28

3. V.V. Starkov, E.A. Gosteva, D.M. Sedlovets, A.O. Belorus, Nanoporous silicon structure with graphene coating, Microporous and Mesoporous Materials – 2021. – V 316

4. Teo, W.Z., Chua, C.K., Sofer, Z. and Pumera, M. (2015), Fluorinated Nanocarbons Cytotoxicity. Chem. Eur. J., 21: 13020-13026. <https://doi.org/10.1002/chem.201501878>

О целесообразности применения гибридных интегральных микросхем и микросборок в качестве совместимых с ESEM микрофлюидных субкамер.

Опыт аналитической утилизации гибридных топологий

О.В. Градов¹, П.Л. Александров², Д.А. Шевченко³, Ю.А. Зайцев⁴, И.А. Маклакова^{1,5}

¹ ФИЦ ХФ РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991

² ИБХ РАН, ул. Миклухо-Маклая, 16/10, Москва, 117997

³ НИИМЭ 1-й Западный пр-д, дом 6, строение 1, Зеленоград, Москва, 124460

⁴ КРЛЗ «ВОСХОД», ул. Грабцевское ш., 43, Калуга, Калужская обл., 248009

⁵ ИБХФ РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991

Существенную проблему реализации многих методов ESEM и ASEM (Environmental Scanning Electron Microscopy и Atmospheric Scanning Electron Microscopy) представляет подбор или дизайн субкамер, которые способны быть использованы в том или ином алгоритме эксперимента или в той или иной его геометрии. На данный момент, несмотря на наличие промышленных систем такого рода, данная техника является пока ещё достаточно сложной, громоздкой (речь идёт о лимитировании размерами камеры в большей степени, чем о попытках миниатюризации) и дорогой.

Нами предлагается реализация субкамер ESEM на основе микроэлектронных топологий лабораторий на чипе, изготавливаемых методами микроэлектроники, допускающих использование преимуществ микрокапиллярного (до десятков микрон в сечении на бороздку, для чего достаточно использования не самых современных технологий 1980-х – доступных любым отечественным производителям) флюидного чипа. Подходы к созданию совместимых с техникой электронной микроскопии лабораторий на чипе, как показывает анализ литературы, разрабатываются не раньше, чем с середины 2000-х гг. [1-7]. До этого, с 1980-х гг. только электронные чипы (с том числе – с целью анализа пробы, зарядки диэлектрических или пьезоэлектрических поверхностей, а также миграции дислокаций) исследовались *in situ* при специальных условиях анализа в колонне микроскопа, включая её полную перестройку под эти задачи [8-14]. В более позднее время была достигнута совместимость SEM с методами на т.н. биочипах, геночипах и клеточных чипах [15-17]. Для подобных SEM- и ESEM-/ASEM-носителей были разработаны многоугловые методы и инструменты позиционирования [18]. Существенно ранее специальные чипы использовались в роли фазовых пластинок и резольвометрических стандартов, однако рассмотрение их в качестве лабораторий на чипе неправомерно и противоречит реальности, в силу отсутствия связи с аналитом и пассивности как устройства [19,20]. Поэтому нами был подготовлен эксперимент, в котором тест-структура лаборатории на чипе способна функционировать как «субкамера» и носитель жидкого экспериментального образца на платформе электронного микроскопа (ESEM/ASEM) с программируемыми условиями экспонирования и микроманипулирования, включая переход в режимы гляциогенной и криогенной ESEM [21,22].

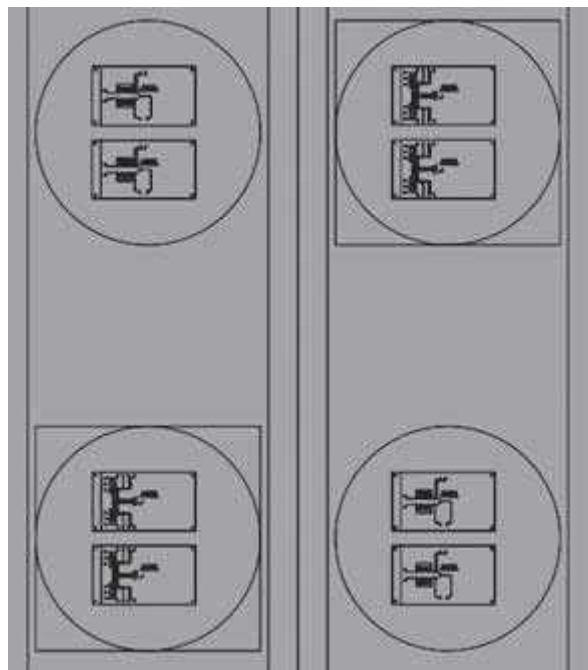


Рис. 1. Топология чипов, совместимая с ESEM и ASEM.

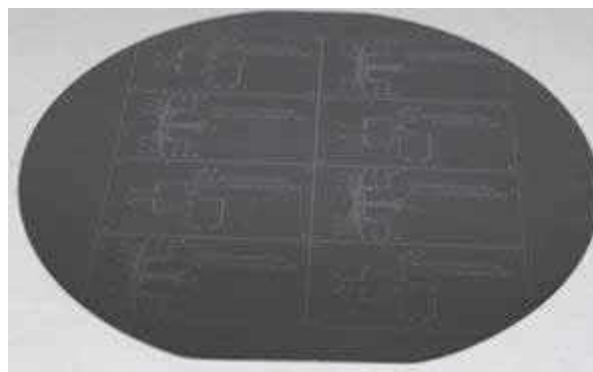


Рис. 2. Полупроводниковая пластина с «полуфабрикатом» чипов, совместимых с ESEM и ASEM.

В рамках инициативной программы разработок в области создания полностью российских гематологических и цитометрических чипов в 2015-2016 гг. Д.А. Шевченко (ныне НПО МИКРОБИОТЕХНИКА) был создан ряд топологий, совместимых с ESEM- и ASEM- регистрацией в составе микросубкамеры. На рис. 1 приводится пример такой системы (из САПР). На базе КРЛЗ ВОСХОД была произведена экспериментальная пластина стандартного диаметра с этими тестовыми структурами (рис. 2).

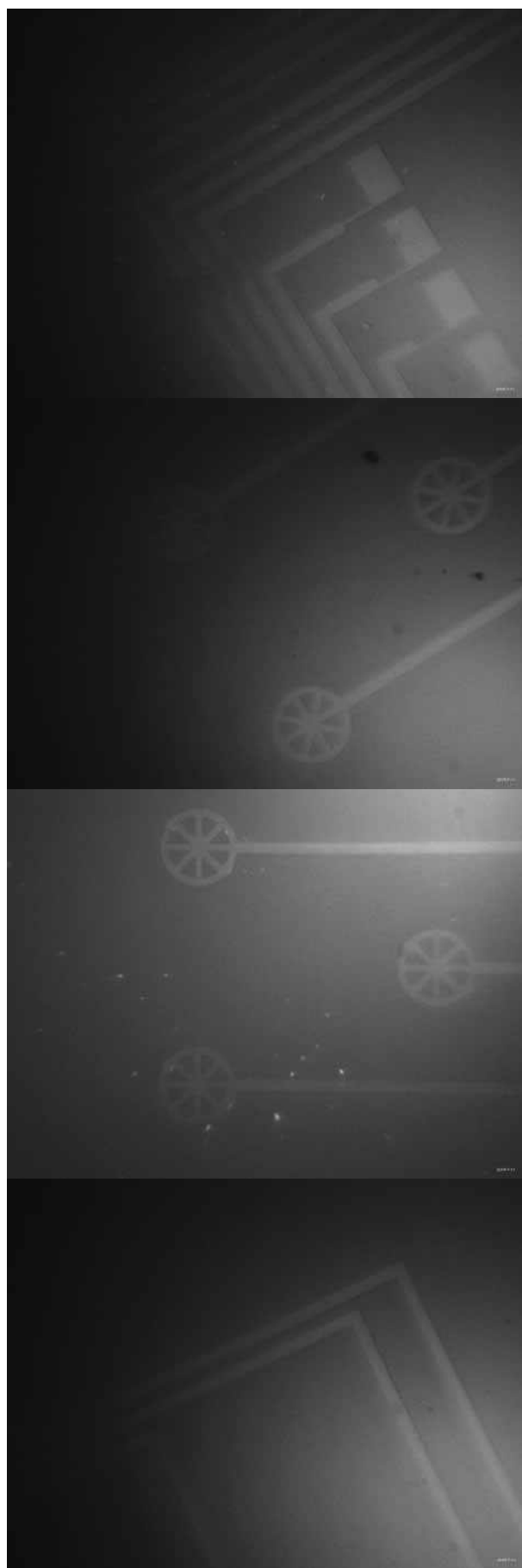
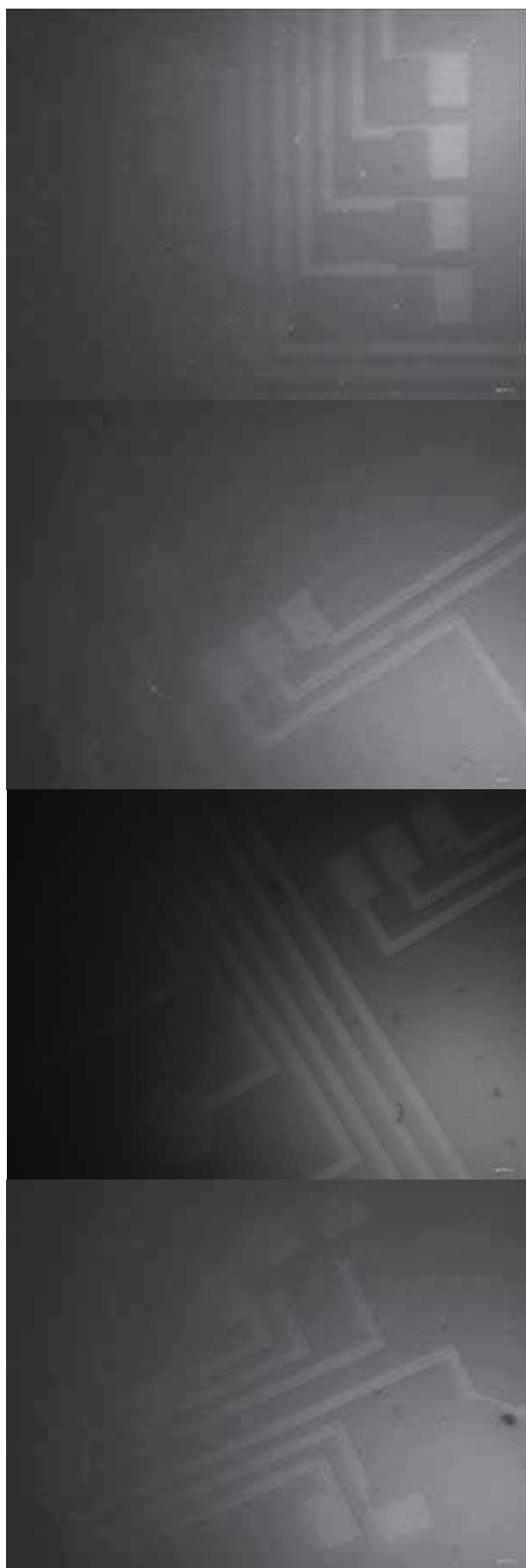


Рис. 3. Микрофотографии фрагмента полупроводниковой пластины с «полуфабрикатами» аналитических флюидных чипов, совместимых с ESEM и ASEM.



Рис. 4. Микрофотографии «технологического» фрагмента полупроводниковой пластины «полуфабрикатов» чипов.

Микрофотографии полупроводниковой пластины с «полуфабрикатами» аналитических чипов, совместимых с ESEM и ASEM, приводятся на рис. 3 (функциональная область), рис. 4 (технологическая область).

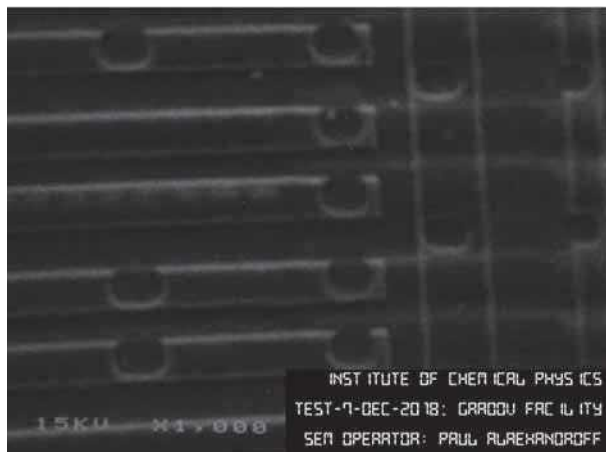


Рис. 5. Фрагмент вскрытой микросхемы (заменитель ряда простых топологий аналитических чипов в ESEM/ASEM).

После изъятия реверс-инженером топологии образцов чипов до завершения принципиальных исследований из общего пользования, в связи с организацией частной производственной площадки, возникла потребность создания более простых систем замены вкладок в ESEM- и ASEM-камеры, не предполагающих серийного изготовления, так как таких возможностей у большинства лабораторий нет. В связи с этим П.Л. Александровым была апробирована для начала технология вскрытия утилизируемых микросхем с элементами оптимальных топологий, а

затем О. Градовым было предложено использовать гибридные микросхемы и микросборки определенных типов (подробнее в докладе) в качестве прототипов микрофлюидных ESEM-камер. На рис. 1 приводится пример топологии вскрытой микросхемы, зарегистрированной П.Л. Александровым на микроскопе, автоматизированном им же. В настоящее время предлагается использовать в тех же целях целый ряд систем, способных утилизировать акустические и сверхвысокочастотные колебания при управлении процессами на подобных чипах, о чём рассказывается в отдельных работах.

1. Akagi J., Hall C.J., Crosier K.E., Crosier P.S., Wlodkowic D. // Proc. SPIE. – 2013 – Vol. 8923. – P. 892346. .
2. Lee J., Jha A., Bose A., Tripathi A. // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P. 12738-12741.
3. Jensen E., Burrows A., Mølhave K. // Microscopy and Microanalysis. – 2014. – Vol. 20. – P. 445-451.
4. Menon V., Denoual M., Toshiyoshi H., Fujita H. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol. 58. – P. 090909.
5. Alden N.A., Varano A.C., Dearnaley W.J., Solares M.J., Luqiu W.Y., Liang Y., Sheng Z., McDonald S.M., Damiano J., McConnell J., Dukes M.J. // Small. – 2019. – 15. – P. 1970109.
6. Tinguely J.C., Steyer A.M., Øie C.I., Helle Ø.I., Dullo F.T., Olsen R., McCourt P., Schwab Y., Ahluwalia B.S. // Communications Biology. – 2020. – Vol. 3. – P. 1-7.
7. Laszczyk K., Krysztof M. // Vacuum. – 2021. – Vol. 189. – P. 110236.
8. Nakamae K., Ishisaka M., Fujioka H., Ura K. // Journal of Electron Microscopy. – 1982. – Vol. 31. – P. 285.
9. Takenoshita H., Kawamura T. // Journal of Electron Microscopy. – 1986. – Vol. 35. – P. 101.
10. Reeds J. // Microelectronics Reliability. – 1989. – Vol. 29. – P. 667.
11. Takenoshita H. // Journal of Electron Microscopy. – 1990. – Vol. 39. – P. 317-317.
12. Takenoshita H. // Journal of Electron Microscopy. – 1991. – Vol. 40. – P. 247-247.
13. Kobayashi M., Takenoshita H. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 33. – P. 6403.
14. Chao Z., Liang F., Bing-Cai S., Qiang X., Hui W. // Acta Physica Sinica. – 2014. – 20. – Vol. 63.
15. Bra K., Gharibyan A.L., Islam T., Iakovleva I., Nilsson L., Lee C.C., Sandblad L., Pamren A., Olofsson A. // Data in brief. – 2018. – Vol. 19. – P. 1166-1170.
16. Lee J., Jung M.Y., Park H.J. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2017. – Vol. 17. – P. 2768-2771.
17. Mølhave K. // Microscopy and Microanalysis. – 2008. – Vol. 14. – P. 676-677.
18. Gradov O.V. // Comp. Nanotechnol. – 2018. – Issue 4. – P. 9-16
19. Kuo P.C., Chen I.H., Chen C.T., Lee K.P., Chen C.W., Lin C.C., Chiu S.W., Hsieh Y.F., Wang Y.L., Shiue J. // ACS nano. – 2013. – Vol. 7. – P. 465-470.
20. Schlangen R., Kerst U., Boit C., Malik T., Jain R., Lundquist T. // Microelectronics Reliability. – 2007. – Vol. 47. – P. 1523-1528.
21. Gradov O.V., Gradova M.A. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry – 2016. – Vol. 52. – P. 117-125.
22. Gradov O.V., Gradova M.A. // Problems of Cryobiology and Cryomedicine. – 2014. – Vol. 24. – P. 193-210.

Возможно ли увеличение информативности электронно-микроскопического исследования ВТСП с помощью Y-модулированного детектирования и анализа сканограмм с использованием дискретного дифференциального оператора на свёртке сепарабельными целочисленными фильтрами?

П.Л. Александров, О.В. Градов, И.А. Маклакова

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук, Москва, ул. Косыгина, д. 4

Использование различных методик электронной микроскопии для исследования высокотемпературных сверхпроводников является тривиальным с 80-х гг. XX века – как для просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [1,2], так и для сканирующей электронной микроскопии с меньшим увеличением и разрешением [3,4]. Как правило, для подобных методов существенной проблемой может являться температурная зависимость изображения в камере электронного микроскопа от температуры и от параметров пучка, что требует шумоподавления и использования специального охлаждения (LTSEM – Low-Temperature Scanning Electron Microscopy) [5-7]. При использовании программируемого стола с температурной стабилизацией [7] возможно анализировать температурные зависимости так же, как это делается в случае исследования диэлектрических композитов и полупроводников [8]. Попытка замещения SEM и HRTEM более простыми методами сканирующей зондовой [9,10] и туннельной [11,12] микроскопии, с нашей точки зрения, не привела к изменению того, с попытки исправления чего она начиналась, так как в итоге всё равно приходится дорабатывать и использовать охлаждаемые столы и криогенные модули, в частности – отличающиеся от стандартных модулей, выпускаемых для криоконсервации в криобиологии, для криохимических или криофизических задач [13-16].

Ставящиеся задачи установления зависимостей микроскопической структуры и электронных дефектов [17] решаются в туннельной, зондовой, атомно-силовой микроскопии экстенсивным путём – то есть за счёт ускорения в кинематике зонда / кантилевера и т.д. Вместе с тем, преимущества сканирования как способа исследования больших площадей образца с удовлетворительной временной динамикой (как это имело место, начиная с появления TV-режима SEM, в электронной микроскопии) в таких случаях не используются. Тем не менее, очевидно, что действием пучка можно не только визуализировать, но также и контрастировать и модифицировать образец, чему, с позиций физики твёрдого тела, соответствует целый ряд возможных дефектов, имеющих кооперативный или аддитивный характер – проявляющийся отнюдь не только на субнанометровом уровне, но и на SEM-разрешаемом микро- и мезоскопическом уровне.

По этой причине целесообразно исследовать рядовую структуру поверхности ВТСП при реальной (то есть не подвергнутой «криогенному шумоподавлению») температуре стола, анализируя затем сканограммы в режиме, разрешающем эту текстуру поверхности, с использованием выделения ряда

изопотенциальных линий с помощью специальных алгоритмов.

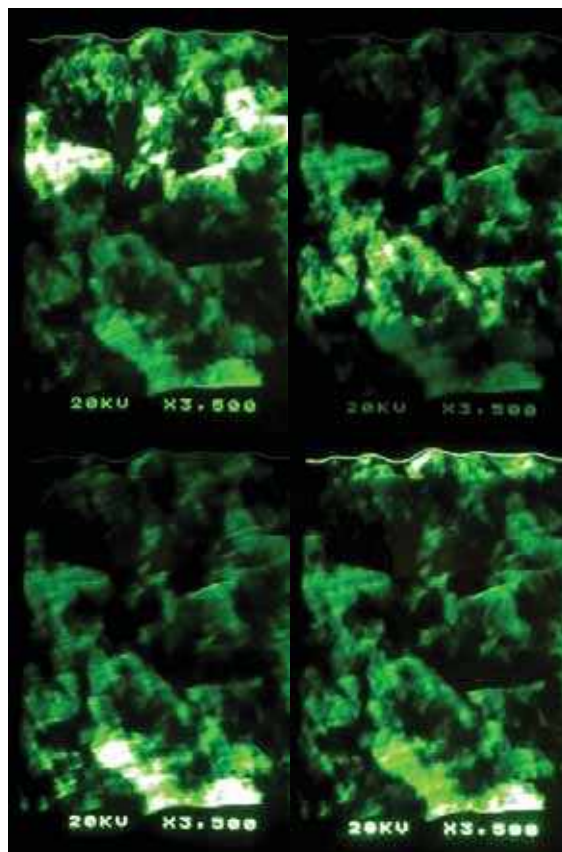


Рис. 1. Процесс сканирования поверхности ВТСП при Y-модулированном режиме детектирования, как мы его видим до обработки и дешифровки. Можно видеть изменение положения максимумов люминанса («3D Luminance Surface»), соответствующее строчному сканированию.

Для реализации подобного подхода возможно, в частности, применение режима Y-модулированного детектирования, который используется как в техниках CCSEM (Charge Collection Scanning Electron Microscopy) [18], но и в методах электронной спектроскопии, основанный на анализе распределения по энергии электронов, возникших в результате безызлучательного перехода в атоме при снятии возбуждения, возникшего в результате образования на одной из внутренних оболочек вакансии (методы Оже-микроскопии [19]). Этот режим может применяться и в низкотемпературных техниках SEM [20] (в том числе – для анализа сверхпроводников [21]), так и в обычных методах восстановления топографической текстуры поверхности [22], по тем же принципам, что и в конфокальной лазерной сканирующей мик-

роскопии [23]. Однако выделение пекулярных зон в аналоговых и ранних микропроцессорных средствах Y-модулированного детектирования, адаптируемых для данных целей, очевидно, не предусмотрено.

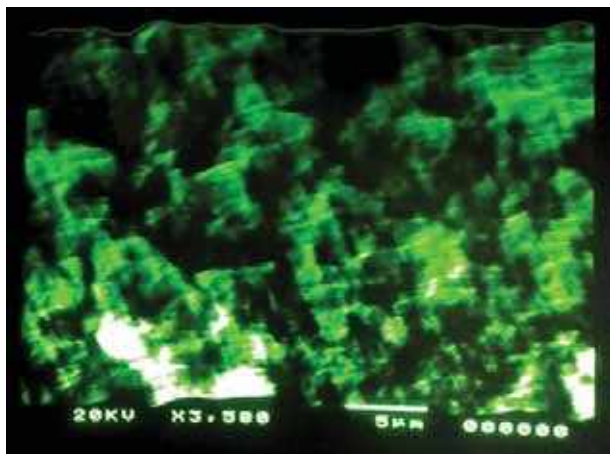


Рис. 2. Классическое «барельефное» изображение ВТСП с Y-модулированного режима детектирования, как мы его видим до обработки и дешифровки.



Рис. 3. Последовательность сканирования ВТСП с затуханием, выявляющие гранулярную структуру материала.

Нами предлагается использовать для этих целей метод анализа сканограмм, основанный не на сборе-обработке построчных данных с помощью АЦП на специальном ПО, а на использовании дискретного дифференциального оператора Собеля-Фельдмана,

базирующегося на свёртке профиля сепарабельными целочисленными фильтрами, расположенными как в вертикальной, так и в горизонтальной ориентации.

В протоколах динамической, стробоскопической электронной микроскопии данный подход был внедрен нашим коллективом [24,25], но ранее применялся в разных методах микроскопии для детектирования на микрофотографиях различных объектов, начиная с эритроцитов [26] (хотя эффективность здесь зависит от используемой в эксперименте фотометрической модели [27]), заканчивая ультра- и наноструктурами.

Нами исследовались образцы ВТСП керамики, не подлежащие оглашению по причине «know how». Так как полученный результат не был интересен авторам, в силу недостаточности разрешения, по крайней мере – на части микрофотографий, мы использовали его в качестве технико-методического примера для нашей статьи. Изначальное изображение получается в ходе YMD-сканирования (последовательность на рис. 1), в итоге чего можно наблюдать целостную рельефную / барельефную картину текстуры поверхности (рис. 2), создаваемую градиентом высот заряженных структур (по денситометрии можно различать истоки и стоки). Затем результаты внефазовой цейтраферной съёмки с минимальными интервалами времени анализируются с использованием фильтра Собеля-Фельдмана – хотя бы по классическому алгоритму SAIL – Стэнфордской лаборатории искусственного интеллекта. После этого производится рендеринг изображений в такую же последовательность, в какой они были при съёмке процесса сканирования. В итоге именно гранулярные структуры и экстремумы рельефа выделяются в SEM сканограммах конкретных строк с учетом затухания. Как следствие этого, представляется целесообразным использование подобных данных как изофот (или же изоопак), потенциально пересчитываемых (если нам известны параметры системы) в изопотенциали. Как это может выглядеть – показано на рис. 3. Однако на данный момент не реализовывалась калибровка этой техники, в силу чего данный подход представляет, по нашему мнению, не более чем demo science \ visual science – демонстрационный эксперимент, дающий, в случае правильной трактовки, корректный результат, но не гарантирующий своей постановкой правильный метрологический результат. В силу этого мы задаем вопрос: «Возможно ли увеличение информативности электронно-микроскопического исследования ВТСП с помощью схем Y-модулированного детектирования и анализа сканограмм с использованием дискретного дифференциального оператора на свёртке сепарабельными целочисленными фильтрами?», а не даём строго утвердительный ответ на него.

Прикладное применение данного метода возможно, как минимум, в нескольких аспектах, включая моделирование неклассических эффектов фотосинтеза и туннельных реакций (в том числе предбиологического синтеза в криогенных средах по Гольданскому) в минеральных образцах [28-30], в том числе в космических условиях [31-35]. Соответственно, этот метод может быть применим и при криоэлектронной микроскопии в подобных целях [36,37].

Более подробное рассмотрение этого метода и его приложений планируется дать в отдельных статьях.

1. L.D. Marks, D.J. Li, H. Shibahara, J.P. Zhang. Journal of Electron Microscopy Technique, (1988), 8, 297-306.
2. Y.J. Zhao, W.K. Chu, J.R. Liu, J. Kulik, H. Zandbergen, Y.K. Tao. Applied physics letters, (1992), 61, 1968-1970.
3. A. Sasov. Journal of Microscopy, (1988), 152, RP1-RP2.
4. B. Obst, R. Nast, S. Schlachter, B.D. Boer, B. Holzapfel, R. Nemetschek, W. Prusseit. (2003). Zeitschrift für Metallkunde, (2003), 94(5), 580-586.
5. R. Gerber, T. Nissel, H.G. Wener, A. Willmann, S. Keil, H. Hansel, R.P. Huebener, D. Koelle, R. Gross. IEEE Transactions on Applied Superconductivity. (1997), 7, 3231-3234.
6. R.P. Huebener, R. Gross, J. Bosch. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, (1988), 70, 425-430.
7. R. Gross, J. Bosch, H.G. Wener, J. Fischer, R.P. Huebener. Cryogenics, (1989), 29, 716-719.
8. Xu Z. Electron microscopy studies in electrical ceramics: Dielectric composites and high critical temperature superconductors: Doctoral dissertation / University of Illinois. – Urbana-Champaign, 1991.
9. A. de Lozanne. Superconductor Science and Technology, (1999), 12, R43.
10. A. de Lozanne, H. Edwards, C. Yuan, J. Markert. Acta Physica Polonica A, (1998), 2, 333-342.
11. X. Wang, Y. Yuan, Q.K. Xue, W. Li. Journal of Physics: Condensed Matter, (2019), 32, 013002.
12. C.K. Shih, R.M. Feenstra, G.V. Chandrashekar. Physical Review B, (1991), 43, 7913.
13. E. Hudson, APS March Meeting Abstr., (2009), A27-007.
14. H.J. Hug, P.J. van Schendel, B. Stiefel, O. Knauff, R. Hoffmann, S. Martin, H.J. Guentherodt, B. Dam, R. Griessen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. (1999), 34, 1011.
15. M. Minami. Cryogenic scanning tunneling microscopy and spectroscopy on high temperature superconductors: Doctoral dissertation / University of Tokyo – Tokyo, 1995.
16. K. Go. Local electronic properties of high J_c oxide superconductors studied by low temperature scanning tunneling microscopy/spectroscopy: Doctoral dissertation / University of Tokyo – Tokyo, 2003.
17. I. Zeljkovic. Visualizing the Interplay of Structural and Electronic Disorders in High-Temperature Superconductors using Scanning Tunneling Microscopy: Doctoral dissertation, Harvard University – Cambridge, 2013.
18. H.J. Leamy. Journal of Applied Physics, (1982), 53, R51-R80.
19. J.A. Venables, A.P. Janssen, C.J. Harland, B.A. Joyce. Philosophical Magazine, (1976), 34, 495-500.
20. R.P. Huebener. Reports on Progress in Physics, (1984), 47(2), 175.
21. R. Gross, T. Doderer, R.P. Huebener, F. Kober, D. Koelle, C. Kruelle, J. Mannhart, B. Mayer, D. Quenter, A. Ustinov. Physica B: Condensed Matter, (1991), 169, 415-421.
22. T.K. Kelly, W.F. Lindqvist, M.D. Muir. Science, 165, (1969), 283-285.
23. G.J. Brakenhoff, Journal of Microscopy, 117, (1979), 233-242.
24. Gradov O.V., Gradova M.A., Iordanskii A.L., Olkhov A.A., Kholuiskaya S.N. Isopotential Mapping of Electron Beam Induced Dielectric Charging of the PHB Nonwoven Fabric Structures Using Sobel-Feldman Gradient Operator. In: 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), pp. 662-665.
25. O.V. Gradov, M.A. Gradova, A.A. Olkhov, A.L. Iordanskii. Key Engineering Materials, (2020), 869, 246-258.
26. Biswas S., Ghoshal D. Procedia Computer Science, (2016), 89, 651-657.
27. O.V. Gradov, P.A. Nasirov, A.G. Jablovkov. Photonics Russia (2018), 12, 716-729.
28. S. Mostame, P. Rebentrost, A. Eisfeld, A.J. Kerman, D.I. Tsomokos, A. Aspuru-Guzik. New Journal of Physics, (2012), 14, 105013.
29. G. Norris, A. Potočník, M. Collodo, A. Akin, S. Gasparinetti, C. Eichler, A. Wallraff. APS Meeting Abstracts, (2019), B27-012.
30. J.T. McDevitt, D.C. Jurbergs, S. Eames, J. Zhao. Novel optical switches and devices based on metalloporphyrin / superconductor assemblies. In: National Meeting of the ACS (American Chemical Society), Chicago, 20-25 Aug 1995.
31. P. Ball. Nature materials, (2020), 19, 490-490.
32. V.I. Goldanskii. Nature, 269, (1977), 583-584.
33. V.I. Goldanskii. European Review, 2, (1993), 137-147.
34. V.I. Goldanskii. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 24, (1994), 283-294.
35. V.I. Goldanskii. Scientific American, 254, (1986), 46-53.
36. O. Gradov, M. Gradova. From Systems to Synthetic Biology Through Cryoelectron Microscopy. In: Russian International Conference on Cryoelectron Microscopy 2017 (MSU, Moscow), p. 17.
37. O.V. Gradov, M.A. Gradova. Problems of Cryobiology and Cryomedicine, (2014), 24, 193-211.

К динамическому исследованию поведения фольговых тензорезисторов в режимах корреляционной световой и электронной микроскопии ("CLEM"), включая атмосферно-жидкостные техники ("ESEM") и безлинзовую CLEM

Ф.К. Орехов, О.В. Градов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук, Москва, ул. Косыгина, д. 4

Общеизвестно, что микрофлюидные устройства / системы и топологии типа «лаборатория на чипе» крайне полезны для микромеханических измерений. Их можно применять для решения различных задач физико-химической механики, таких как: мониторинг влияния межфазного натяжения на образование капель [1] / межфазная тензиометрия [2,3] и оценка поверхностных натяжений на поверхности градиента смачиваемости. [4]; измерение давления [5,6], а также температуры и давления [5,7]; мониторинг эффектов микрогидродинамических потоков в некоторых процессах на чипах [8], в том числе биологических [9]; измерение и регулирование силы или импульса в реальном времени, включая биомиметические, биосинтетические задачи [10–12] и т. д.

Биологические или биомедицинские приложения механических измерений также широко распространены на клеточном и тканевом уровне организации [13–17]. В основе таких измерений обычно лежит эластичная микрофлюидика, в том числе эластомерная (которая может применяться не только для биомикрофлюидных целей [18,19]). Исследования в этой области физически многопрофильны. Например, в некоторых работах для изучения механики отдельных клеток используется мост Уитстона [20], как и в классических макроскопических измерениях на тензорезисторах.



Рис. 1. «Сырое» безлинзовое изображение тензорезистора.

Подобные принципы могут быть реализованы не только на клеточном уровне биомеханических измерений, но также в различных микромеханических и мезомеханических исследованиях. Хорошо известно, что мост Уитстона широко используется в механических / тензометрических измерениях с использованием тензодатчиков / тензорезисторов, в том числе эластомерных / фольговых (в том числе используемых *in situ* в процессах полимеризации и экструзии). Приведенные выше примеры можно

найти в старой литературе по тензорезисторам [21–32]. Этот факт является предпосылкой для реализации тензорезисторных измерительных систем и чипов или микрофлюидных устройств, пригодных для использования во влажных условиях. Это подразумевает необходимость исследования стойкости их к этим условиям, например, методами ESEM / ASEM.

Известна применимость фольговых тензорезисторов в механических измерениях, в направлениях тестирования сопротивления материалов. Вместе с тем, разрушение материала подразумевает деформации, которыми можно управлять и которые можно детектировать на адекватном увеличении с помощью методов электронной микроскопии. Разрушение тензорезисторов также можно анализировать таким образом. Однако масштабы разрешения их не совпадают. Поэтому целесообразно проводить анализ одновременно на СЭМ и оптической микроскопии малого / среднего увеличения. Однако это в настоящее время невозможно, так как идеология методов CLEM настроена на анализ колокализации ROI при близких масштабах.

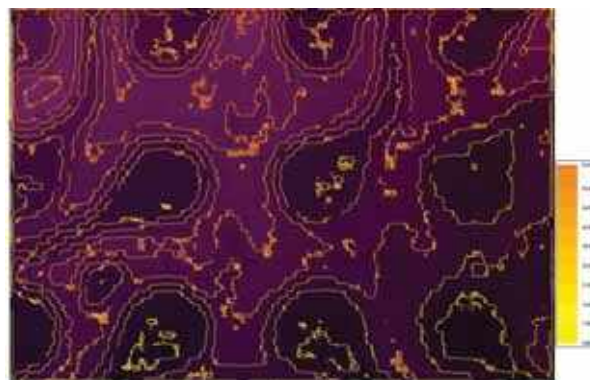


Рис. 2. Изолинейная денситометрия (анализ изоопак).

Нами предлагается внедрять в соответствующие стенды безлинзовые голографические детекторы, которые, в контактом режиме, способны реализовать измерение деформации сенсора (тензорезистора) *in situ* без перестройки увеличения электронной микроскопии. Пример сырого изображения фольгового тензорезистора, полученного в однократном сканировании на безлинзовом микроскопе приведён на рис. 1. Его карта изофот / изоопак приведена на рис. 2. Две версии визуализации данного оптического профиля (карты пропускания) приведены на рис. 3 (аналогичная картинка для сэмпл-файла дефекта дана на рис. 6). Обратная им карта уровней поглощения дана на рис. 4. Визуализация в форме «тепловой карты» дана на рис. 5. Подобная ей визуализация для сэмпл-файла дефекта дана на рис. 7.

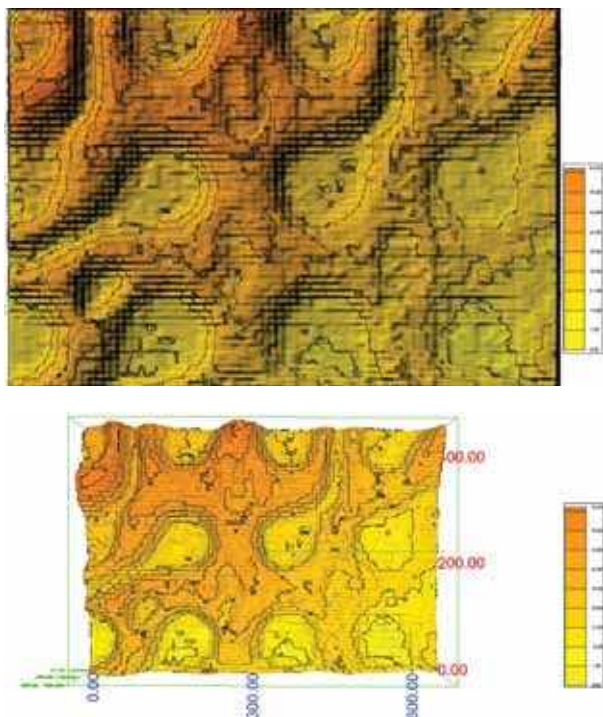


Рис. 3. 3D карта уровней пропускания оптического пучка, построенная для микроструктуры тензорезистора.

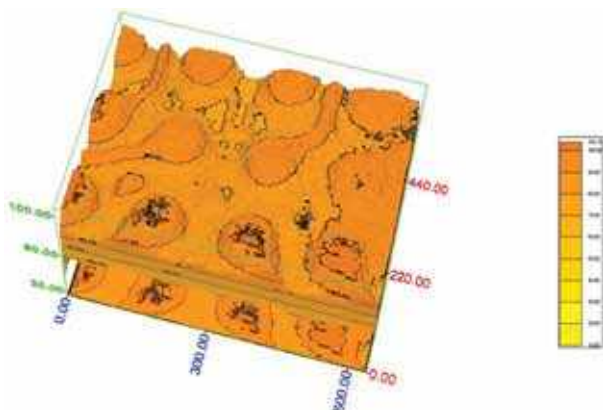


Рис. 4. 3D карта уровней поглощения (оптической плотности) оптического пучка, для тензорезистора.

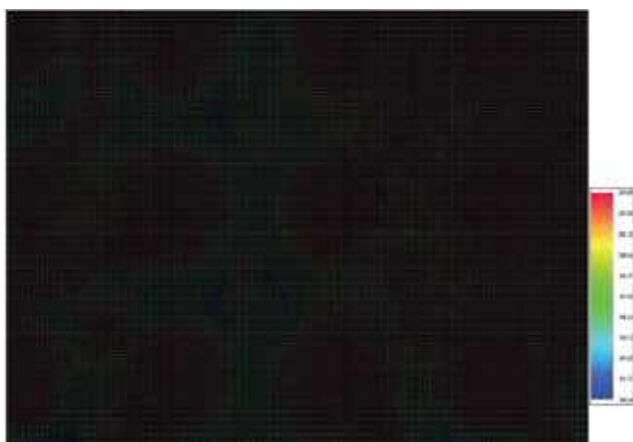


Рис. 5. Визуализация в режиме «тепловой карты».

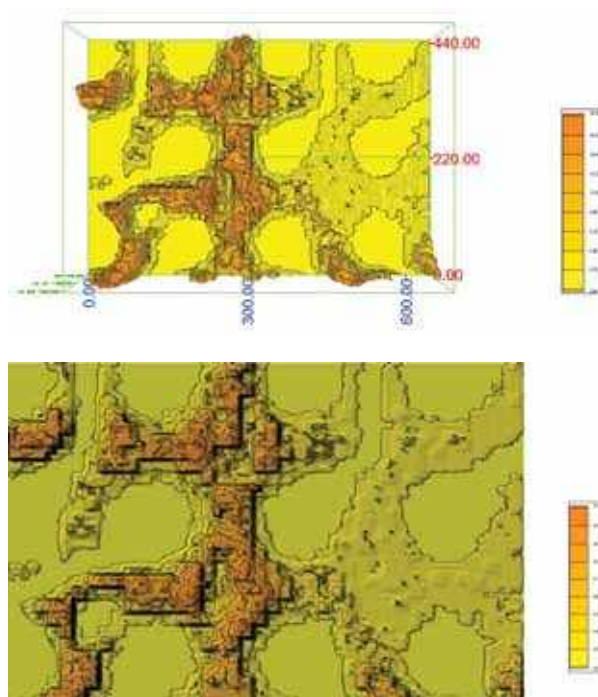


Рис. 6. 3D карта уровней пропускания оптического пучка, построенная для микроструктуры тензорезистора.

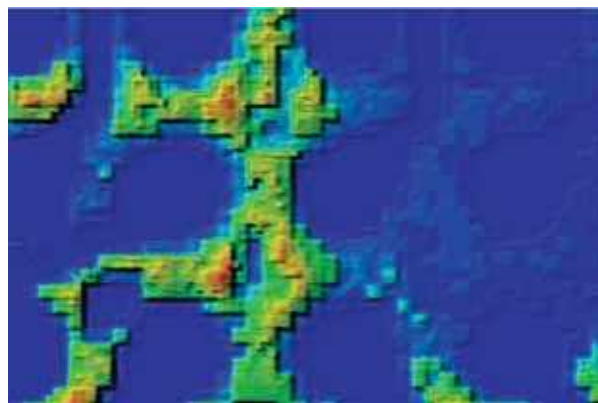


Рис. 7. Визуализация в режиме «тепловой карты» в иных псевдоцветах.

Как показывает практика, данные электронной микроскопии и безлинзовой микроскопии хорошо коррелируют в рамках безлинзовой CLEM. Более подробно данный аспект обсуждается в стендовом докладе, по причине know how.

1. L. Peng, M. Yang, S.-S. Guo, W. Liu, X.-Z. Zhao. Bio-medical Microdevices, 13, (2011), 559-564.
2. J.T. Cabral, S.D. Hudson. Lab on a Chip, 6, (2006), 427-436.
3. S.S. Tsai, J.S. Wexler, J. Wan, H.A. Stone. Lab on a Chip 13, (2013), 119-125.
4. S.-I. Yeh, W.-F. Fang, H.-J. Sheen, J.-T. Yang. Microfluidics and Nanofluidics, 14, (2013), 785-795.
5. H.S. Ko, C. Gau. Microfluidics and Nanofluidics, 10, (2011), 563-577.
6. A. Riaud, C.P. Tostado, K. Wang, G. Luo. Microfluidics and Nanofluidics, 15, (2013), 715-724.
7. H.S. Ko, C. Gau. Microfluidics and Nanofluidics, 10, (2011), 793-807.
8. C.-M. Cheng, Y.T. Kim, J.-M. Yang, S.H. Leuba, P.R. LeDuc. Lab on a Chip, 9, (2009), 2339-2347.

9. *P.S. Liang, J.S. Yoon. Biological Engineering Transactions, 6, (2013), 17-28.*
10. *D.S. Chang, S.M. Langelier, R.I. Zeitoun, M.A. Burns. Microfluidics and Nanofluidics, 9, (2010), 671-680.*
11. *J.C. Doll, N. Harjee, N. Klejwa, R. Kwon, S.M. Coulthard, B. Petzold, M.B. Goodman, B.L. Pruitt. Lab on a Chip, 9, (2009), 1449-1454.*
12. *C. Lucarotti, C.M. Oddo, N. Vitiello, M.C. Carrozza. Sensors, 13, (2013), 1435-1466.*
13. *C. Moraes, K. Wyss, E. Brisson, B.A. Keith, Y. Sun, C.A. Simmons. Cellular and Molecular Bioengineering, 3, (2010), 319-330.*
14. *I. Guido, C. Xiong, M.S. Jaeger, C. Duschl. Microelectronic engineering, 97, (2012), 379-382.*
15. *J.B. Dahl, J.M.G. Lin, S.J. Muller, S. Kumar. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 6, (2015), 293-317.*
16. *M.E. DeCortin, L.F. Brass, S.L. Diamond. Research and Practice in Thrombosis and Haemostasis, 4, (2020), 1158-1166.*
17. *L. Pinon, J. Pineau, L. Montel, O. Mesdjian, P. Pierobon, J. Fattaccioli. Biophysical Journal, 118, (2020), 321a.*
18. *B. Zhang, Q. Dong, C.E. Korman, Z. Li, M.E. Zaghoul. Sci. Rep., 3, (2013), 1098.*
19. *S. Vyawahare, S. Sitaula, S. Martin, D. Adalian, A. Scherer. Lab on a Chip, 8, (2008), 1530-1535.*
20. *Y.J. Li, Y.N. Yang, H.J. Zhang, C.D. Xue, D.P. Zeng, T. Cao, K.R. Qin. Micromachines, 10, (2019), 131.*
21. *S.P. Borshchevskii, S.S. Chubrik. Measurement Techniques, 19, (1976), 991-994.*
22. *M.L. Daichik, Y.G. Lakin, A.L. Polyakov, B.V. Fetisov. Strength of Materials, 10, (1978), 611-614.*
23. *I.A. Kozlov, V.M. Leshchenko, A.A. Petrov, V.F. Potapova, N.I. Tatarchuk. Strength of Materials, 10, (1978), 736-738.*
24. *A.V. Ignatov, V.F. Lukashik, A.V. Volchek, I.I. Fal'ko, A.A. Shelomanova, A.F. Kuznetsova, N.B. Antipova, A.I. Makova. Measurement Techniques, 22, (1979), 1367-1370.*
25. *A.I. Beklemishchev, Y.K. Blokin-Mechtalina, V.M. Vlasenko, V.A. Alekseenko. Measurement Techniques, 23, (1980), 230-233.*
26. *E.G. Galzman, L.M. Vulikhman, V.F. Semenyuk. Measurement Techniques, 28, (1985), 644-645.*
27. *E.A. Khatuntsev. Measurement Techniques, 29, (1986), 643-645.*
28. *E.Y. Nekhendzi. Measurement Techniques, 30, (1987), 787-791.*
29. *B.S. Dubov, G.I. P'yanzin, N.M. Kopytin, V.N. Samsonova. Measurement Techniques, 32, (1989), 57-60.*
30. *A.A. Barmushkin, V.P. Troshin, Y.M. Il'in. Measurement Techniques, 34, (1991), 45-47.*
31. *E.V. Antonets, G.E. Bragin, T.S. Fadeeva. Measurement Techniques, 35, (1992), 83-88.*
32. *E.V. Patokin. Measurement Techniques, 36, (1993), 393-397.*

Микроструктура наночастиц карбида железа, полученных левитационно-струйным методом

Д.Д. Григорьева¹

¹ Национальный Исследовательский Технологический Университет (НИТУ) «МИСИС» Москва, Ленинский просп., 4,

Карбиды железа были открыты с давних времен, и они вызвали большой интерес благодаря своим превосходным магнитным и каталитическим свойствам. Более того, авторы работы [1] обнаружили, что Fe_3C является новым типом катализатора реакции восстановления кислорода (ORR) и имеет многообещающие применения в топливных элементах.

В работе проведены электронно-микроскопические исследования наночастиц карбида железа, полученных левитационно-струйным методом Гена-Миллера [2].

Микроструктура образца, полученного с помощью ПЭМ, показана на рис. 1 (а), из которого следует, что частицы имеют почти сферическую форму. На вставке к этой микрофотографии показана рентгенограмма образца рис 1(б), подтверждающий его поликристаллическую природу. Данные межплоскостных расстояний соответствуют орторомбическому карбиду железа с пространственной группой $R\bar{3}m(62)$.

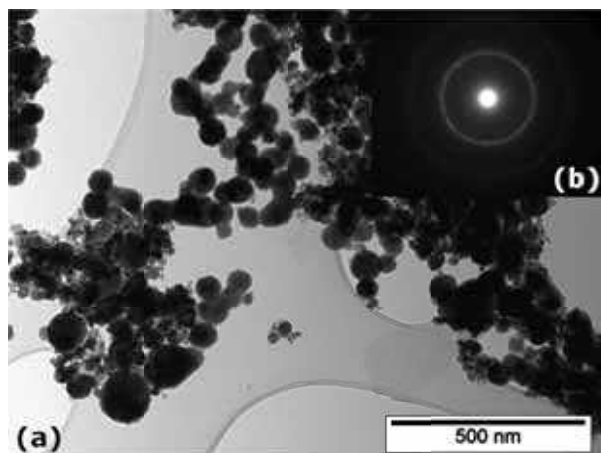


Рис. 1. Микрофотография карбида железа (Fe_3C) в просвечивающем электронном микроскопе (а) изображение образца в светлом поле, на вставке показана рентгенограмма на выбранной площади (б)

Распределение частиц по размерам представлено в виде гистограммы на рис.2. Размер частиц был рассчитан с использованием программного обеспечения iTEM Olympus, путем отбора около 1000 частиц. Средний размер частиц составляет $\sim (58 \pm 4)$ нм

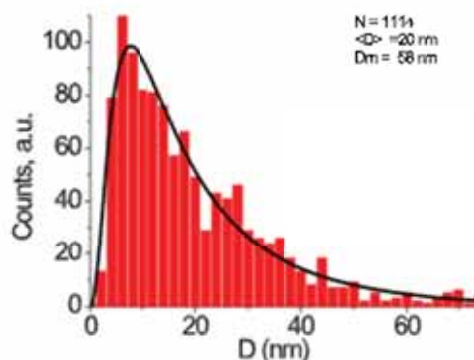


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размерам

1. Mannie, G. J. A., Lammich, L., Li, Y.-W., Niemantsverdriet, J. W. (Hans), & Lauritsen, J. V. (2014). Monolayer Iron Carbide Films on Au(111) as a Fischer-Tropsch Model Catalyst. *ACS Catalysis*, 4(9), 3255–3260. doi:10.1021/cs500902z
2. M.L. Kuskov, A.N Zhigach, I.O. Leipunsky, A.N. Gorbachev, E.S. Afanasenkova, O.A. Safronova, Combined equipment for synthesis of ultrafine metals and metal compounds powders via Flow-Levitation and crucible methods. *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng.*, 2019, 558, 012022, doi:10.1088/1757-899X/558/1/012022.

Образование наноразмерных частиц кремния в силуминах, легированных металлами при высокоскоростном затвердевании

В.Г. Шепелевич¹, О.В.Гусакова², С.В.Гусакова¹

¹Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, Республика Беларусь

²Учреждение образования "Международный государственный экологический институт имени А.Д. Сахарова"
Белорусского государственного университета

Сплавы Al-Si (силумины) широко используются в различных отраслях промышленности, что объясняется совокупностью их свойств: низкими плотностью и температурным коэффициентом линейного расширения, хорошими механическими свойствами, высокой коррозионной стойкостью, сравнительно низкой стоимостью. Основным фактором, определяющим механические свойства силуминов, является форма и размер частиц кремния, а также частиц легирующих элементов и их соединений. Известно, что одним из эффективных способов измельчения структурных составляющих является увеличение скорости охлаждения расплава [1].

В настоящей работе использован метод изготовления фольги при сверхбыстрой закалке из расплава, в котором фольга получается при растекании тонкого слоя расплава по внутренней поверхности вращающегося с линейной скоростью 15 м/с медного барабана-кристаллизатора. При толщине фольги 100 мкм скорость охлаждения расплава составляет около 10^5 К/с. В настоящей работе рассмотрена микроструктура, зеренная структура и фазовый состав фольги сплава Al-10,8Si-0,9Mg-0,4Mn-0,6Fe-1,0Ni-1,7Cu (число у элементов даны в массовых процентах).

Показано, что для эвтектических и около эвтектических двухкомпонентных сплавов, относящихся к аномальным эвтектикам, фольга имеет слоистую структуру [2-3]. На рисунке 1 приведено изображение микроструктуры фольги сплава Al-10,8Si-0,9Mg-0,4Mn-0,6Fe-1,0Ni-1,7Cu в поперечном сечении. Выявляются два слоя с различной микроструктурой: слой *A*, прилегающий к поверхности кристаллизатора и слой *B* в остальном объеме фольги.

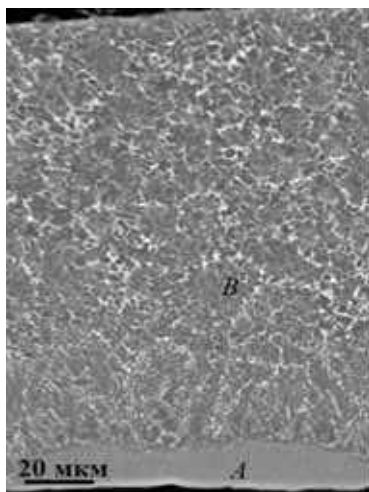


Рис. 1. Микроструктура фольги сплава Al-10,8Si-0,9Mg-0,4Mn-0,6Fe-1,0Ni-1,7Cu

На рисунке 2 представлено распределение концентрации элементов вдоль линии $L - L^1$, проходящей через слой *A*, прилегающий к микроанализатору и верхний слой *B*. Согласно представленным данным в слое *A* распределение элементов однородно и соответствует средней концентрации в образце. В слое *B* концентрации всех элементов имеют максимумы и минимумы, что соответствует образованию дендритов α -Al, частиц эвтектического кремния и интерметаллических соединений Al(MnFe)Si, Al(CuNi), SiMg в междендритном пространстве.

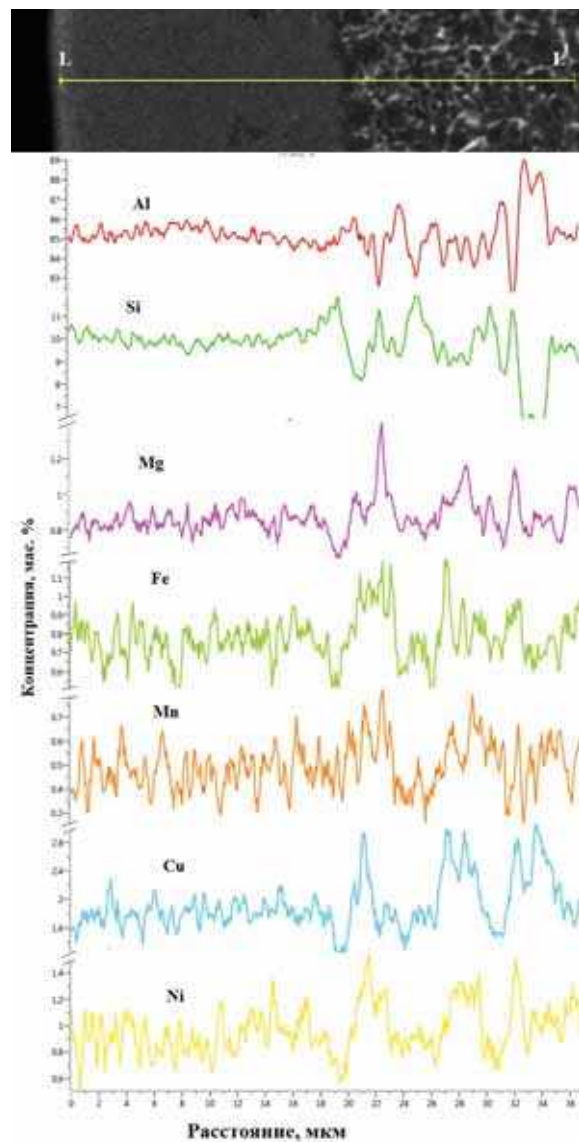


Рис. 2. Микроструктура (а) и распределение элементов вдоль линии сканирования $L - L^1$ фольги сплава Al-10,8Si-0,9Mg-0,4Mn-0,6Fe-1,0Ni-1,7Cu

Исследования концентрации элементов в последовательно выделенных слоях поперечного сечения фольги сплава Al-10,8Si-0,9Mg-0,4Mn-0,6Fe-1,0Ni-1,7Cu, проведенные с помощью рентгеноспектрального микроанализа, свидетельствуют об отсутствии сегрегации элементов по толщине в данном сплаве, также как в фольге доэвтектических силуминов, легированных металлами, не зависимо от концентрации кремния [2,4].

Слоистая микроструктура фольги силумина Al-10,8Si-0,9Mg-0,4Mn-0,6Fe-1,0Ni-1,7Cu связана с изменением условий затвердевания. В слое фольги, прилегающем к кристаллизатору (слой A) затвердевание начинается при глубоком переохлаждении расплава и протекает при максимальной скорости теплоотвода. По мере кристаллизации выделяется скрытая теплота плавления, что приводит к уменьшению переохлаждения на границе раздела фаз твердое тело – расплав. Кроме того, скорость теплоотвода уменьшается, поскольку теплоотвод к меди осуществляется через затвердевший слой фольги. В связи с этим, через какое-то время скорость теплоотвода и скорость выделения скрытой теплоты плавления становятся близкими, и наступает режим регулярного затвердевания с образованием микронных дендритов твердого раствора на основе α -Al (слой B). Избыточный кремний и интерметаллические соединения кремния и алюминия с легирующими элементами Al(MnFe)Si, Al(Cu,Ni) MgSi отесняются к границам дендритов (светлые частицы).

В основном объеме слоя A светлые включения располагаются в строчках. Приведенные на рисунке 3 изображения микроструктуры в продольном сечении слоя A, свидетельствуют о формировании ячеистой структуры с размером ячеек 100 – 150 нм.

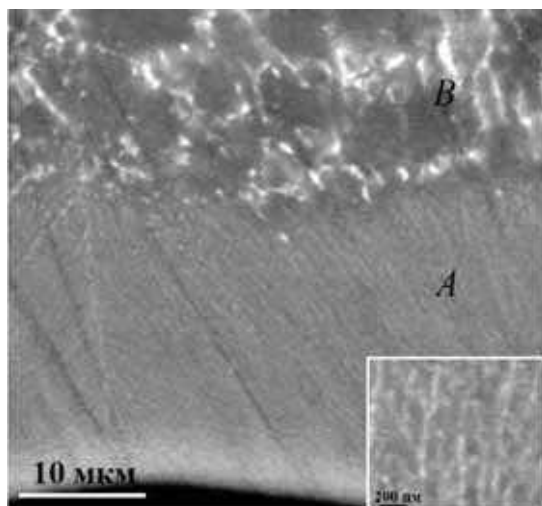


Рис. 3. Изображение микроструктуры в сечении слоя A фольги сплава Al-10,8Si-0,9Mg-0,4Mn-0,6Fe-1,0Ni-1,7Cu

Травление поверхности фольги, прилегающей к кристаллизатору, показало однородное распределение частиц по поверхности, а исследование внутреннего слоения слоя A в продольном шлифе подтверждает расположение включений по границам ячеек, как показано на рисунках 4 а и б.

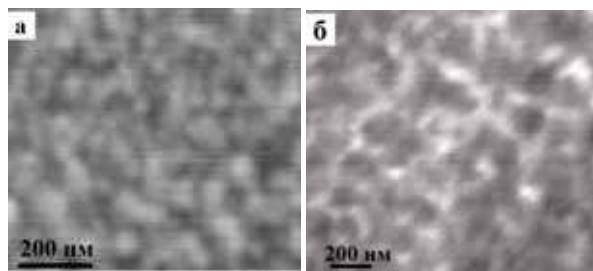


Рис. 4. Микроструктура слоя A фольги сплава Al-10,8Si-0,9Mg-0,4Mn-0,6Fe-1,0Ni-1,7Cu: (а) - поверхность фольги, (б) - продольное сечение.

Исследования с помощью дифракционной приставки фазового анализа позволили установить, что фольга имеет микрокристаллическую структуру. На рисунке 5 приведены зеренная структура α -Al на поверхности фольги, прилегающей к кристаллизатору и на свободно затвердевающей поверхности. Определенный по 200-210 зернам средний размер зерен на поверхности, прилегающей к кристаллизатору, составляет 4,2 мкм, на свободно затвердевающей поверхности - 4,6 мкм.

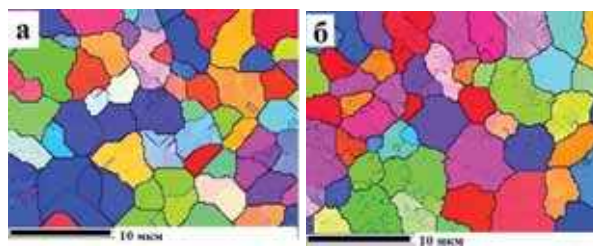


Рис. 5. Зеренная структура фольги сплава 10,8Si-0,9Mg-0,4Mn-0,6Fe-1,0Ni-1,7Cu: (а)-поверхность слоя A, поверхность слоя B

Таким образом, установлено, что при высокоскоростном затвердевании в начальный момент скорость движения границы раздела фаз твердое тело-расплав достаточно высока для протекания безразделительной кристаллизации с образованием крупных зерен пересыщенного твердого раствора на основе α -Al. Конгломераты наночастиц образуются при распаде пересыщенного твердого раствора. Снижение скорости движения границы раздела фаз приводит к ячеистому фронту и обеспечивает отеснение примеси к границам ячеек.

1. Zhongwei Chen, Yimin Lei, Zhang Haifang, Zhongwei Chen, Journal of Alloys and Compounds, 509, (2011), 7473–7477.
2. Olga Gusakova, Vasiliy Shepelevich, Dmitri V. Alexandrov and Ilya O. Starodumov, Eur. Phys. J. Special Topics, 229, (2020), 417–425.
3. Qing Liu, Maowen Liu, Cong Xu, Wenlong Xiao, Hirosh Yamagata, Shenghui Xie, Chaoli Ma, Materials Characterization, doi:10.1016/j.matchar.2018.04.018.
4. В.В. Рубаник, С.В. Гусакова, О.В. Гусакова /Материалы шестой МНПК «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния»: Минск, 20–21 мая 2021 г. НИУ ИФФП им. А. Н. Севченко БГУ, С. 242 – 244.

Влияние легирования металлами на зеренную структуру и механические свойства быстрозатвердевшего эвтектического силумина

О.В. Гусакова

Учреждение образования "Международный государственный экологический институт имени А.Д. Сахарова"
Белорусского государственного университета

Сплавы эвтектического и околоэвтектического составов системы Al-Si являются широко применяемыми и многосторонне исследованными. Применение алюминиевых сплавов становится всё более разнообразным и требования к их эксплуатационным характеристикам растут [1-2]. Среди алюминиевых сплавов наиболее распространенными являются сплавы на основе системы Al-Si эвтектического и заэвтектического составов. Решающее влияние на механические свойства силуминов оказывает размер и состояние зерен, а также форма, размер и характер расположения фазы кремния, являющегося основным легирующим элементом. Несмотря на большой объем публикаций, посвященных исследованию структуры и свойств силуминов, полученных при высоких скоростях затвердевания практически нет работ, в которых анализируется зеренная структура сплава. В то же время механические свойства металлов определяются в частности их зеренной и дислокационной структурой, а также ориентацией зерен и систем скольжения относительно направления приложения напряжения деформации.

В работе представлены результаты исследования методом дифракции отраженных электронов (EBSD) зеренной структуры сплавов АК120ч и около эвтектических силуминов легированных Mg (0,8ат.%), Mn (0,3ат.%), Fe (0,4ат.%), Ni (0,4ат.%) и Cu (0,8ат.%) и механических свойств (микротвердость и коэффициент трения) эвтектических силуминов, полученных методом сверхбыстрой закалки из расплава. Микротвердость, коэффициент трения и зеренная структура исследовалась у стороны фольги, прилегающей к кристаллизатору (А) и у свободно затвердевающей стороны (В).

Результат исследования зеренной структуры, а именно карты и гистограммы распределения фактора Шмидта приведены на рисунке 1. Карты фактора Шмидта используются для определения степени однородности возможной деформации. Карты фактора Шмидта приведены для системы легкого скольжения алюминия: $\{111\} \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ при приложении напряжения параллельно поверхности фольги в направлении растекания расплава (светлые участки соответствуют более высоким значениям фактора). При наличии внешней нагрузки, например, в процессе эксплуатации, деформации начнут развиваться в светлых зернах и постепенно переходить на темные [3]. Как на стороне А так и на стороне В зерна имеют равноосную форму и средний размер 5,2 и 5,4 мкм, соответственно. Однако анализ карт и гистограмм распределения фактора Шмидта показывает большее количество темных зерен с фактором Шмидта в диапазоне от 2.0 до 4.0 у стороны А, что может приводить к большему сопротивлению

деформации и более высоким прочностным свойствам по сравнению со стороной Б.

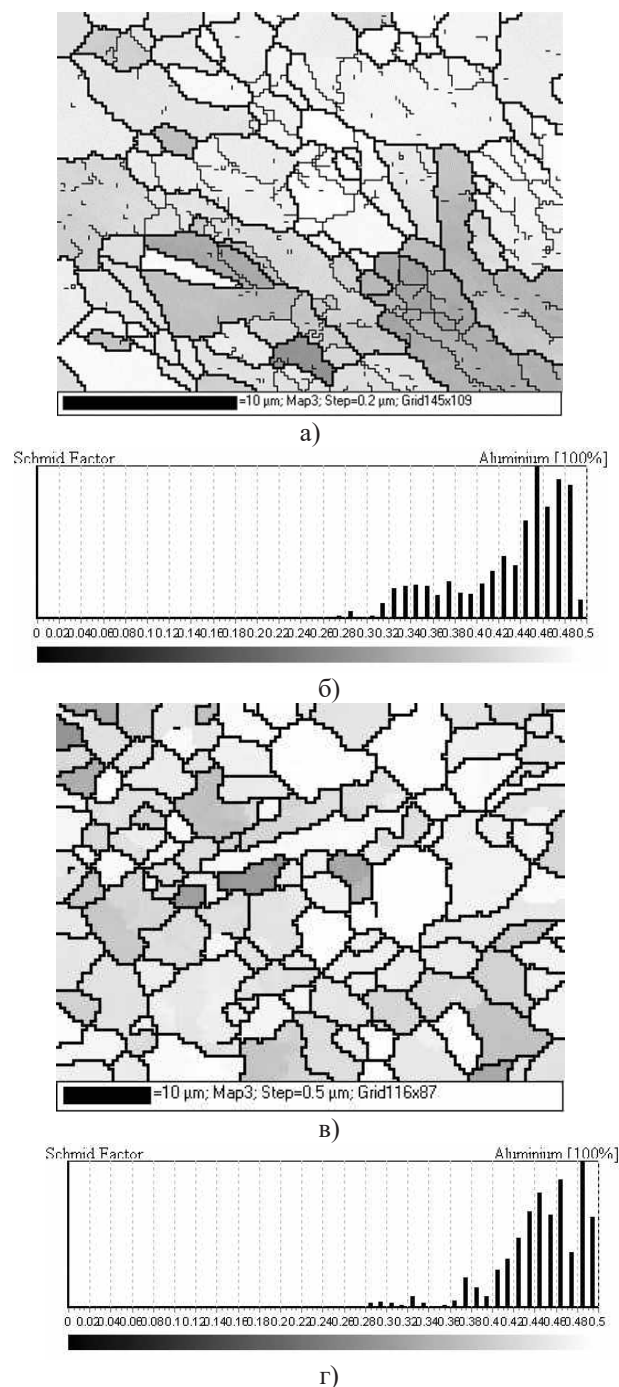
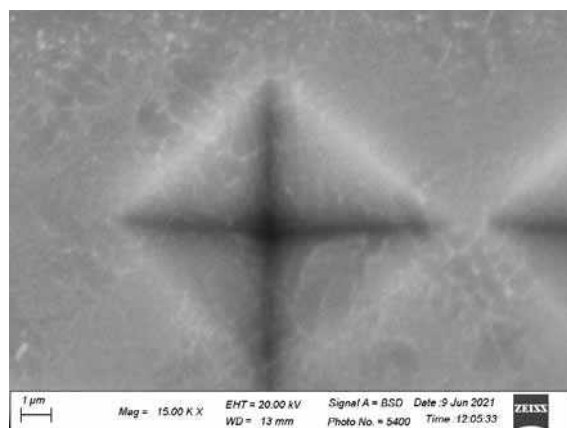


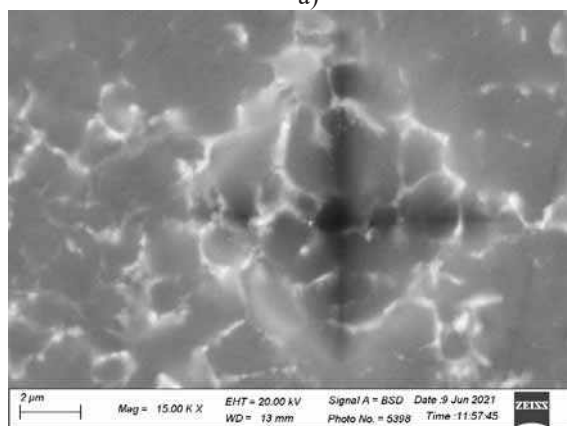
Рис. 1. Карты фактора Шмидта и гистограммы распределения у стороны А (а,б) и стороны В (в,г) быстрозатвердевшей фольги сплава Al-11,8ат.%Si-0,8ат.%Mg-0,3ат.%Mn-0,4ат.%Fe-0,8ат.%Cu.

Исследования механических свойств быстрозатвердевшей фольги сплава Al-11,8ат.%Si-

0,8ат.%Mg-0,3ат.%Mn-0,4ат.%Fe-0,8ат.%Cu, синтезированной при скорости охлаждения расплава 10^5 K/c показали, что при многокомпонентном легировании микротвердость достигает 1,9 ГПа, что в 1,7 раз превышает микротвердость фольги нелегированного сплава АК12оч. Обнаружено, что в слое у стороны фольги, прилегающей к кристаллизатору (А), микротвердость в 1,2 раза выше, чем в слое у свободно затвердевающей стороны (В). Различие микротвердости по толщине фольги обусловлено слоистостью микроструктуры по поперечному сечению фольги [4]. На рисунке 2а приведен вид микроструктуры в области отпечатка индентора Виккерса в слое у стороны А характеризующимся образованием пересыщенного твердого раствора на основе α -Al, наноразмерными включениями кремния и интерметаллических частиц сформировавшихся в результате распада пересыщенного твердого раствора на основе алюминия. В то время как микроструктура у стороны В характеризуется более крупными включениями (рисунок 2б) оказывающими меньший упрочняющий эффект.



а)



б)

Рис. 2. Микроструктура отпечатков на стороне А (а) и на стороне В (б) фольги сплава Al-11,8ат.%Si-0,8ат.%Mg-0,3ат.%Mn-0,4ат.%Fe-0,8ат.%Cu

Коэффициент трения в слое у стороны фольги А на 15-20% выше чем в слое В (рисунок 3). Более низкий коэффициент трения у свободнозатвердевающей стороны связан как с меньшим значением микротвердости так и с повышенной шероховатостью по сравнению со стороной А.

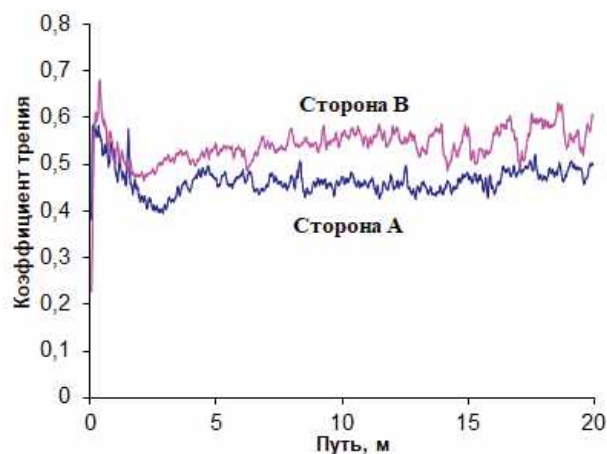


Рис.3. Зависимость коэффициента трения от пути трения сплава Al-11,8ат.%Si-0,8ат.%Mg-0,3ат.%Mn-0,4ат.%Fe-0,8ат.%Cu

Установлено, что изменение концентрации кремния от 10,8 - до 12,3 ат.% в многокомпонентно-легированных силуминах приводит к изменению микротвердости не более чем на 20% (рисунок 4), что обусловлено существенным вкладом в микротвердость большого количества дисперсных интерметаллических соединений.

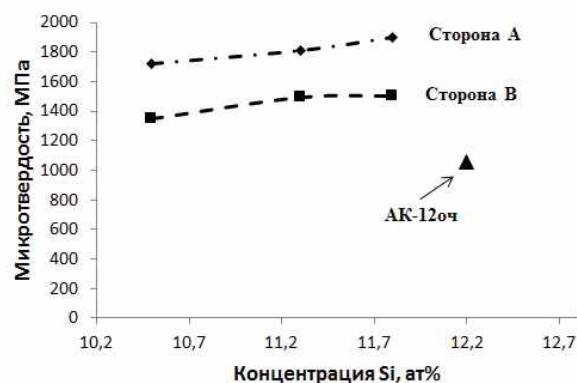


Рис. 4. Микротвердость быстрозатвердевшей фольги около эвтектических силуминов легированных Mg, Mn, Fe, Ni и Cu

Таким образом, установлено, что многокомпонентное легирование приводит к существенному повышению прочностных характеристик эвтектического и около эвтектических быстрозатвердевших силуминов. Обнаруженное превышение механических свойств у стороны А по сравнению со стороной В связано как со слоистостью микроструктуры по толщине, так и с различиями в ориентации зерен.

1. Haizhi Ye. *An Journal of Materials Engineering and Performance*, 2003, 12, 288–297.
2. Hernandez R., Francisco C., Ramirez H., Martin J., Mackay R. *Al-Si Alloys Automotive, Aeronautical, and Aerospace Applications*, 2017, 237.
3. М. А. Боровых, Д. С. Чезганов, О. А. Чикова, А. А. Капустина XVII международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов-молодых ученых: сборник научных трудов, 2016, 137-141.
4. О. Gusakova, V. Shepelevich, D. Alexandrov, I. Starodumov *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020, 8, 885-892.

Снижение энергии электронов РЭМ и сглаживание рельефа микрочастиц, как методы повышения точности измерения их элементного состава

Д.Д. Жеребцов¹, В.А. Стебельков¹, В.Г. Дюков¹

¹ НП «Лаборатория Анализа Микрочастиц», 117218, Москва, ул. Большая Черемушнская, 25

Элементный состав микрочастиц измеряется для решения многих практических задач: оценка экологической ситуации, контроль качества сыпучей продукции, мониторинг ядерной деятельности и т.д. При проведении расследований инцидентов, связанных с незаконным оборотом радиоактивных материалов вещественными доказательствами, доступными для исследования, иногда являются только следы этих материалов в виде микрочастиц [1]. При этом точность определения элементного состава этих микрочастиц зачастую является критичной для последующих следственных действий.

Одним из инструментов изучения микрочастиц является растровый электронный микроскоп (РЭМ), оснащенный рентгеновским микроанализатором (РМА). Комбинация двух методов позволяет изучать и морфологию частицы, и её элементный состав. Однако если область возбуждения характеристического рентгеновского излучения выходит за пределы частицы, то в регистрируемом спектре появляются линии химических элементов подложки. Кроме того, элементы подложки обуславливают дополнительное тормозное излучение, которое также искажает результаты определения элементного состава анализируемой частицы [2]. Современные программы обработки рентгеновских спектров позволяют обеспечить приемлемую, обуславливаемую статистической погрешностью, точность измерения только для частиц с гладкой поверхностью и с размерами, превышающими 10 мкм. Результаты измерения элементного состава частиц неправильной формы и/или имеющих размеры, меньшие 10 мкм, могут характеризоваться погрешностями, не позволяющими сделать необходимые выводы об элементном составе материалов, фрагментами которых они являются.

Целью данной работы является повышение точности измерения элементного состава микрочастиц оксида урана в РЭМ-РМА путём снижения ускоряющего напряжения электронной пушки РЭМ и предварительного выравнивания поверхности частиц ионным пучком.

Номинальные весовые концентрации урана и кислорода в диоксиде урана составляют 88,15% и 11,85% соответственно. Измерения элементного состава объемного образца диоксида урана с полированной поверхностью при ускоряющем напряжении 15 кВ определили значения этих концентраций равными 88,3% и 11,7 % соответственно. При ускоряющем напряжении 6 кВ рентгеновский микроана-

лиз показал значения концентраций, равные 89,0 % и 11,0 % соответственно. Таким образом, снижение ускоряющего напряжения при изучении объемных образцов сохраняет приемлемую точность измерений. Это даёт основания предполагать, что низкие ускоряющие напряжения позволят обеспечить приемлемую точность измерения и при анализе микрочастиц.

Частицы для измерений были получены путём измельчения исходного объемного образца диоксида урана. При использовании ускоряющего напряжения, равного 20 кВ, существенные отклонения химического состава от номинального образца были выявлены для частиц с размерами 6 мкм и меньше. При пониженном ускоряющем напряжении (6 кВ) таких отклонений не наблюдалось для частиц с размерами вплоть до 0,5 мкм.

Шероховатость частицы может изменять наклон и пятно контакта зонда относительно поверхности этой частицы, что существенно влияет на регистрируемые спектры и, соответственно, на результаты анализа. В данной работе для минимизации влияния шероховатости на результаты измерения элементного состава поверхность частиц сглаживалась ионным пучком. Сглаживание производилось путём распыления верхушки частицы (не более половины объёма частицы) пучком ионов галлия под углом 3° к подложке. При этом погрешность измерения элементного состава частиц с размерами 2-5 мкм до сглаживания доходила до 10%, а после сглаживания при тех же условиях измерения она составляла около 2 %. Необходимо также отметить, что в получаемых спектрах не было обнаружено линий галлия, что объясняется распылением частиц под углом, а не перпендикулярно к поверхности подложки.

Таким образом, в работе показано, что при сглаживании поверхности частиц ионным пучком и при снижении ускоряющего напряжения до 6 кВ элементный состав микрочастиц оксида урана с размерами вплоть до 2 мкм может быть измерен с погрешностями, сравнимыми с погрешностями измерения элементного состава объемного образца при ускоряющем напряжении 20–30 кВ.

1. Zhukov, A.V.; Kuchkin, A.V.; Babenko, A.S.; Lomakin, M.V.; Stebelkov, V.A., *Epma Method. J. Synch. Investig.* (2021), 15, 52–58.

2. Dyukov, V.G.; Mityukhlyaev, V.B.; Stebelkov, V.A.; Khoroshilov, V.V., *J. Synch. Investig.* (2015), 9, 917–922.

Микроскопия в исследовании нанопроволок различных типов

Д.Л. Загорский¹, О.М. Жигалина¹, И.М. Долуденко¹, Д.В. Панов¹, Д.Н. Хмеленин¹, Д.А. Бизяев², Д.В. Соколов³

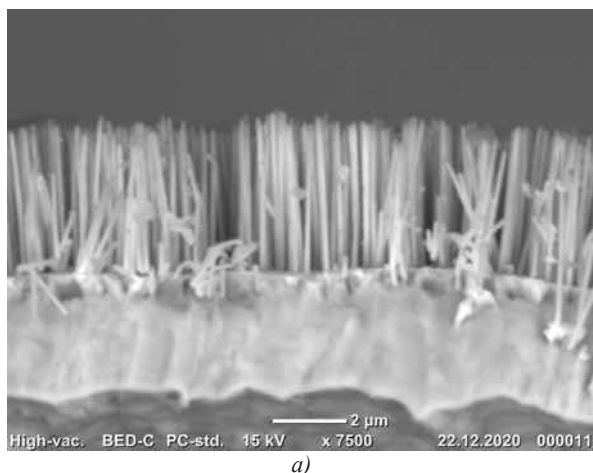
¹ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский проспект, д.59, 119333, Москва, Россия

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ «Казанский научный центр Российской АН», 420029, Казань, Россия

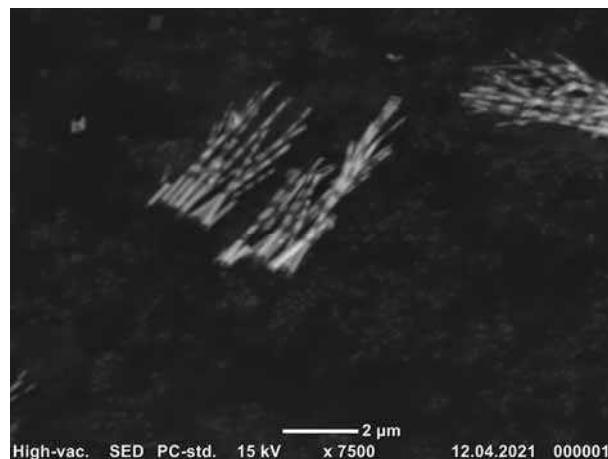
³ Омский научный центр СО РАН, пр. Карла Маркса, 15, 644010, Омск, Россия;

Нанопроволоки (НП) – одномерные наноматериалы, представляющие интерес, как с точки зрения фундаментальной науки, так и в плане практического применения. Большое внимание привлекают НП из магнитных материалов. В настоящей работе приведен обзор результатов, полученных при исследовании НП различных типов. Массивы НП были получены методом матричного синтеза – гальваническим (электрохимическим) заполнением пор в специальной матрице – темплате. В качестве матрицы использовались трековые мембраны (ядерные фильтры) производства ОИЯИ (г.Дубна). Нанопроволоки – реплики поровых каналов этих матриц были получены как из чистых металлов, так и в виде бинарных соединений. Во втором случае были получены два варианта распределения металлов по длине НП: гомогенные – сплавы, и гетерогенные – слоистые.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ JEOL JSM 6000 plus) применялась для изучения, как массива, так и отдельных НП. Определение топографии НП в массиве позволило сделать вывод о несоответствии диаметров НП и ростового канала (за счёт растяжения полимера во время роста), определить длину НП (и, соответственно скорость роста) и разброс длин по массиву НП (этот параметр характеризовал однородность роста). Спектральный анализ показал, что элементный состав НП из сплавов FeCo совпадает с составом электролита и одинаков по всей длине НП. В то же время в НП из сплава FeNi содержание железа значительно выше, чем в электролите (это отличие зависит как от исходного состава, так и от условий роста). Кроме того, состав FeNi НП может изменяться по длине НП при определенных условиях роста. В слоистых НП – для достаточно больших толщин слоёв (30-50 нм) удалось уточнить толщину слоёв и определить характер чередования слоёв из различных металлов и отличие их диаметров. Примеры полученных СЭМ изображений приведены на Рис.1.



а)



б)

Рис. 1. Пример получаемых микрофотографий методом СЭМ для НП из сплавов (а); слоистых НП (б).

Просвечивающая микроскопия (ПЭМ FEI, Osiris) использовалась для определения параметров отдельных НП. Так, при определении толщины слоёв установлено, что при росте с контролем по времени получаемые слои имеют различную толщину в рамках одной НП. Однородные (по длине НП) толщины слоёв удалось получить лишь при переходе к контролю протекшего заряда. В совокупности с этим, разбавление ростового раствора (с поддержанием необходимых рН) позволило получить достаточно тонкие (7-8 нм) слои. Определён элементный состав слоёв – достаточно чистые медные слои и слои магнитного металла с примесью (15-20%) меди. Сделан вывод о характере границ между различными слоями. Также показано, что при определённых условиях может формироваться структура другого типа – «стержень-оболочка». Пример полученных ПЭМ-изображения даны на Рис.2.

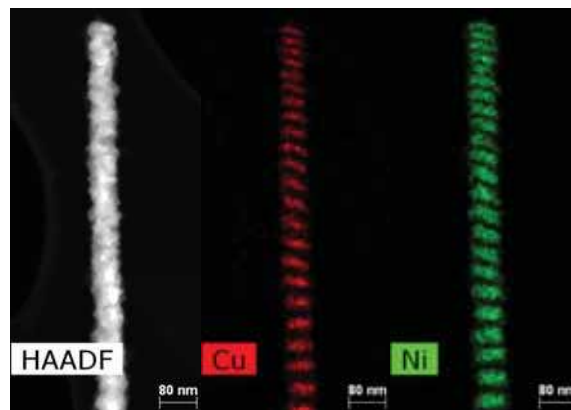


Рис. 2. Пример получаемых микрофотографий методом ПЭМ для гетероструктурных НП, в данном случае для чередования слоев меди и никеля.

Зондовая микроскопия (АСМ) в полуконтактном режиме (тэйпинг) позволила аттестовать исходные ростовые матрицы и отдельные НП. (В последнем случае был разработан метод фиксации НП в горизонтальном положении). Применялись методы Магнитно-силовой микроскопии (МСМ) – для визуализации намагниченности различных частей НП (например, для определения соотношения слоевой и доменной структуры) и Электро-силовой микроскопии (ЭСМ) – для определения работы выхода с различных областей поверхности. Примеры полученных МСМ и ЭСМ – изображений представлены на Рис.3.

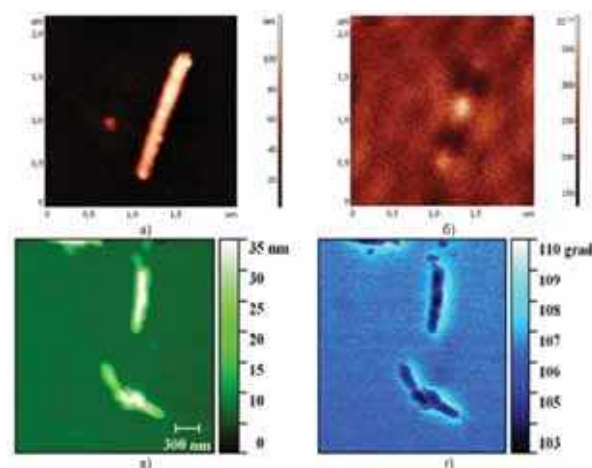


Рис. 3. Для образцов гетероструктурных НП Co/Cu: топография (а) и МСМ- изображение (б). Для НП из Ni: топографическое изображение (в), и ЭСМ-изображения (г)..

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзаданий ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, КФТИ РАН и ОНЦ СО РАН

Зернистая структура тонких эпитаксиальных слоев $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на подложке Si(111)

Ю.С. Зайцева¹, А.С. Приходько¹, Н.И. Боргардт¹, Е. Zallo^{2,3}, R. Calarco^{2,4}

¹ Национальный исследовательский университет «МИЭТ»; 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1

² Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Hausvogteiplatz 5-7, D-10117, Berlin, Germany

³ Walter Schottky Institut, Physik-Department, Technische Universität München, Am Coulombwall 4, 85748 Garching, Germany

⁴ CNR Institute for Microelectronics and Microsystems, Via del Fosso del Cavaliere 100, 00133, Rome, Italy

Среди материалов фазовой памяти на основе системы Ge-Sb-Te (GST) в настоящее время наиболее перспективны эпитаксиальные слои с совершенной кристаллической решеткой. Такие материалы открывают возможность снижения потребляемой мощности устройств памяти, а также создания многоуровневой фазовой памяти [1,2].

Необходимость интегрирования структур GST в кремниевую технологию обуславливает обширные исследования влияния Si подложки на рост таких материалов [2, 3]. В [3] показано, что ориентация подложки Si(111) является оптимальной для формирования эпитаксиальных слоев GST. Считается, что вандерваальсова эпитаксия, характеризующаяся наличием щели Ван-дер-Ваальса на границе раздела Si/GST, позволяет устранить напряжения, возникающие из-за существенного рассогласования параметров решетки кремния и GST. Таким образом, трансляционная симметрия подложки не оказывает существенного влияния на атомный порядок в слое.

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии исследовался эпитаксиальный слой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 13 нм, выращенный на подложке Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sb}$ при температуре 250 °С. Электронно-микроскопические образцы планарного сечения в проекции Si(111) и поперечного сечения в проекции Si(112) приготавливались в электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 650 методом In-Situ Lift-Out и дополнительно утонялись ионами аргона в установке Gatan PIPS.

Исследования проводились при ускоряющем напряжении 200 кВ в просвечивающем электронном микроскопе Titan Themis 200, оснащенный корректором сферической аберрации объективной линзы.

Анализ светлопольных изображений тонкой фольги планарного сечения показал, что слой GST обладает зернистой структурой. На микрофотографии на рис. 1а визуализируется муаровый узор, возникающий в результате последовательного рассеяния падающих электронов на плоскостях $(2\bar{2}0)$ кремния и $(11\bar{2}0)$ материала GST, межплоскостные расстояния которых равны $d_1 = d_{\text{Si}(2\bar{2}0)} = 0,192$ нм и $d_2 = d_{\text{GST}(11\bar{2}0)} = 0,212$ нм соответственно [4]. Различные значения периода муарового узора D_M для разных зерен GST свидетельствуют об их развороте относительно подложки вокруг направления Si[111] на некоторые углы θ , связанные с D_M следующим соотношением:

$$D_M = d_1 d_2 / \sqrt{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos\theta} \quad [5]. \quad (1)$$

Анализ разворота отдельных зерен GST относительно подложки осуществлялся с помощью серии светлопольных микрофотографий путем измерения значений D_M и расчета углов θ . На основе экспериментальных данных, полученных для 250 зерен на общей площади около 2,2 μm^2 , была построена гистограмма распределения площади слоя GST по углам разворота (рис. 1б). Из нее видно, что разориентация зерен варьируется от 0 до 13,5°, причем неразвернутые зерна занимают 26% площади слоя, доля площади зерен, развернутых от 0,2 до 2°, равна 34%, на зерна с разворотом в пределах от 2 до 8° приходится 33% площади, а на угол более 8° развернуты зерна, занимающие около 7% площади. Средний угол разворота зерен, вычисленный на основе данных гистограммы, составил 2,6°.

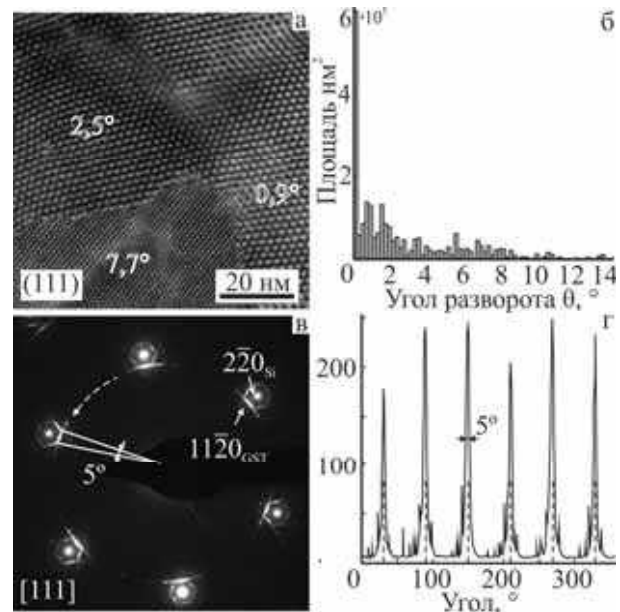


Рис. 1. Светлопольная микрофотография зернистой структуры GST с муаровым узором (а), гистограмма распределения площади сечения зерен по углам разворота (б), дифракционная картина Si/GST в оси зоны [111] (в) и профиль распределения интенсивности вдоль окружности, проходящей через центры отражений от GST (г)

Расположение на дифракционной картине (рис. 1в) рефлексов от кремния и тяжелой от GST подтверждает разворот плоскостей $\text{Si}(2\bar{2}0)$ и $\text{GST}(11\bar{2}0)$ относительно друг друга на небольшой угол. Средняя угловая ширина тяжелой на полувысоте, измеренная с помощью одномерного профиля распределения интенсивности вдоль окружности радиуса $g = 1/d_{\text{GST}(11\bar{2}0)}$, составила 5°, что соответствует среднему развороту в пределах 2,5° и согласуется с

результатами анализа светлопольных изображений. Штриховыми линиями на рис. 1г отмечены положения рефлексов типа $2\bar{2}0$ от кремния, соответствующие $30^\circ + 60^\circ n$.

Полученные данные о зернистой структуре и ориентации зерен в слое GST указывают на ориентирующее влияние трансляционной симметрии подложки и свидетельствуют о преимущественном трехмерном росте. Поскольку зерна, развернутые относительно подложки на углы более $0,2^\circ$, занимают около 75% площади поверхности, снятие напряжения несоответствия решеток Si и GST в основном происходит благодаря развороту зерен. Вместе с тем для зерен, практически неразвернутых относительно подложки, различие в межплоскостных расстояниях $d_{Si(220)}$ и $d_{GST(11\bar{2}0)}$ должно приводить к образованию дислокаций несоответствия.

Для подтверждения этого предположения были приготовлены электронно-микроскопические образцы в ориентации $Si(11\bar{2})$. Из высокоразрешающего изображения на рис. 2а видно, что поверхность подложки является атомарно гладкой и параллельные границы плоскости $Si(111)$ и $GST(0001)$ примыкают друг к другу без видимых искажений вследствие вандерваальсовых связей между атомами подложки и эпитаксиального слоя. Из увеличенного фрагмента на рис. 2б видно, что плоскости $Si(2\bar{2}0)$ и $GST(11\bar{2}0)$ параллельны друг другу. Разворот слоя вокруг направления $Si[111]$ отсутствует, поскольку и подложка, и материал GST находятся в высокосимметричной ориентации относительно падающего электронного пучка. Поэтому из-за различия межплоскостных расстояний $d_{Si(220)}$ и $d_{GST(11\bar{2}0)}$ вблизи границы раздела Si/GST формируются дислокации несоответствия, проиллюстрированные линиями.

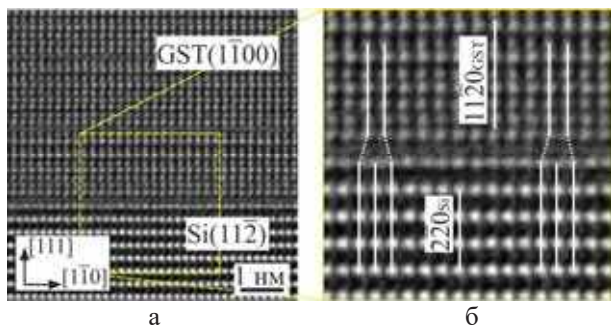


Рис. 2. Изображение участка слоя GST вблизи границы раздела с подложкой в ориентации тонкой фольги $Si(11\bar{2})$ (а) и увеличенный фрагмент, иллюстрирующий дислокации несоответствия на границе раздела Si/GST (б)

Для отчетливой визуализации дислокаций несоответствия и измерения расстояния между ними высокоразрешающие изображения обрабатывались методом геометрической фазы [6]. Он основан на выделении рефлексов на фурье-образе изображения при помощи круговой маски, выполнении обратного преобразования Фурье и анализе фазовой компоненты фильтрованного комплексного изображения. Эта компонента содержит информа-

цию о локальных смещениях атомных плоскостей. Поэтому, используя данные, полученные на основе выделения двух рефлексов с неколлинеарными друг другу дифракционными векторами, можно визуализировать положения дислокаций и оценить двумерное поле деформаций вблизи них.

Фурье-образ от показанного на рис. 2а изображения границы раздела Si/GST представлен на рис. 3а. Кружками на нем показаны пары рефлексов, использовавшиеся для анализа: пара $Si(111)/GST(0009)$, соответствующая плоскостям, параллельным границе раздела, и перпендикулярная ей пара $Si(2\bar{2}0)/GST(11\bar{2}0)$. Затем было построено двумерное распределение компоненты $\varepsilon_{xx} = \partial u_x / \partial x$, где u_x – величина локального смещения атомных плоскостей вдоль оси x , соответствующей направлению $Si[1\bar{1}0]$ (рис. 3б).

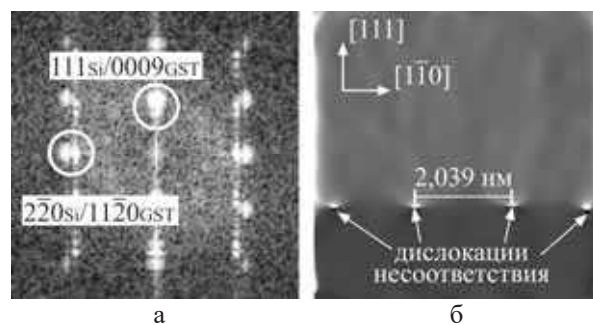


Рис. 3. Фурье-образ от изображения на рис. 2а (а) и результат обработки этого изображения методом геометрической фазы (б)

С помощью метода геометрической фазы удалось визуализировать дислокации несоответствия, показанные стрелками на рис. 3б. Качественно показано, что Si подложка подвержена напряжению сжатия, а слой GST – напряжению растяжения. Периодичность расположения дислокаций равна 2,039 нм, что близко к теоретическому значению, определяемому различиями между межплоскостными расстояниями $Si(220)$ и $GST(11\bar{2}0)$.

Проведенными исследованиями продемонстрировано, что релаксация напряжений, обусловленных различиями параметров решеток кремния и GST, происходит как благодаря развороту зерен GST относительно подложки, так и с образованием дислокаций несоответствия, периодичность расположения которых составляет примерно 2 нм.

1. R.E. Simpson, P. Fons, A.V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbal, T. Yagi. Nat. Nanotechnol., 2011, 6, 501-505.
2. A. Lotnyk, M. Behrens, B. Rauschenbach. Nanoscale Adv., 2019, 1, 3836-3857.
3. J.E. Boschker, R. Calarco. Adv. Phys. X, 2017, 2, 675-694.
4. J. Momand J., J.E. Boschker, R. Wang, Calarco R., B.J. Kooi. CrystEngComm, 2018, 20, 340-347.
5. D.B. Williams, C.B. Carter. Transmission Electron Microscopy. A textbook for materials science (Springer Science+Business Media), N.Y., 2009, 393.
6. M.J. Hytch, J.-L. Putaux, J.-M. Pennison. Nature, 2003, 432, 270-273.

Особенности формирования микроструктуры и текстуры доэвтектического сплава Sn-4,4 мас. % Zn, полученного сверхбыстрым затвердеванием из расплава

Д.А. Зерница¹, В.Г. Шепелевич²

¹ Учреждение образования «Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина», Республика Беларусь, г. Мозырь, улица Студенческая 28

² Белорусский государственный университет, Республика Беларусь, г. Минск, проспект Независимости 4

Сверхбыстрое затвердевание из расплава относится к одному из наиболее перспективных направлений материаловедения в настоящее время. Данный метод получения материалов модифицирует свойства сплавов, и приводит к более однородному распределению элементов, повышению растворимости, устранению микросегрегаций, уменьшению размера зёрен, и т.д. [1]. Значительный интерес представляют сплавы системы олово-цинк, применяемые во многих отраслях промышленности [2]. Так, из-за ограничения использования токсичных элементов, например, свинца, кадмия, в электронике применяются бессвинцовые припои в качестве замены традиционному эвтектическому сплаву Sn-37Pb [3, 4].

В литературе описано много потенциальных сплавов, возможных для замены свинцовым припоем, и среди этих припоев сплавы системы олово-цинк демонстрируют наиболее хорошие характеристики, пригодные для использования их в качестве припоев. Несмотря на повышенный интерес к быстрозатвердевшим сплавам за последние десятилетия, вопрос о влиянии сверхвысоких скоростей охлаждения на формирование зёрновой структуры в сплавах Sn-Zn остаётся открытым [5]. В связи с этим целью работы является исследование зёрновой структуры и определение текстуры доэвтектических сплавов Sn-4,4 мас. % Zn.

Исходные компоненты для приготовления сплавов имели чистоту не менее 99,99 %. Изготовление сплавов проводилось сплавлением в кварцевых ампулах. Затем для получения фольг кусочек сплава массой до 0,2 г расплавлялся и выбрасывался на полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. В результате получались фольги толщиной 30...80 мкм. Скорость охлаждения составляла не менее 10^6 К/с [6]. Микроструктура сплавов исследовалась растровым электронным микроскопом LEO 1455 VP, в который входят приставки для проведения рентгеноспектрального микроанализа и фазового анализа «HKL Channel5». Параметры кристаллической решётки и текстура исследовались дифрактометром ДРОН-3.

Установлено, что дифрактограмма исследуемого сплава содержит чёткие пики, принадлежащие олову, и слабоинтенсивные рефлексы цинка, т.е. структура фольги двухфазная. Сравнивая параметры кристаллической решётки для чистого Sn и сплава Sn-4,4 мас. % Zn после получения, отмечается разница в параметре ячеек $a_{Sn} - a_{Sn-Zn}$, составляющая 0,011 Å.

Отметим, что с выдержкой при комнатной температуре эта разница уменьшается вследствие

сильного переохлаждения Zn при сверхбыстрой кристаллизации и захвате его при кристаллизации олова. Образование при этом пересыщенного твёрдого раствора цинка приводит к уменьшению параметра кристаллической решётки a . Вследствие того, что комнатная температура для олова является высокой, она способствует протеканию активных процессов диффузии, приводящих к возникновению распада пересыщенного твёрдого раствора, и изменением параметра элементарной ячейки, вызывая её увеличение.

Анализируя микроструктуру в поперечном сечении фольги быстрозатвердевшего доэвтектического сплава Sn-4,4 мас. % Zn (рисунок 1), отмечается снижение объёмной доли выделений цинка на 0,6 %, что связано с нахождением некоторой части атомов цинка в твёрдом растворе олова.

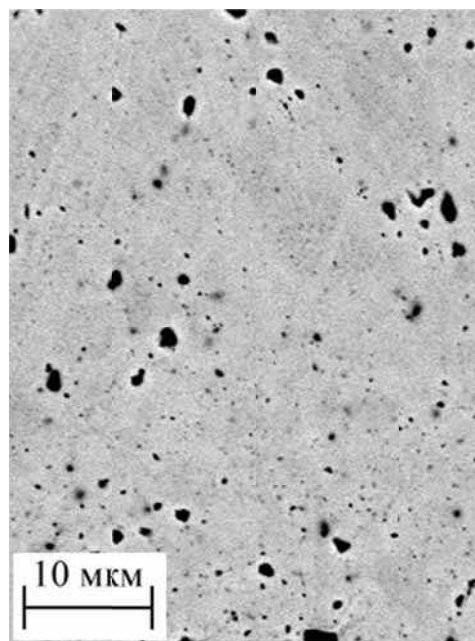


Рис. 1. Изображение микроструктуры в поперечном сечении фольги сплава Sn-4,4 мас. % Zn, полученного сверхбыстрым затвердеванием из расплава

Как показывают стереометрические расчёты, малые значения средней хорды (0,3 мкм) на сечениях цинка и высокие значения числа частиц в единице объёма ($1,7 \text{ мкм}^{-3}$) и удельной поверхности межфазной границы ($0,38 \text{ мкм}^{-1}$) говорят о наличии дисперсных включениях второй фазы в матрице Sn.

Зёрновая структура, представленная в виде карты ориентаций зёрен олова, приведена на рисунке 2. В исследуемом быстрозатвердевшем сплаве

наблюдается микрокристаллическая структура. Формирование такой структуры обуславливается высокой степенью переохлаждения жидкости, достигающей нескольких десятков градусов, и образованием центров кристаллизации, скорость увеличения которых превалирует над их ростом, что приводит к измельчению зёрен. Сравнивая приведённую на рисунке 2, а, б зёрненную структуру двух слоёв фольги, очевидно, что свободная поверхность характеризуется более крупными зёрнами, размер которых превышает зёрна, находящиеся на прилегающей к кристаллизатору поверхности (А). Параметры микроструктуры для поверхностей А и В соответственно таковы: средняя хорда секущих на сечениях олова 3,8 и 5,1 мкм, удельная поверхность высокоугловых границ 0,53 и 0,39 мкм⁻¹, плотность рёбер 1,5 и 0,64 мкм⁻². Различие в размере зёрен обуславливается выделением теплоты при затвердевании слоя расплава вблизи кристаллизатора, которая приводит к уменьшению степени переохлаждения последующих слоёв фольги.

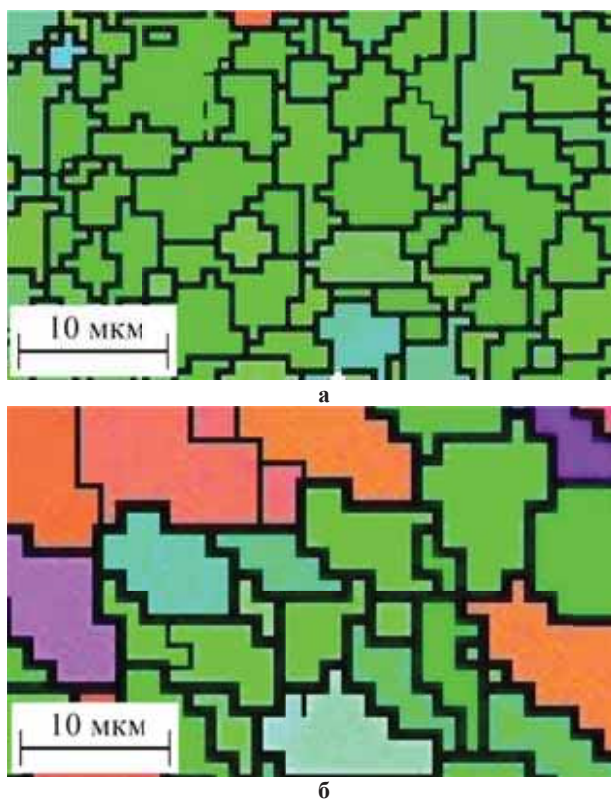


Рис. 2. Микрофотографии зёрненной структуры фольги Sn-4,4 мас. % Zn в слое: а) прилегающем к кристаллизатору (А), б) в слое, контактирующем с атмосферой (В)

Зёрна по отношению друг к другу в олове имеют определённую разориентацию кристаллических решёток. Были проанализированы гистограммы распределения углов разориентации соседних границ зёрен и случайно выбранных границ зёрен для поверхностных слоёв фольги, контактирующих с поверхностью А и с поверхностью В в быстрозатвердевшем доэвтектическом сплаве Sn-4,4 мас. % Zn. Анализируя углы разориентировок зёрен в фольге, было установлено, что как на стороне, прилегающей к кристаллизатору, так и на противоположной стороне наблюдается максимум коррелированных границ зёрен от величины угла в области 56–64°. Связано это с явлением двойникования олова в плоскости (301) вдоль направления $[\bar{1}03]$ под действием напряжений, возникающих при сверхбыстрой закалке, несмотря на то, что в общепринятой теории с уменьшением размера зёрен двойникование подавляется.

По результатам расчётов полюсных плотностей по методу Харриса установлено, что наибольшее значение p_{hkl} в исследуемой фольге приходится на дифракционную линию олова (100). Следовательно, в фольге формируется текстура (100), образование которой связано с тем, что плоскость (100) более плотноупакованная, и способствующая высокому росту зёрен с такой ориентацией.

Таким образом, в доэвтектическом быстрозатвердевшем сплаве Sn-4,4 мас. % Zn, состоящем из двух фаз, образуется микрокристаллическая структура с дисперсными включениями второй фазы в матрице олова. Зёрненная структура для двух поверхностей быстрозатвердевшей фольги имеет различия в размере зёрен, что связано с выделением теплоты при затвердевании слоя расплава вблизи кристаллизатора. Наблюдается текстура (100). По анализу максимумов в распределении соседних границ зёрен выявлены двойники в плоскости (301) вдоль направления $[\bar{1}03]$.

По результатам расчётов полюсных плотностей по методу Харриса установлено, что наибольшее значение p_{hkl} в исследуемой фольге приходится на дифракционную линию олова (100). Следовательно, в фольге формируется текстура (100), образование которой связано с тем, что плоскость (100) более плотноупакованная, и способствующая высокому росту зёрен с такой ориентацией.

1. В.Г. Шепелевич Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы, Минск: БГУ, (2015), 192 с.
2. Зенин В., Рязузов А., Бойко В., Гальцев В., Фоменко Ю. Припой и покрытия для бессвинцовой пайки изделий микроэлектроники. Технологии в электронной промышленности, (2005), 5, 46-51.
3. Y. Jing, G. Sheng, G. Zhao Influence of rapid solidification on microstructure, thermodynamic characteristic and the mechanical properties of solder Cu joints of Sn-9Zn alloy. Materials and Design., (2013), 52, 92-97.
4. M. McCormack, S. Jin, H.S. Chen New Lead-Free, Sn-Zn-In Solder Alloys. Journal of Electronic Materials, (1994), 23, 7, 687-690.
5. M. Şahin The effect of the solidification rate on the physical properties of the Sn-Zn eutectic alloy. Physica B: Physics of Condensed Matter, (2018), 545, 48-54.
6. И.С. Мирошниченко Закалка из жидкого состояния, М.: Металлургия, (1982), 168 с.

Зависимость матричного элемента электронов с характеристическими потерями энергии от направления вылета электрона L -оболочки атома кремния

А.В. Зыков, Н.И. Боргардт, Н.В. Рудич

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1

Один из аналитических методов, применяемый в современной просвечивающей электронной микроскопии для анализа состава образца, базируется на спектроскопии энергетических потерь быстрых электронов. Метод основан на анализе интенсивности электронов, вступивших в различные неупругие взаимодействия с атомами образца.

Для исследования конфигураций рассеивающих атомов в кристалле методом спектроскопии энергетических потерь наибольший интерес представляют электроны, неупругое взаимодействие которых с внутренней оболочкой атома приводит к его ионизации. Величина потери энергии быстрого электрона, которую он отдаёт в этом взаимодействии, – характерная особенность каждого атома [1]. При этом изменение его состояния целиком задаётся матричным элементом перехода атома. В работе на основе численного моделирования представлено исследование угловой зависимости матричного элемента электронов с характеристическими потерями энергии от направления вылета электрона L -оболочки атома кремния.

Волновая функция $\Psi_v(\mathbf{r})$ быстрого электрона с характеристической потерей энергии ΔE_v , возникающей после ионизации им внутренней оболочки i -го атома, ищется путём решения уравнения Шрёдингера для системы кристалл плюс быстрый электрон [2]. В рамках этого подхода предполагается, что возбуждение быстрой частицей внутренней оболочки каждого атома не связано с ее взаимодействием с другими атомами. Вследствие, интенсивность электронов с характеристическими потерями энергии определяется суммированием по всем рассеивающим атомам. Сама волновая функция $\Psi_v(\mathbf{r})$ представляется в виде суперпозиции блоховских волновых пакетов, которые учитывают дифракцию быстрых электронов как до неупругого рассеяния, так и после него.

Выражение для блоховских волновых пакетов содержит $\phi_v^{(j)}$ – амплитуда возбуждения j -й блоховской волны при рассеянии быстрого электрона на i -м центре [2]. Амплитуда $\phi_v^{(j)}$ содержит в себе величину $\tilde{H}_{v,0}(\mathbf{Q})$ – фурье-образ матричного элемента взаимодействия быстрого электрона с рассеивающим атомом, где $(-2\pi) \mathbf{Q} = \mathbf{q}$, $\mathbf{q} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ – вектор рассеяния ($\hbar\mathbf{q}$ – импульс переданный атому при неупругом взаимодействии), $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ – волновые вектора падающего и рассеянного электрона. Остальные необходимые обозначения показаны на рис.1. Именно матричный элемент перехода атома описывает изменение состояния быстрого электрона в результате неупругого взаимодействия, которое приводит к переходу одного атомного электрона внутренней оболочки из связанного состояния (индекс «0») в v -е состояние непрерывного спектра.

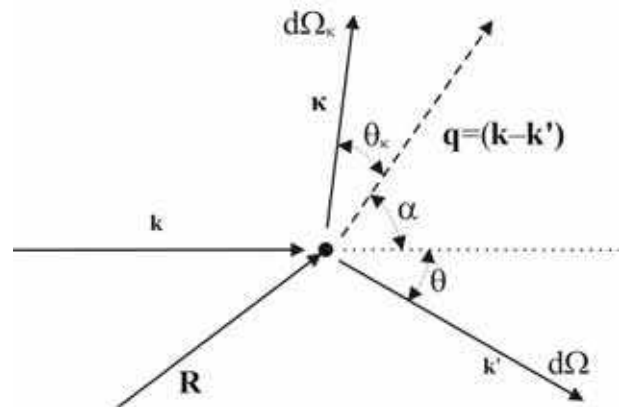


Рис. 1. Геометрия рассеяния быстрого электрона на изолированном атоме. На рис.1 $\mathbf{R}$ – радиус-вектор рассеивающего атома; α – полярный угол, задающий направление отдачи атома; θ – угол рассеяния; $\mathbf{k}$ – волновой вектор выбитого атомного электрона внутренней оболочки, $\theta_k = [0; \pi]$ рад – полярный угол сферической системы координат, определяющий направление $\mathbf{k}$, на рис.1 не показан $\phi_k = [0; 2\pi]$ рад – азимутальный угол – его возможные значения соответствуют вращению $\mathbf{k}$ вокруг $\mathbf{Q}$; $d\Omega$, $d\Omega_k$ – обозначение элементарных телесных углов для рассеянного электрона и выбитого электрона внутренней атомной оболочки.

Вычисление фурье-образа $\tilde{H}_{v,0}(\mathbf{Q})$ может быть выполнено как с использованием волновых функций водородоподобного атома [3], так и волновых функций, полученных на основе численного решения уравнения Шрёдингера для любых состояний атома определенного сорта [4]. Хотя в первом случае может быть получено аналитическое выражение для матричного элемента, оно применимо только для приближенного описания неупругого рассеяния быстрого электрона на s -подоболочках атома: в водородоподобной модели для исходного состояния используется волновая функция $1s$ -состояния. Во втором случае используются точные волновые функции, несмотря на большой объем численных расчетов, позволяет найти матричный элемент при ионизации быстрым электроном любой внутренней оболочки атома. Для вычисления матричного элемента перехода кремния при ионизации его L -оболочки ($2p$ -подоболочки) используются точные волновые функции, полученные при численном решении уравнения Шрёдингера для начального и конечного состояния возбуждаемого электрона изолированного атома кремния.

Для изучения влияния на интенсивность электронов с характеристическими потерями энергии направления вылета атомного электрона выполнена серия расчётов следующего выражения:

$$M_{m_l}^2(\theta, \theta_k = \text{const}) = \int_0^{2\pi} |\tilde{H}_{v,0}(\mathbf{Q}, \mathbf{k})|^2 d\varphi_k,$$

где l – орбитальное квантовое число атомного электрона, m_l – квантовое число проекции орбитального момента импульса,

$$\tilde{H}_{v,0}(\mathbf{Q}, \mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\kappa}{(2\pi)^3}} \frac{4\pi}{q^2} \sqrt{2} F_{l,m_l}(\mathbf{q}, \mathbf{k}),$$

где величина $F_{l,m_l}(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ представляет собой хорошо известный [4] матричный элемент перехода атома из начального в ионизированное состояние. Квадрат модуля матричного элемента $|F_{l,m_l}(\mathbf{q}, \mathbf{k})|^2$ атомных переходов определяет дифференциальное сечение рассеяния [4].

Величина $M_{m_l}^2$ определяет вероятности рассеяния быстрого электрона на угол θ при фиксированном полярном угле θ_k и произвольном азимутальном угле φ_k испущенного электрона внутренней оболочки, который до взаимодействия находился в состоянии с заданным m_l . $M_{m_l}^2$ также можно называть квадрат модуля матричного элемента. Расчёты выполнялись для атома кремния, в котором неупругое взаимодействие приводит к ионизации L -оболочки. Энергия падающего электрона 300 кэВ. Предполагалось, что при выбивании электрона L -оболочки, быстрый электрон теряет энергию 101 эВ. Это соответствует переходу электрона из оболочки L_3 (из состояния $2p_{3/2}$) атома кремния в состояние непрерывного спектра с энергией $E_k = 1$ эВ: поскольку энергия края (ионизации кремния из состояния $2p_{3/2}$) в этом случае 100 эВ.

На рис. 2 показаны изменения $M_{m_l}^2$ от угла рассеяния θ при пяти значениях полярного угла θ_k , которые приведены в условных единицах. Расчёты выполнены для исходного состояния, в котором у атомного электрона $m_l = 0$. На рис. 2 видно, что зависимость квадрата модуля матричного элемента $M_{m_l}^2$ имеет симметричный колоколообразный вид для любого угла вылета θ_k атомного электрона. Однако максимальные значения $M_{m_l}^2$ при разных углах вылета θ_k , и соответствующая вероятность одновременно двух событий – фиксированные значения θ и θ_k – могут отличаться на несколько порядков.

Из рис. 2. также видно, что, во-первых, при монотонном изменении θ_k максимальное значение вероятности (определяется $M_{m_l}^2$) меняется не монотонно. Например, зависимость $M_{m_l}^2$ при $\theta_k = \pi/4$ расположена между зависимостями, рассчитанными для $\theta_k = \pi/2$ и $\theta_k = 3\pi/4$. Во-вторых, вероятность, когда выбитый электрон приобретает во взаимодей-

ствии импульс, противонаправленный, импульсу переданному атому – угол $\theta_k = \pi$, что означает, вектора $\mathbf{q}$ и $\mathbf{k}$ противонаправлены, – на много порядков больше вероятность двигаться выбитому электрону вдоль импульсы, переданного атому (в этом случае $\theta_k = 0$).

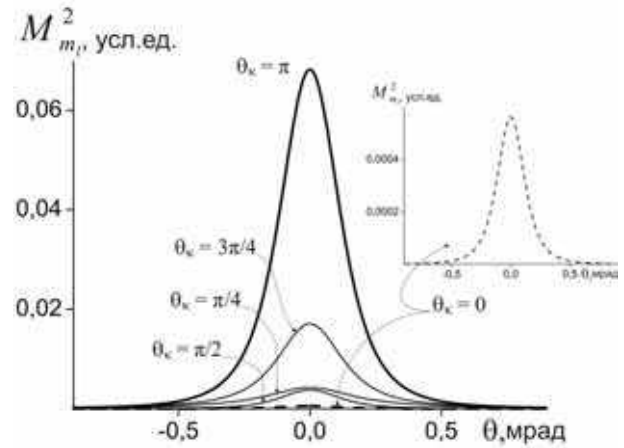


Рис. 2. Изменение $M_{m_l}^2$ от угла рассеяния θ при разных значениях полярного угла вылета θ_k выбитого электрона. На вставке в другом масштабе показана зависимость $M_{m_l}^2$ для $\theta_k = 0$.

В работе с помощью численного моделирования исследовалось влияние на квадрат модуля матричного элемента угла вылета выбитого электрона при неупругом взаимодействии с быстрым электроном, которое приводит к ионизации L -оболочки атома кремния. Для вычисления матричного элемента использовались волновые функции исходного и конечного состояния выбитого электрона атома, найденные численным решением уравнения Шрёдингера. Установлено, что вероятность вылета электрона из атома под разными углами может отличаться на несколько порядков. Проведённые исследования позволяют глубже понять особенности рассеяния быстрых электронов на изолированном атоме при возбуждении его внутренней оболочки, как следствие, влияние этих особенностей на интенсивность электронов с характеристическими потерями при рассеянии на атомных конфигурациях.

1. R.F.Egerton. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. – NY: Plenum Press, 1986. – 416 p.
2. Н.И. Боргардт, С.Ф. Крамар. Изв. РАН. Сер. физическая. 1997. Т. 61, N 10. С. 1877-1884.
3. V.W.Maslen, C.J.Rossouw, Phil. Mag. 1983, A, 47:1. P. 119-130.
4. M.P. Oxley, L.J. Allen. Acta Cryst. 1998, V 57, N 6. P. 3273-3282.

Изменение сферолитовой микроструктуры сегнетоэлектрических тонких пленок цирконата-титаната свинца при вариации технологических параметров осаждения

Е.Ю. Каптелов¹, И.П. Пронин¹, С.В. Сенкевич¹, М.В. Старицын², Н.Ф. Дроздова², М.Л. Федосеев², В.П. Пронин³

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

² НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», 191015 Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49

³ РГПУ им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Наб. реки Мойки, 48

Тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС) находят широкое применение в устройствах микроэлектромеханики, инфракрасной техники, мультиферроиках [1-2]. Для такого рода применений тонкие пленки должны обладать устойчивостью к внешним воздействиям, в частности, к приложению сильных электрических полей. Подобными свойствами обладают так называемые самополяризованные (униполярные) пленки, в которых полярное состояние образуется в процессе их формирования [3-4]. Хорошо известно, что физические свойства пленок в сильной степени определяются как технологией их формирования, так и микроструктурой. В этой связи, в настоящей работе методом ВЧ магнетронного распыления были сформированы самополяризованные тонкие пленки ЦТС при вариации расстояния мишень-подложка и с использованием различных структурных методов исследована их микроструктура, состав и диэлектрические свойства.

Тонкие пленки ЦТС осаждались на платинированные кремниевые подложки при низких температурах. Их толщина составляла 500 нм. Кристаллизация в фазу перовскита проводилась на воздухе в печи при температуре 580 °С. Расстояние мишень-подложка (d) изменялось в диапазоне 30-70 мм. Осаждение пленок проводилось во всех случаях при одной мощности магнетрона. При этом для получения пленок одной толщины изменялось время осаждения – от 1 часа (при $d = 30$ мм) до 3,5 часов (при $d = 70$ мм). Как следствие, температура подложки за счет разогрева плазмой уменьшалась от 161 до 92 °С, соответственно, рис. 1.

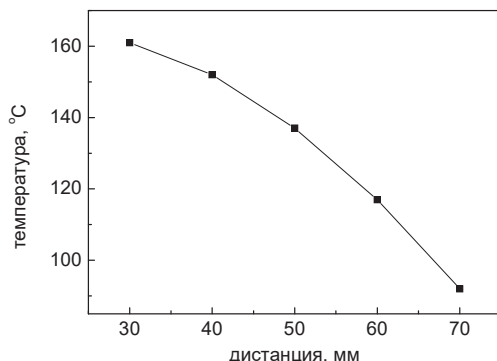


Рис. 1. Изменение температуры подложки при варьировании расстояния мишень-подложка.

Исследовались морфология поверхности пленок, их состав, получена информация о распределении кристаллографических ориентировок фазы перов-

скита по поверхности. Основное внимание в работе было уделено изучению природы лучистой структуры наблюдаемой в пределах сферолитовых островков перовскита, охарактеризована зависимость ее параметров от технологических режимов изготовления пленок ЦТС. Данные получены с применением метода дифракции отраженных электронов (ДОЭ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и других методов, реализованных на базе растровой и просвечивающей электронной микроскопии (Tescan Luga 3). Кристаллическая структура образцов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа (Rigaku Ultima IV). Диэлектрические измерения проводились с использованием измерителя иммитанса Е7-20.

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что кристаллическая структура пленок характеризуется перовскитовой структурой, отличающейся наличием доминантной ростовой текстуры типа $\langle 110 \rangle$ (рис. 2).

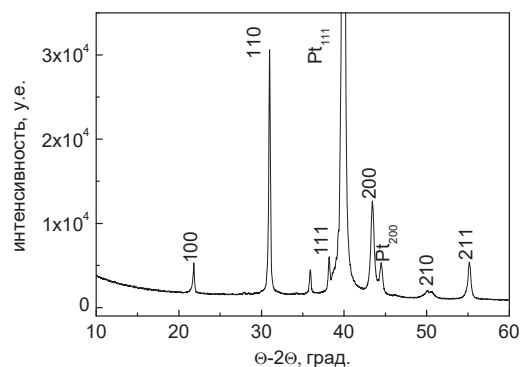


Рис. 2. Рентгенограмма (θ - 2θ) перовскитовой пленки ЦТС, осажденной на расстоянии мишень-подложка 70 мм.

Рисунок 3 отражает сферолитовый характер микроструктуры тонких пленок, состоящий из блоков размером 10-50 мкм лучистого типа. Размер и концентрация лучиков зависела от расстояния мишень-подложка, при котором происходило осаждение пленок. РЭМ-изображения получены в режиме обратно отраженных электронов.

Данные о распределении кристаллографических ориентировок по поверхности пленок ЦТС полученные методом ДОЭ для пленок, осажденных при двух расстояниях мишень-подложка – при 30 и 70 мм, приведены на рис. 4. Цветокodирование – красные, зеленые и синие области блоков, соответствует ростовым ориентациям типа $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, соответственно. Из рисунков 3 и 4 видно, что при изменении « d » сильно изменяется не только размер

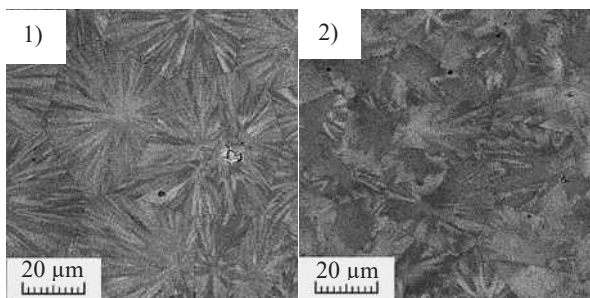


Рис. 3. РЭМ изображения сферолитовой микроструктуры перовскитовых пленок ЦТС, осажденных при расстояниях от мишени до подложки (d): 1) - 30 мм; 2) - 70 мм.

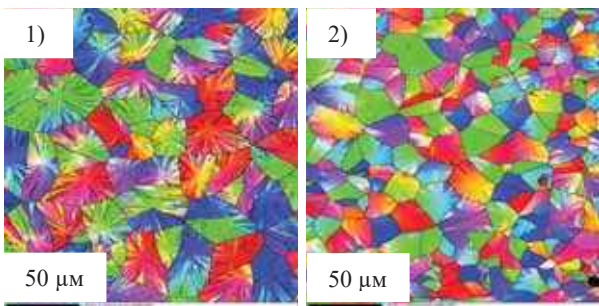


Рис. 4. ДОЭ-карты, построенные относительно нормального направления (Z), для перовскитовых пленок ЦТС, осажденных при расстояниях от мишени до подложки (d): 1) - 30 мм; 2) - 70 мм.

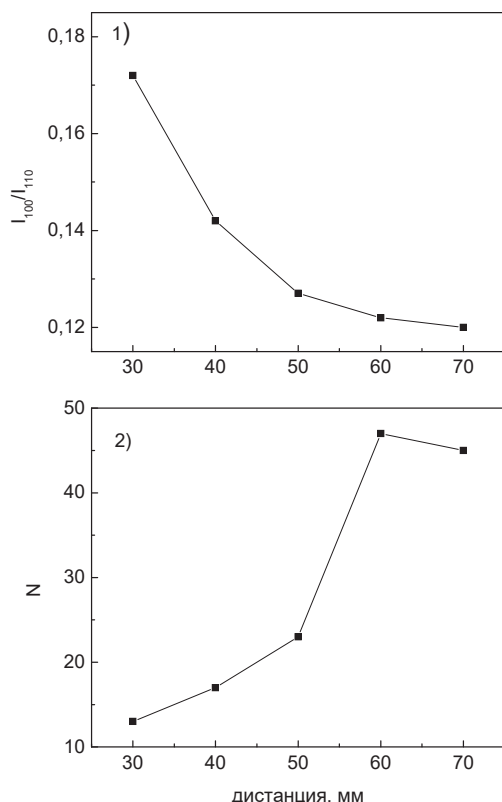


Рис. 5. Изменение соотношения интенсивности рефлексов I_{100}/I_{110} (1) и числа центров зародышеобразования N (количества сферолитовых блоков), приведенное к площади 100×100 мкм (2) в зависимости от расстояния мишень-подложка.

сферолитовых блоков, но также и лучистый характер микроструктуры.

Причины наблюдаемых изменений сферолитовой микроструктуры могут быть связаны с существенным изменением разогрева газовой плазмы подложки в процессе осаждения пленки (рис. 1). Это может приводить к окислению и сегрегации отдельных атомов, входящих в ее состав, появлению механических напряжений внутри кристаллитов при кристаллизации фазы перовскита. Не исключено, что такие механические напряжения могут приводить к образованию лучистой структуры, изменению степени текстурированности пленок (рис. 5.1), и изменению числа центров зародышеобразования перовскитовой фазы (рис. 5.2).

На рисунке 6 приведено изменение величины внутреннего поля в тонких пленках, определенного по сдвигу петель диэлектрического гистерезиса с ростом величины прикладываемого к образцам переменного электрического поля. Величина этого поля характеризует степень униполярного состояния, которое возникает в процессе формирования фазы перовскита в пленках. Видно, что с увеличением расстояния мишень-подложка устойчивость униполярного состояния резко снижается, что коррелирует с предполагаемым уменьшением механических напряжений в тонких пленках ЦТС.

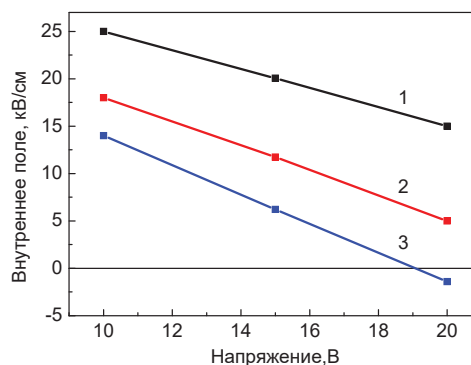


Рис. 6. Экспериментальная зависимость величин внутреннего поля, определенных из петель диэлектрического гистерезиса (частота – 1 кГц) в зависимости от подаваемого переменного напряжения в пленках ЦТС, осажденных при $d = 30$ мм (1), $d = 50$ мм (2) и $d = 70$ мм (3)

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

1. N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, Y.-S. Kang. Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2007, 32, 111-202.
2. P. Muralt. J. Am. Cer. Soc., 2008, 91(5), 1385-1396.
3. В.П. Афанасьев, И.П. Пронин, А.Л. Холкин. ФТТ, 2006, 48, 1143-1146.
4. В.В. Осипов, Д.А. Киселев, Е.Ю. Кантелов, С.В. Сенкевич, И.П.Пронин. ФТТ, 2015, 57, 1748-1754.

Сравнительное исследование морфологии бескислородного графена, полученного в органической и водно-органической средах, методами ПЭМ и динамического светорассеяния

И.В. Клименко¹, Е.А. Трусова², Л.В. Юрина¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Косыгина 4

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, Москва, Ленинский проспект 49

Новые материалы на основе нанотрубок (нанотрубки, фуллерены, графен) благодаря своим выдающимся физико-химическим характеристикам вызывают большой интерес создателей новых органических материалов и электронных устройств для фотовольтаики, катализа, а также биосовместимых композитов для медикобиологических приложений. Например, большее внимание исследователей уделяется разработке способов использования графена в составе сложных супрамолекулярных систем на основе фталоцианинов или хлоринов в качестве фотосенсибилизаторов в таких областях медицины, как фотодинамическая терапия и ранняя диагностика [1,2]. Однако получение именно бескислородного графена, обладающего уникальными электрическими, механическими, оптическими и термическими свойствами, является фундаментальной задачей.

Существуют различные способы получения многослойного и однослойного графена. Среди них, например, так называемый “скотч-метод” (механическое отслоение графеновых слоев с помощью скотча от кристаллического графита), эпитаксиальный способ выращивания графена, преобразование графита в оксид графита с последующим расслоением его в водном растворе на отдельные графеновые листы под действием ультразвука и т.д. При получении бескислородного графена сонохимическим методом, заключающимся в ультразвуковой эксфолиации (отшелушивании) графеновых листов с поверхности графита в органической или водно-органической средах, большое значение имеет стабильность коллоидов. При создании материалов для медико-биологических приложений, связанных с векторной доставкой лекарств, очень важно синтезировать графен с определенными размерами частиц и узким распределением по размерам.

Обычно выход графена не превышает 15% [3], при этом выход, степень окисления и слоистость графена зависят от природы жидкой среды, в которой происходит эксфолиация [4,5]. Жидкая среда играет главную роль в стабилизации дискретных листов графена и предотвращении их агрегации и появления кислород-содержащих функциональных групп.

В представленной работе проведено сравнение морфологии листов графена, полученных сонохимическим методом в N,N-диметилформамиде и его смеси с водой ($C_{\text{ДМФА}} = 4,7$ об.%); полученные суспензии показаны на Рис. 1. Исходный синтетический графит (НПО «УНИХИМТЕК») представлял собой порошок с размером частиц 600-800 мкм и

имел следующий состав: углерод – 99,99 мас.%, сера – <10 ppm, ионы Cl – 10 ppm. Навеску графита 0,5 г смешивали с 40 мл ДМФА или его смесью с водой и обрабатывали в ультразвуковой ванне (SW1H, 200 Вт) в течение 30 мин. при 60°C. Полученную взвесь после 22-х-часовой седиментации декантировали.

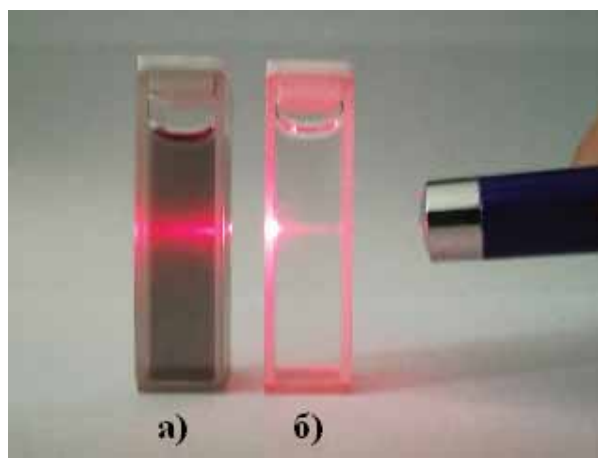


Рис. 1. Приготовленные суспензии графена после 22-х-часовой седиментации в ДМФА (а) и смеси ДМФА-вода (б) и наблюдаемый в них эффект Тиндаля.

Суспензии графена, полученные в ДМФА и его смеси с водой, различались оптической проницаемостью, и в обоих случаях наличие в них твердых частиц подтверждено эффектом Тиндаля (Рис. 1). Концентрация графена составляла $1,30 (\pm 0,04)$ и $1,29 (\pm 0,05)$ мг/мл в ДМФА и в смеси ДМФА-вода соответственно. Оба коллоида обладали долговременной стабильностью, которую они сохраняли на протяжении всего эксперимента (не менее 60 суток) без укрупнения размеров частиц и расслоения. Для характеристики полученного графена использован комплекс инструментальных методов: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), дифракция электронов, динамическое светорассеяние (ДСР).

На Рис. 2 показаны ПЭМ-изображения частиц в суспензии графена в ДМФА и дифракция электронов на них. Суспензия состоит из плоских и изогнутых листов графена с линейными размерами в несколько сотен нанометров (Рис. 2а и 2б). Толщина листов на изгибе составляла 7-9 нм, что соответствует толщине листа 3,5-4,5 нм (Рис. 2в). Муар, хорошо различимый на Рис. 2а, свидетельствует о том, что листы графена состоят из нескольких слоев, смещенных друг относительно друга, что подтверждено дифракцией электронов (Рис. 2в).

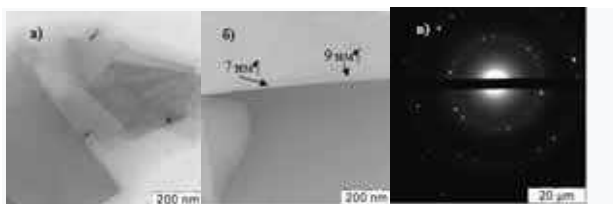


Рис. 2. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, частиц графена (а и б) в ДМФА и дифракция электронов на них (в) (прибор LEO-912 AB OMEGA LEO Carl Zeiss).

Суспензия графена, полученная в смеси ДМФА-вода, состояла в основном из полупрозрачных 3D-частиц, размер которых, по данным ПЭМ, не превышал 300 нм (Рис. 3а). Электронная дифракция (Рис. 3б) также указывает на преобладание в суспензии многослойных частиц графена. На Рис. 3в схематично показана структура многослойных частиц графена (3D), которая соответствует характеристикам на Рис. 3а и 3б.

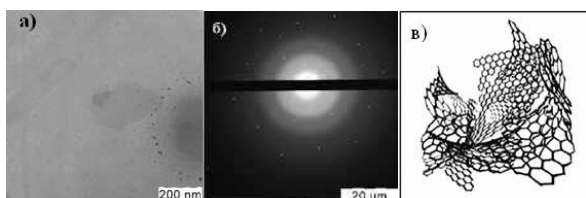


Рис. 3. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ, графена в смеси ДМФА-вода (а) и дифракция электронов (б) (прибор LEO-912 AB OMEGA LEO Carl Zeiss); схематичное изображение многослойной частицы графена (в).

Как известно, многие свойства наноматериалов зависят от дисперсности частиц, из которых они состоят [6,7], поэтому анализ размера частиц является очень важной задачей. Чтобы охарактеризовать суспензии графена в ДМФА и его смеси с водой, а также получить информацию о размерах упорядоченных коллоидных структур и о том, как на эти структуры влияет окружающая среда, мы изучили данные динамического рассеяния света. Этот метод позволяет определить размеры отдельных частиц, распределение по размерам и оценить концентрацию листов графена в суспензиях. Анализ полученных данных показал, что обе суспензии графена являются полидисперсными.

На Рис. 4а показано распределение частиц по размерам в диапазоне от нескольких десятков до 8000 нм для листов графена в ДМФА. На гистограмме наблюдаются две широкие полосы в областях 459 нм (пик 1) и 1855 нм (пик 2). Расчеты с учетом статистики показали, что доля частиц с размерами 220-712 нм составляет 83%, а доля частиц с размерами 1280-2300 нм – 17% соответственно. На Рис. 4б показана гистограмма распределения частиц по размерам в диапазоне до 8000 нм для листов графена в смеси ДМФА-вода. В данном случае наблюдаются три широкие полосы с экстремумами при 475 (пик 1), 918 (пик 2) и 2630 (пик 3) нм. Диапазон размеров частиц, обуславливающих пик 1 (220-712 нм), полностью соответствует одноименному пику

на Рис. 4а, но его доля уменьшилась с 83 до 62% от общего числа дискретных частиц, то есть на 25 отн.%. Укрупненные частицы обуславливают наличие пиков 2 (712-1280 нм) и 3 (1280-5560 нм), вклад которых в общее количество частиц составляет 20 и 18% соответственно.

Интересно, что различия между гистограммами находятся в диапазоне размеров частиц более 700 нм. Очевидно, появление пика 2 на Рис. 4б обусловлено формированием более крупных частиц, образовавшихся при расслоении графита. Это означает, что формирование суспензии листов графена в смеси ДМФА-вода происходит в два этапа. Сначала образуются частицы с размерами 220-712 нм, которые затем частично агломерируются, вызывая появление пика 2 на Рис. 4б. При этом доля крупных частиц с размерами 1280-5560 нм (пик 3) практически не отличается от их доли в суспензии в чистом ДМФА, однако разброс по размерам частиц в смеси ДМФА-вода шире, чем в чистом ДМФА.

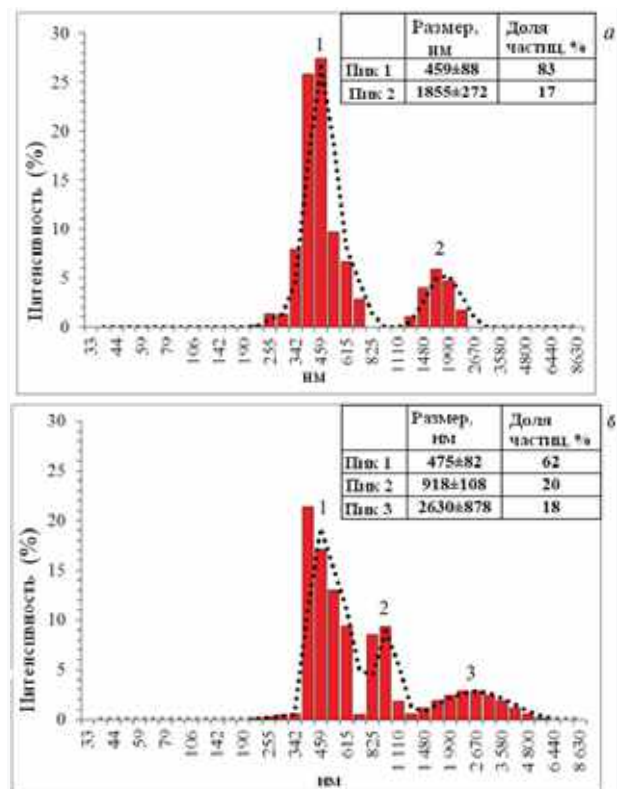


Рис. 4. Распределение частиц по размерам для суспензий графена в ДМФА (а) и смеси ДМФА-вода (б). Средний размер частиц графена и доля каждого вида частиц в суспензиях (таблицы) (прибор DLS Zetasizer Nano-S, Малверн, Великобритания), лазер 603 нм).

Рассмотрим детали формирования суспензий графена при ультразвуковой эксфолиации в ДМФА и его смеси с водой, основные этапы которого показаны на Рис. 5. На первом этапе образуются полупрозрачные листы графена плоской или изогнутой формы, которые отделяются от графита благодаря кулоновскому взаимодействию с молекулами жидкой фазы. Затем самые малые листы объединяются в более крупные частицы с размерами менее 500 нм. В ДМФА распределение по размерам является би-

модальным (разновидности частиц А и В на Рис. 5), а доля листов 2D-графена составляет более 80%. Сравнение полученных данных ДСР показывает, что в смеси ДМФА-вода эксфолиация происходит аналогичным образом. Доли более крупных частиц в обеих суспензиях близки друг к другу (17 и 18%). Однако, согласно данным ДСР (Рис. 4б), в смеси ДМФА-вода ассоциаты частично укрупняются, и в результате наблюдается тримодальное распределение частиц по размерам (разновидности А, С и D).

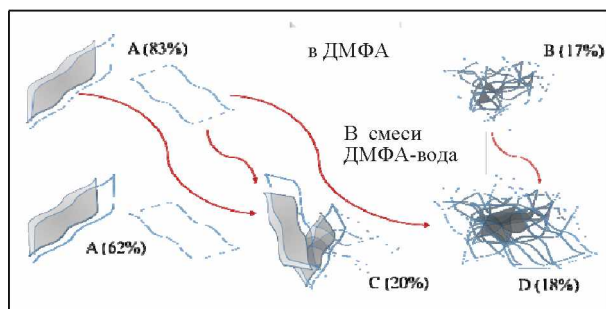


Рис. 5. Схема формирования суспензий графена при ультразвуковом облучении графита в ДМФА и смеси ДМФА-вода.

Таким образом, в представленной работе мы исследовали формирование суспензий графена в ДМФА и его смеси с водой под действием ультразвукового облучения графита и провели сравнение морфологии листов графена в них. Было показано, что оптические свойства суспензий зависят от состава жидкой фазы и, по-видимому, определяются характером взаимодействия листов графена с молекулами ДМФА и воды. Также на оптическую проницаемость коллоидной системы влияет природа образующегося комплекса с участием листов графена. Присутствие воды в коллоиде приводит к преимущественному образованию трехмерных листов графена с большими линейными размерами, чем в чистом ДМФА. Данные ПЭМ и дифракция электро-

нов показывают, что в обоих случаях графен в суспензиях является многослойным. Однако если в чистом ДМФА слоистость ограничивается в основном несколькими слоями, то в присутствии воды образование дисперсной фазы происходит в две стадии, и на второй стадии при частичной ассоциации частицы графена увеличиваются за счет более мелкой фракции, то есть частиц с более высокой поверхностной энергией. Возможно, ассоциация обусловлена тем, что молекулы воды в составе комплекса, удаленные из глобальной системы водородных связей, стремятся восстановить эти связи и, таким образом, способствуют слиянию самых мелких и легких листов графена.

Полученные результаты и их анализ показывают возможность управления процессом ультразвуковой эксфолиации графена в жидких средах с целью получения суспензий графена с контролируемой дисперсностью в зависимости от задач их дальнейшего использования.

1. I. V. Klimenko, A. V. Lobanov, E. A. Trusova, A. N. Shchegolikhin, *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2019, 13, 964-968.
2. G. Cardenas-Jiron, Y. Figueroa, N. Kumar, J. M. Seminario, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 2013-2026.
3. J. Amaro-Gahete, A. Benitez, R. Otero, D. Esquivel, C. Jimenez-Sanchidrián, J. Morales, A. Caballero, F. J. Romero-Salguero, *Nanomaterials*, 2019, 9, 152-167.
4. E. A. Trusova, K. V. Kotsareva, A. N. Kirichenko, S. S. Abramchuk, I. A. Perezhogin, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 2018, article ID 6026437, 11p.
5. E. A. Trusova, A. N. Kirichenko, A. M. Afzal, I. A. Perezhogin, A. A. Kononov, S. S. Abramchuk, A. A. Ashmarin, A. V. Alpatov, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, 29, 431-441.
6. S. Bhattacharjee, *J. Controlled Release*, 2016, 235, 337-351.
7. E. A. Trusova, I. V. Klimenko, A. M. Afzal, A. N. Shchegolikhin, L. V. Jurina, *RSC New J. Chem.*, 2021, DOI: 10.1039/d1nj01015h.

Исследование особенностей формирования материалов низкотемпературного твердения на основе кальций-магний аммонийных фосфатов методами РЭМ и РСМА

А.В. Кнотько, С.А. Хайдарова

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах
119991, Москва, Ленинские горы, вл.1, стр.73

Целью работы является исследование фосфатных материалов (на основе фосфатов Ca, Mg и аммония), твердеющих при низких температурах (на стадии высушивания полученного из водного раствора осадка), включающее изучение микроструктуры и локального элементного состава (соотношения Ca/Mg, (Ca+Mg)/P), уточнение условий синтеза Ca-Mg аммонийных фосфатов (соотношение катионов, соотношение катионов и фосфата, время выдержки осадка под раствором) и выяснение причин затвердевания материала на их основе при высыхании исходя из микроструктуры и фазового состава.

Исследование микроструктуры проводилось методом РЭМ на микроскопе LEO SUPRA 50VP в режиме низкого (40 Па азота) вакуума во вторичных и отраженных электронах при ускоряющем напряжении 21 кВ, а исследование локального элементного состава – методом РСМА с энергетической дисперсией с использованием спектрометра X/MAX (Oxford Inst.), установленного на упомянутом микроскопе.

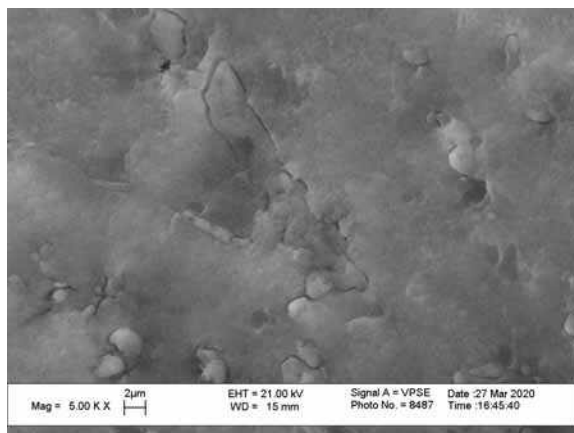
Образцы готовились сливанием 1М растворов $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{Ca,Mg})(\text{NO}_3)_2$ в присутствии в растворе избытка NH_3 для создания слабощелочной среды после чего полученные осадки высушивались в течение различного времени (через 3 часа, 1 день, 3 суток и через еще несколько суток) на воздухе и исследовались методами РФА, РЭМ и РСМА.

При высушивании образцы осадков твердели до различной (по органолептическим данным) прочности, причем прочность образцов, полученных при избытке гидрофосфата аммония (объемы 1М растворов $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{Ca,Mg})(\text{NO}_3)_2$ 20 и 20 мл) оказалась выше. Как показал рентгенофазовый анализ полученных осадков, после выдерживания в течении различного времени под раствором и высушивания, основными образующими их фазами являются апатит (слабозакристаллизованный, с широкими дифракционными пиками) и струвит. При в зависимости от времени старения осадка под раствором меняется соотношение интенсивностей дифракционных пиков фаз апатита и струвита. При изменении соотношения смешиваемых количеств нитратов Ca и Mg и гидрофосфата аммония основными присутствующими в осадке фазами остаются апатит и струвит, но их соотношение также изменяются, причем несколько различным образом. Наблюдаемые изменения очевидным образом свидетельствуют о протекании при старении осадков под раствором процессов роста и/или растворения частиц апатита и струвита, сформировавшихся в сильно неравновесных условиях при смешении растворов.

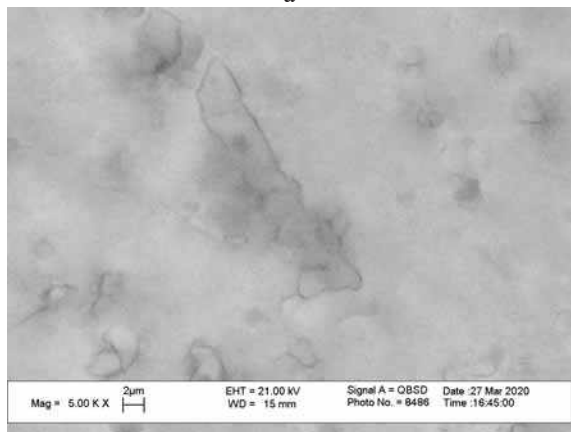
Поскольку и апатит, и струвит могут образовывать твердые растворы, включающие в себя ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , можно ожидать, что рекристаллизация апатита с участием раствора будет приводить к изменению элементного состава осадков. Для выяснения наличия такого изменения был проведен рентгено-спектральный микроанализ тщательно перетертых образцов высохших осадков с усреднением по относительно большому (сотни мкм) участкам. Данное исследование показало, что при выдерживании осадков под раствором наблюдается рост соотношения $(\text{Ca+Mg})/\text{P}$ в течении первых часов с довольно слабым изменением этой величины после 24 ч. такой выдержки. При этом указанное соотношение остается меньшим, чем характерное для стехиометрического апатита (1,6667), что может быть связано как с присутствием в образцах струвита, для которого при стехиометрическом составе это соотношение равно 1, так и с частичным замещением в апатите PO_4^{3-} на HPO_4^{2-} . Сопоставляя представленные данные по элементному составу и соотношению интенсивностей дифракционных пиков струвита и апатита, можно предположить что содержание струвита вносит определяющий вклад в соотношение $(\text{Ca+Mg})/\text{P}$ только для образца, осажденного с использованием раствора $0,5\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2 + 0,5\text{M Mg}(\text{NO}_3)_2$. Соотношение Ca/Mg при старении в маточном растворе значительно меняется для случая смешения объемов растворов нитратов и гидрофосфата 20 и 20 мл, и меньше для случая 30 и 20 мл. При этом наблюдается увеличение содержания Ca в осадке, связанное с меньшей растворимостью апатита.

Для изучения микроструктуры полученных осадков с сравнения ее с данными рентгеновской дифракции было проведено РЭМ исследование образцов, которое показало, что образцы, полученные при избытке фосфата характеризуются заметно более плотной (менее пористой) микроструктурой по сравнению с образцами, полученными при сливании 30 мл раствора нитратов и 20 мл раствора гидрофосфата. При этом можно отметить наличие в образцах относительно крупных (несколько мкм) частиц, находящихся в мелкодисперсной (состоящей из наноразмерных частиц) матрице. Исходя из анализа рентгенодифракционных данных, можно предположить, что более крупные частицы относятся к струвиту, а более мелкие – к апатиту. Однако при сопоставлении микрофотографий одного и того же участка, полученных в отраженных (с химическим контрастом) и вторичных (показывающих главным образом рельеф поверхности образца) электронах, подтверждение данного предположения можно

найти только для образца, полученного в условиях избытка фосфата, для которого наблюдается заметно более темная окраска крупных частиц на изображениях во отраженных электронах, что отвечает меньшему среднему атомному номеру в струвите по сравнению с апатитом (рис.1).



a



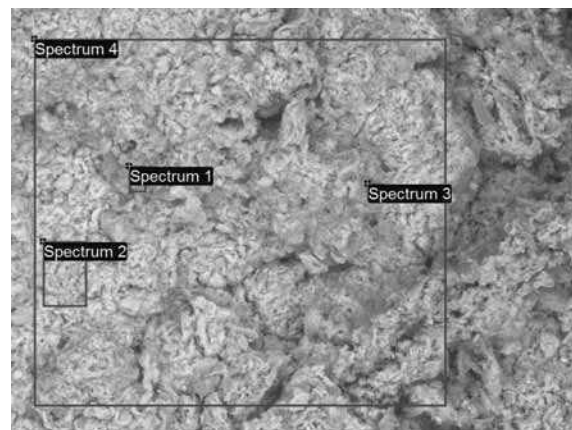
б

Рис. 1. РЭМ изображения во вторичных (а) и отраженных (б) электронах, образцов, полученных сливанием 20 мл 1М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 20 мл раствора содержащего 0,85М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 0,15М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ со старением 24 ч.

Анализ элементного состава частиц и включающей их матрицы также показывает, что хотя крупные частицы в образце, полученном сливанием растворов в соотношении 30:20 и обогащены магнием в сравнении с матрицей, но содержание Са в них превышает содержание Mg ($\text{Ca}/\text{Mg} = 3$ (частица, область 1, рис.2), $\text{Ca}/\text{Mg} = 11,5$ (матрица, область 2), тогда как для образца, полученного сливанием растворов в соотношении 20:20, наблюдается $\text{Ca}/\text{Mg} = 1$ (частица, область 1, $\text{Ca}/\text{Mg} = 11$ (матрица, область 2, рис.2).

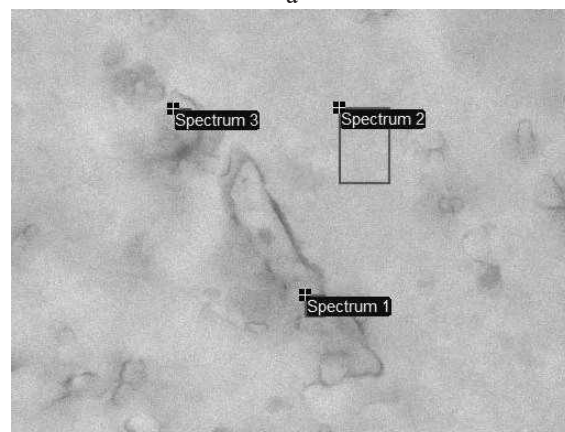
Измеренные составы относительно крупных частиц и матрицы показывают заметное обогащение кальцием (в сравнении с соотношением в растворе $\text{Ca}/\text{Mg} = 5,67$) как упомянутых частиц (которые могут быть отнесены к струвиту по данным РФА, так и апатитовой матрицы, и усредненного состава по всему образцу (табл. 1,2). Это может быть объяснено тем, что при сливании растворов сначала выпадает значительно менее растворимый апатит, обога-

щенный магнием, частицы струвита же формировались позднее и в условиях меньшего пересыщения.



Spectrum	N	O	Mg	P	Ca
1	8.36	67.54	3.49	11.04	9.57
2	10.80	58.17	1.15	13.33	16.55
3	9.15	64.21	1.63	11.90	13.10
4	8.00	66.22	1.62	11.56	12.60
5	7.03	70.46	1.03	10.54	10.94

a



Spectrum	N	O	Mg	P	Ca
1	11.33	64.38	6.36	11.34	6.59
2	11.48	65.21	1.08	10.26	11.97
3	10.09	69.07	4.83	9.21	6.79

б

Рис. 2. РЭМ изображения во вторичных (а) и отраженных (б) электронах, образцов, полученных сливанием 20 мл 1М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 20 мл раствора содержащего 0,85М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 0,15М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ со старением 24 ч.

В то же время анализ изменения pH водной среды при длительном (несколько месяцев) контакте с полученными материалами показал подвышение в ряде образцов в начале контакта с водой до значений pH 8-9 с последующим снижением до 6-7. Это позволяет предположить формирование части струвита на стадии высушивания осадка, с чем, вероятно, и связано его твердение.

Формирование высококоэрцитивных микропроводов PrDyFeCoB

О.В. Коплак¹, И.И. Ходос², А.Е. Белянин¹, Н.Н. Дремова¹, Р.Б. Моргунов¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия,

²Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия,

Сплавы RE-TM-B (RE - редкоземельные металлы, TM-переходные металлы, В- бор), и микропровода на их основе, обладают уникальными свойствами, обеспечивающими их практическое применение [1-3]. Применения сплавов RE-TM-B в макроскопических устройствах (генераторах, электродвигателях, томографах, микропинцетах и др.) связаны с наличием тетрагональной фазы $(\text{PrDy})_2(\text{FeCoB})_{14}\text{B}_1$ (фаза 2-14-1) и искусством ее направленного формирования таким образом, чтобы ее зерна были ориентированы в заданном направлении и изолированы друг от друга немагнитной межзеренной оболочкой, сдерживающей смещение доменных стенок. Магнитомягкие ферромагнитные фазы $(\text{PrDy})_1(\text{FeCoB})_2$ (фаза 1-2) и $(\text{PrDy})_1(\text{FeCoB})_4\text{B}_4$ (фаза 1-4-4), которые так же формируются при кристаллизации не приводят к увеличению коэрцитивной силы при комнатной температуре и от них стараются избавиться, подбирая условия кристаллизации. Высокая коэрцитивная сила и остаточная намагниченность микропроводов необходимы для эффективного использования их в качестве магнитных манипуляторов [4]. Высокая магнитострикция таких микропроводов (на порядок больше чем в переходных металлах) обещает значительный рост магнито-импедансного эффекта и соответствующей чувствительности вышеупомянутых сенсоров, основанных на магнитострикции.

В нашей работе были созданы аморфные микропровода, которые после отжига демонстрировали широкую петлю магнитного гистерезиса с коэрцитивной силой $H_c = 10$ кОе. Исследование фазового и химического состава микропроводов до и после отжига проведены методами энергодисперсионного микроанализа, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Микропровода имели форму полуцилиндра с диаметром $\approx 50 \mu\text{m}$ (рис. 1 а). Гладкая поверхность исходных микропроводов после отжига характеризовалась появлением неоднородностей (рис. 1 б). Из исходных и отожженных микропроводов были вырезаны ламели (рис. 1 с), которые, как и электронограммы (рис. 1 е), подтвердили наличие однородной аморфной фазы в исходных микропроводах. После отжига формировалась зернистая структура (поликристаллическая) с зернами от 60 до 430 нм. В отожженном образце присутствуют фазы с большими межплоскостными расстояниями ($d > 0.8$ нм). Кристаллиты сильно ограничивают движение доменных стенок, что приводит к увеличению коэрцитивной силы, что видно из сравнения петель гистерезиса (рис. 1g-h). В этих условиях коэрцитивная сила определяется перемагничиванием отдельных кристаллитов фазы 2-14-1 и высоким значением магнито-кристаллической анизотропии в них. Образование при кристаллизации магнито-жесткой фазы

$(\text{PrDy})_2(\text{FeCoB})_{14}\text{B}_1$ подтверждено дифференциальной сканирующей калориметрией.

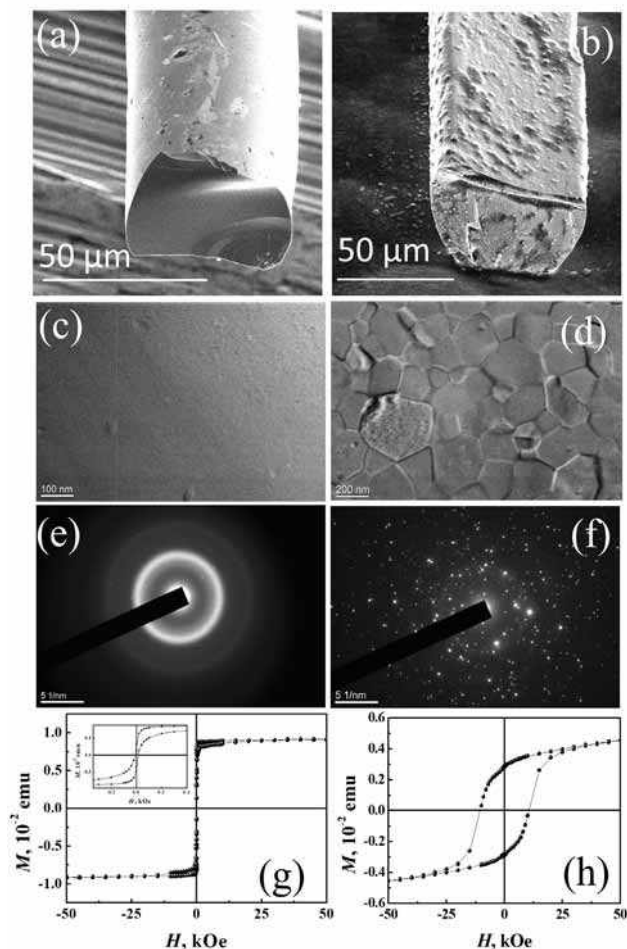


Рис. 1. СЭМ-изображения микропроводов: до отжига (а) и после отжига в течении 2 ч в вакуумной камере при 900 °С (б), а также соответствующие им микрофотографии до отжига (с) и после (д). Электронограммы, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии для аморфного (е) и кристаллического (ф) микропровода. Петли гистерезиса магнитного момента для исходного микропровода (g) и отожженного микропровода (h).

Работа выполнена в соответствии с программой Института проблем химической физики РАН АААА-А19-119092390079-8, Российского фонда фундаментальных исследований (20-32-70025) и гранта Президента РФ 2644.2020.2.

1. В.П.Пискорский, Д.В.Королев, Р.А.Валеев, Р.Б.Моргунов, Е.И.Куницына «Физика и инженерия постоянных магнитов» М.: ВИАМ, 2018. – 392 с.
2. R.B.Morgunov, O.V.Koplak, V.P.Piskorskii, D.V.Korolev, R.A.Valeev, A.D.Talantsev, JMMM, (2020), 497, 166004.
3. O.V.Koplak, R.B. Morgunov. Materials Science and Engineering: B, (2021), 263, 114845.
4. R Morgunov, O Koplak. Materials Letters, (2020) 273, 127954.

Разработка методики оценки радиационной стойкости стекол при облучении электронами средних энергий

В.А. Кравец¹, Е.В. Дементьева¹, М.В. Заморянская¹

¹ ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

vladislav2033@yandex.ru

Актуальность проблемы долговременной иммобилизации и хранения ядерных отходов не вызывает сомнений. Благодаря простоте получения и относительно большой растворимости различных элементов, стекла широко исследуются в качестве перспективного материала для отверждения высокорadioактивных ядерных отходов. Боросиликатные стекла, рассматриваются в этом качестве уже несколько десятилетий. На данном этапе существуют промышленные технологии остекловывания ядерных высокорadioактивных отходов во Франции, Англии, России, Японии, США.

На сегодняшний день радиационная стойкость стекол оценивается по ряду изменений, наблюдающихся в материале под воздействием высокоэнергетического облучения: появление центров окраски и изменение оптического пропускания, повышение выщелачивания, понижение плотности, увеличение поверхности стекла за счет трещинообразования при длительном хранении и в процессе выщелачивания, изменение электропроводности, теплопроводности и т.д. Однако данные исследования лишь опосредованно отражают радиационную устойчивость стекол.

Данная работа была направлена на разработку методики оценки радиационной стойкости стекол при облучении электронами средних энергий. Были исследованы стекла R7/T7, предназначенные для иммобилизации радиоактивных отходов, а также висмутовые стекла, активированные европием.

Ионы трехвалентных редкоземельных элементов по своему ионному радиусу и химическим свойствам близки к трехвалентным актинидам. Поэтому, ионы Eu используются в качестве химического имитатора высокорadioактивных изотопов Am. Добавление в стекло Eu в различных концентрациях позволило оценить влияние дефектов, возникающих при легировании материала ионами большего радиуса на радиационную стойкость составов стекла. Стоит отметить, что Eu^{3+} является люминесцентным центром, спектры которого чувствительны к структурным изменениям легированного стекла, что позволяет фиксировать изменения в стеклах при их интенсивном облучении электронным пучком. Люминесценция трехвалентных ионов Eu в оксидных материалах хорошо изучена, что упрощает интерпретацию полученных результатов.

Исследование изменений элементного состава образцов осуществлялось методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Исследования люминесцентных свойств образцов проводились методом локальной катодolumинесценции (КЛ). В ходе построения методики проводилось моделирование нагрева объекта электронным пучком.

При облучении электронным пучком средних энергий в стеклах происходят динамические процессы, которые могут приводить как к обратимым, так и к необратимым изменениям. В рамках данной работы основное внимание будет уделено изучению необратимых изменений. К таким процессам относятся, в первую очередь, формирование дефектов, фазовые превращения, декомпозиция и т.д. Данные процессы происходят в результате как локального нагрева образца под действием облучения, так и радиационного воздействия электронов.

Было показано, что при облучении стекол электронным пучком с определенной плотностью мощности начинается процесс декомпозиции стекол, сопровождающийся изменениями рельефа, состава и люминесцентных свойств материала. Было установлено, что при увеличении энергии электронов требуется меньшая плотность облучения для начала процесса декомпозиции. Были экспериментально определены пороговые значения плотности тока при которых наблюдалась декомпозиция стекол при облучении электронным пучком с различной энергией. В связи с тем, что плотность тока определяет температуру нагрева облучаемого микрообъема, это позволило оценить вклад радиационно стимулированных процессов, приводящих к декомпозиции. На основании этих исследований была предложена эмпирическая методика оценки радиационной стойкости стекол. Предложенная методика позволяет сравнивать радиационную стойкость объектов и определять вклад радиационно-стимулированных процессов в декомпозицию стекол.

Висмутовые стекла показали большую устойчивость к облучению электронным пучком средних энергий, чем стекло R7/T7, предназначенное для иммобилизации радиоактивных отходов.

Такие исследования позволили не только получить новые данные о радиационной стойкости стекол, но и подробно изучить процесс декомпозиции данных стекол при облучении электронным пучком различных энергий.

Ограничения для низковольтного РЭМ и использование альтернативных методов измерения размеров в нанометрологии

Ю.В. Ларионов

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН (ИОФ РАН) им. А.М. Прохорова, Москва, 119991, Вавилова 38

Низковольтный (НВ) РЭМ широко и с успехом используется для измерений ширины элементов топологии (ЭТ) наносхем с размерами от десятка нанометров. Как правило, для однократных измерений с целью оценки степени соответствия размеров условным технологическим нормам без оценки действительных значений.

Существуют сомнения в возможности такого же его успешного использования в нанометрологии, где проводятся многократные измерения одного и того же участка образцового (метрологического) ЭТ для определения действительного значения размера. В результате многократных измерений оценивается также погрешность (или неопределенность) измерения размера и с ее учетом определяется соответствие измеренных значений -аттестованному значению образцового ЭТ.

Но даже для образцового ЭТ измеренные значения ширины варьируются в его разных участках. Их учет приводит к дополнительной неопределенности результата для аттестованного участка ЭТ в субнанометровом диапазоне. Аттестованное значение размера должно сохраняться в течение всего меж- аттестационного интервала времени. При размерах наносхем порядка нанометра неопределенность значения размера образцового ЭТ должна быть меньше нанометра, т.е. в несколько межатомных расстояний.

Размер ЭТ определяется как расстояние между границами участка ЭТ. Неопределенность размера возникает не только в результате измерения расстояния между границами, но и при выборе положения границ ЭТ, а также из-за их нестабильности, что особенно сложно обеспечить в субнанодиапазоне. Если расстояние относительно точно может быть измерено с помощью интерферометра, то непросто выбрать нанообъект, имеющий (и сохраняющий) положение своих границ с неопределенностью в субнанометровом диапазоне.

Наиболее перспективны для этого ЭТ, созданные с помощью анизотропного травления (АТ) кремния, имеющие условно атомно- гладкие поверхности [1]. В настоящее время имеются два типа метрологических ЭТ на кремниевых пластинах, созданных с помощью АТ. Один тип реализован в мере ширины и периода МШПС -2К (Россия), другой тип- в стандартном образце SCCDRM (NIST США [1]) а недавно, и в мере IVPS -100 (PTB Германия) [1]. Сечение ЭТ первого типа – потенциально идеальная трапеция, второго типа - потенциально идеальный прямоугольник. Но реально форма профиля и ровность поверхностей участков АТ -мер (созданных с помощью АТ) отличны от идеальных в субнанометровом (и даже в

нанометровом) диапазоне размеров [1]. Причина отличий – дефекты самой поверхности и дефекты в объеме приповерхностной зоны, которые обнажаются в результате АТ или формируются в ходе ее проведения, что особенно заметно вблизи углов профиля. Наиболее заметный формируемый дефект – закругления профиля на этих углах [1].

Одним из источников формируемых дефектов являются, вероятно, механические напряжения около этих углов, причем их влияние увеличивается при уменьшении ширины ЭТ [1]. При этом, именно угловые точки профиля ЭТ способны задавать границы измеряемых участков и поэтому неопределенность их положение может быть основным компонентом неопределенности размеров участков. Но именно такой подход к выбору границ выбран для меры МШПС-2К [1].

В АТ -структурах с прямоугольным профилем границы ЭТ определены не отдельными точками, а параллельно расположенными прямыми линиями в сечении ЭТ. Расстояние между ними измеряется по усредненному расстоянию между набором соответствующих по глубине точек на боковых стенках (БС), расположенными вдали от углов профиля ЭТ [2].

Координаты выбранных границ должны быть зафиксированы с предельно достижимой малой неопределенностью. Наиболее просто и удобно этого можно достичь по изображению ЭТ, полученного с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) (в наноэлектронике - с помощью низковольтного РЭМ – (НВРЭМ). Минимальный диаметр электронного пучка в НВРЭМ составляет несколько нм, но обычно– порядка нм и более. Основной вклад в изображение ЭТ и в профиль видеосигнала (ВС) в НВРЭМ вносят медленные вторичные электроны (МВЭ), рождаемые только падающими электронами (в отличие от высоковольтного РЭМ, где МВЭ рождаются еще и отраженными электронами). МВЭ выходят из глубины 20-30 нм (а не только из самого верхнего атомного слоя поверхности, определяющего его субнанометровые детали) [3] Это уширяет эмитированный пучок МВЭ, формирующий изображение, и размывает резкие границы участков поверхности (в частности, при выходе одновременно из ВО и БС).

Однако, положение границ можно определить с помощью косвенных измерений, используя модель построения изображения (и ВС) в НВРЭМ. Сравнивая модельный профиль ВС с реальным, многократно подбирая параметры профиля, возможно поэтапно решить обратную задачу поиска границ. Но при этом возникают методические погрешности, связанные с несовершенством модели

формирования ВС, методики измерений, а также с обычным отличием реального профиля ЭТ от модельного, особенно заметном в субнанометровом диапазоне [4].

При измерениях на НВРЭМ возникают еще и другие источники неопределенности размеров. Выявилось, что при многократном сканировании ЭТ в НВРЭМ размер его верхнее основание (ВО) немонотонно изменяется с размахом в несколько нанометров [5]. Причин вариации размера несколько. Одной из них являются подвижные электрические заряды в подповерхностном слое ЭТ, наводимые сканирующим электронным пучком. Эти заряды способны изменять эмиссию МВЭ из поверхности ЭТ так, что это вызывает смещение пиков ВС, между которыми измеряют ширину (обычно считается, что их положение определяется только геометрическими границами участков ЭТ). Положение пиков ВС становится зависимым от параметров сканирования микроскопа: ускоряющего напряжения, тока пучка, положения фокуса. Наведенное положение пиков релаксирует после сканирования к исходному, если между последовательностью сканов существует перерыв во времени. В результате размер ЭТ зависит также и от длительности этих перерывов [5].

Другой источник вариации размеров ЭТ в ходе длительного его сканирования – осаждение на его поверхности углеводородной пленки – контаминации [5]. Это явление происходит даже в высоковакуумных НВРЭМ. В результате размер ЭТ-выступа увеличивается (обычно на несколько нм после нескольких десятков сканов). Выявилось, что скорость осаждения контаминации зависит в том числе и от заряда, наводимого на поверхности ЭТ [7]. Из-за неравномерного распределения наводимого заряда на поверхности участков выступа, осаждение контаминационной пленки происходит также неравномерно.

Как видно, источников неопределенности размера при контроле малых размеров с помощью НВРЭМ много, причем они сложным образом взаимозависимы. Трудно разобраться в характере и степени их влияния на результат измерений и учесть его в модели формирования изображения и ВС, особенно в субнанодиапазоне. Поэтому разумно отказаться от метрологического использования удобного на производстве НВРЭМ, но с плохо предсказуемыми результатами косвенных измерений **в пользу способов получения результатов на основе прямых измерений.** Платой за это может быть `большая метрологическая сложность- отказ от привычных и доступных в нанoeлектронике и в нанометрологии средств измерений, (включая меры ширины, создаваемые теми же технологическим средствами, что и ЭТ), а поэтому и усложненная цепочка прослеживаемости результата к единице длины.

Для проведения прямых измерений размеров в субнанометровом диапазоне можно использовать просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), имеющий атомное пространственное разрешение. Однако, ЭТ, контролируемый этим методом,

подвергается разрушению. Действительно, для контроля в ПЭМ ЭТ рассекается ионным пучком перпендикулярно его оси, создавая возможность визуализации его профиля. Второе рассеечение ЭТ, параллельное первому, позволяет вырезать тонкий слой –слайс, который затем отделяется от подложки и переносится в ПЭМ. С его помощью визуализируются детали профиля ЭТ, включая границы его участков. Вместе с профилем ЭТ на изображении фиксируются атомы кристаллической подложки, в которой вытравлен ЭТ. Расстояние между атомами решетки кремния известно с высокой точностью из рентгеновских измерений. Поэтому количество атомов вдоль сечения ВО позволяет прецизионно измерить его ширину. Это решает задачу прослеживаемости результата к единице длины.

Главное препятствие к метрологическому использованию этого метода – разрушение объекта контроля. Но оно преодолевается методически. Измеряются два соседних ЭТ. Расстояние между границами участков ВО на контролируемом ЭТ и на соседнем с ним предварительно измеряется с помощью неразрушающего метода измерений. Одно из расстояний может быть затем откалибровано с помощью ПЭМ – измерений. Второе, близкое к первому, – использовано для калибровки неразрушающих измерителей, а исходная разница в значениях размеров – учтена в значении второго [6].

В качестве такого неразрушающего измерителя предложено использовать атомно –силовой микроскоп (АСМ) в варианте измерителя линейных размеров (critical dimension–atomic force microscope CD-AFM [2]). Этот вариант АСМ предназначен для контроля рельефных, глубоких ЭТ, ширина которых зависит совершенства боковых стенок ВС. (CD-AFM исходно создавался, как средство контроля ВС для меры SCCDRM). Зонд такого АСМ имеет форму кончика (апекса) в виде диска, а датчики перемещения зонда чувствительны и к горизонтальным и к большим вертикальным перемещениям.

Достоинством АСМ является то, что он фиксирует исключительно поверхностные детали ЭТ, важные для нанометрологии линейных измерений. При выборе специальных режимов сканирования взаимодействие зонда АСМ с поверхностью может быть относительно слабым и не вызывать ощутимой модификации ни самой поверхности, ни подповерхностного слоя в ходе многократного сканирования [2].

Серьезным ограничением АСМ в измерении линейных размеров ЭТ являются габариты сканирующей иглы. Если радиус кончика иглы может достигать нескольких десятков нм, то ее основание- сотни и даже тысячи нм. В результате она способна контролировать только специальные рельефные ЭТ (в числе которых могут быть и метрологические). Другое серьезное ограничение – несовершенство геометрической формы апекса иглы в субнанодиапазоне, а также недостаточная воспроизводимость параметров этой формы при многократном сканировании. В последнее время

был достигнут заметный прогресс в создании воспроизводимой формы апекса [8], однако он недостаточен для проведения измерений в субнанометровом диапазоне из-за отклонений реальной формы от идеальной. Поэтому форма оценивается упрощенно -только диаметром апекса (нулевое приближение оценки параметров формы) с попыткой оценки влияния отклонений от идеальной формы на результат [8]. Отклонение формы апекса от идеальной нужно постоянно проверять. Проверки выполняются прямыми методами с субнанометровой неопределенностью.

Для проверки предложено использовать аттестованный метрологический ЭТ с прямоугольным профилем [2]. Его ширина может быть определена с помощью CD- AFM, положение иглы которого контролируются с помощью оптического интерферометра. Если ширина была откалибрована ранее с помощью ПЭМ, то это позволяет измерить диаметр зонда АСМ с погрешностью в субнанометровом диапазоне. Калиброванный диаметр иглы АСМ может использовать для измерения ширины других метрологических ЭТ. Такая технология контроля с удлиненной цепочкой прослеживаемости результата измерений вызывает сомнение в возможности измерения ширины с неопределенностью в субнанометровом диапазоне.

Убедительным свидетельством достижения высокой точности контроля описываемым методом являются результаты сличения результатов измерений ширины ЭТ с прямоугольным профилем на образце IVPS -100 РТВ, проведенные в Германии (РТВ) и в NIST (США). Разница между результатами измерений обсуждаемым методом с использованием подобных и независимо аттестованных национальных средств измерений оказалась меньше нанометра [6]. Международное бюро мер и весов (BIMP) рекомендовало использовать эту технологию измерения ширины с субнанометровой неопределенностью всем национальным метрологическим службам [9].

Как рассмотренные успехи нанометрологии позволят повысить точность измерений ширины с помощью НВРЭМ? Посредством использования нескольких узкоспециализированных разнотипных **средств прямых измерений** расстояний между четко определенными и почти неизменными границами участков меры. (В отличие от измерений с помощью меры МШПС-2К, для которой существует априорное представление о ее геометрическом совершенстве и абсолютной неизменности ее профиля в субнанодиапазоне. Другое сомнительное представление о ней - отсутствие методических погрешностей в фиксации границ участков при косвенных измерениях [10]).

При цеховом контроле линейных размеров обычно оценивают лишь отклонение размера от опорного технологического значения. Противоречия по результатам измерений возникают при контроле ЭТ на разных измерителях (в том числе на измерителях, основанных на разных физических принципах), при сопоставлении размеров разных ЭТ

в разных слоях наносхемы, при существовании влияющих величин, приводящих к вариации измеренного значения ширины ЭТ. Во всех спорных результатах контроля референтным средством измерения может быть калиброванный цеховой CD-AFM, связанный с эталоном по цепочке прослеживаемости результата к единице длины.

Единица длины влияет на результат вначале посредством использования межатомного расстояния в кремнии (откалиброванного через длину волны в рентгеновском диапазоне и связанной с длиной волны оптического лазера), затем через ширину разрушаемой прямоугольной АТ- структуры, далее с помощью калиброванного диаметра зонда АСМ и, наконец, с помощью рабочего, цехового эталона в виде метрологического ЭТ на пластине. Рабочий эталон способен откалибровать диаметр иглы цехового CD-AFM. Сличение размеров, полученных с помощью цехового CD-AFM и НВРЭМ, дает возможность калибровать и этот последний измерительный прибор.

1. Ю.В.Ларионов. Нано и микросистемная техника, (2021). 3. 131-138.
2. G.Dai, F. Zhu, M. Heidelmann, et al Measurement Science and Technology (2015). 26. 11. 115006.
3. И.М. Бронштейн, Б.С. Фрайман Вторичная электронная эмиссия. Москва, Наука. С.407.
4. Ю.В.Ларионов Нано и микросистемная техника, (2020). 1. 3-10.
5. Ю.В.Ларионов, Ю.В. Озерин Нано и микросистемная техника, (2017). 12. 722-729.
6. Dai G.,Hahm K., Bosse H., Dixon R.G. Meas. Sci. Technol. (2017). 28. 3. 065010.
7. Ю.В.Ларионов Нано и микросистемная техника, (2020). 4. 234-250.
8. D. Hussain, K. Ahmad, J. Song, et al. Measurement Science and Technology. (2016). 28. 1. 012001.
9. R.Dixon, H.Bosse Recommendations of CCL/WG-N on: Realization of SI metre using silicon lattice and Transmission Electron Microscopy for Dimensional Nanometrology. Version 1CCL-GD-MeP-2 30/04/2019.
10. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов. Методика поверки. ГОСТ Р 8.629.2007. М. Стандартинформ. 2007.

Особенности расчета по СЭМ изображениям аспектного соотношения и интерфейса ниобиевых волокон в микрокомпозите Cu-Nb

Л.Н. Лобанов¹, И.Л. Дерягина², Е.И. Патраков²

¹ Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620002

² Институт физики металлов им. М.Н.Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, 620108

Cu-Nb микрокомпозиты (МК) обладают уникальным сочетанием высоких значений предела прочности (до 1500-2000 МПа) и высокой электропроводности (до 70-75% от международного стандарта электропроводности чистой меди). Прочность МК, превышающая предел прочности, рассчитанный по правилу смесей для двухкомпонентной системы, появляется после интенсивной пластической деформации (ИПД) композита экструзией и волочением, когда истинная деформация η , определяемая по формуле $\eta = \ln(A_0/A)$, где A_0 – исходный, A – финальный диаметр композиционного провода, достигает значений выше 7. Основой для обеспечения этих уникальных свойств МК является измельчение ниобиевой составляющей композита до наноразмерных (в поперечном сечении) значений. В этом случае на интерфейсе Cu/Nb формируются участки с полукогерентной межфазной границей и участки аморфной фазы, отвечающие за повышение предела прочности на разрыв (σ_{UTS}) МК, который зависит от площади межфазных границ Cu/Nb и плотности их распределения в матрице. Расчет длины интерфейса (l) (определяется как длина периметра включения второй фазы) и плотности интерфейса L_a (определяется как сумма периметров всех включений на анализируемом участке МК, деленная на площадь анализируемого участка) легко проводится для композитов, структурные составляющие которых в ходе ИПД уменьшают свои размеры, но не теряют форму (например, как стержни магния в Cu-Mg композите), сохраняющие стержневую форму вплоть до высоких степеней деформации. Радиус стержня, даже при его микронных размерах, можно определить по СЭМ изображениям поперечного шлифа МК [1]. В Cu-Nb МК ситуация с расчетом интерфейса значительно сложнее, поскольку при деформации $\eta > 4$ ниобиевые стержни приобретают ленточную форму [2], трансформируясь с ростом деформации во все более тонкие вытянутые вдоль оси деформации (ОД) ленты, которые изгибаются и закручиваются вокруг зерен медной матрицы (рис. 1). Поэтому поперечное сечение ниобиевых лент имеет сложную изогнутую форму, а с учетом высокой плотности этих волокон расчет интерфейса превращается в достаточно сложную задачу. Наиболее простой, хотя и крайне экстенсивный путь, применяемый в этом случае, это расчет интерфейса вручную, обсчитывая множественные ниобиевые включения по СЭМ изображениям. Оптимизировать его помогает применение современных программ статистического анализа изображений, которые способны «опознать» включения, выделить их, рассчитать их площадь и, на основе полученных данных, рассчитать аспектное соотношение сечения Nb-волокон,

интерфейс и его плотность. Однако на практике применение программного расчета этих структурных параметров требует учета целого ряда дополнительных факторов, пренебрежение которыми приведет к далекому от истины результату. В рамках предлагаемого доклада авторы планируют показать, какие факторы следует вводить и какие ограничения необходимо накладывать при проведении подобных расчетов для получения адекватных, соответствующих реальной структуре, параметров.

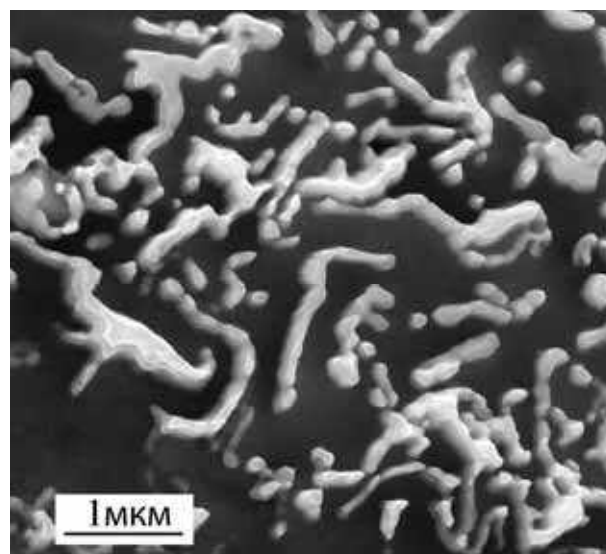


Рис. 1. Фрагмент поперечного сечения Cu-8Nb МК. Светлые включения – волокна ниобия в медной матрице. СЭМ изображение, режим вторичных электронов.

Для анализа СЭМ-изображений Cu-Nb МК была разработана программа, которая обрабатывает и анализирует СЭМ-изображения посредством методов компьютерного зрения. Использование программы позволяет определить границы и параметры отдельных волокон с субпиксельной точностью. Анализируемые параметры частицы включают в себя периметр, площадь, отношения сторон эквивалентного прямоугольника или осей эквивалентного эллипса. Эквивалентные прямоугольник и эллипс – фигуры, имеющие периметр и площадь, равные соответственно периметру и площади волокна. Определяются также суммарные и средние значения некоторых из перечисленных величин для всей совокупности волокон. На их основе производится расчет коэффициента заполнения и плотности интерфейса для всего изображения.

Для перевода пиксельных единиц измерения в единицы измерения длины и площади пользователю необходимо задать масштабную линейку, соответствующую анализируемому СЭМ-изображению.

Во время работы программы рассчитанные параметры и границы частиц демонстрируются пользователю в режиме реального времени.

Упрощенная блок-схема алгоритма программы приведена на рис. 2. Она представляет собой цикл, тело которого выполняется только при изменении пользователем параметров обработки и анализа изображения. Непосредственно после запуска и инициализации программы на монитор выводится диалоговое окно, в котором пользователь выбирает СЭМ-изображение для анализа. Это изображение переводится в режим градаций серого, после чего осуществляется его предварительная обработка. В частности, она включает в себя изменение яркости и контраста, которое регулируется пользователем с помощью соответствующих элементов интерфейса программы. Подобный подход исключает ошибки, возможные при полностью автоматизированной обработке. На данном этапе также может быть целесообразным применение различных фильтров, например, сглаживания.

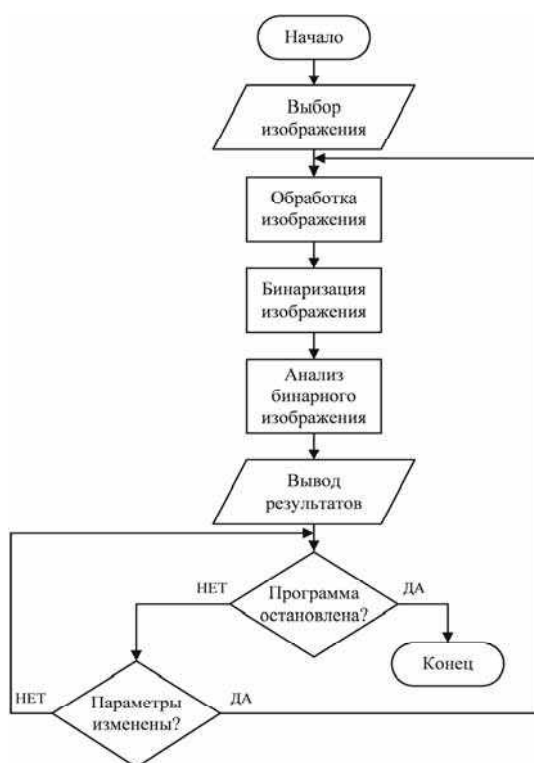


Рис. 2. Упрощенная блок-схема алгоритма программы обработки СЭМ-изображений.

Полученное в результате обработки изображение структуры выводится на интерфейс пользователя и на нем отмечаются границы идентифицированных программой волокон (рис. 3а). На завершающем этапе анализа обработанное изображение бинаризуется (рис. 3б): пикселям, имеющим интенсивность, лежащую в некотором заданном диапазоне, присваивается значение 1, а остальным – 0. При этом пороговые значения интенсивности для бинаризации устанавливает пользователь. На бинарном изображении происходит обнаружение волокон и определение их параметров, перечисленных ранее.

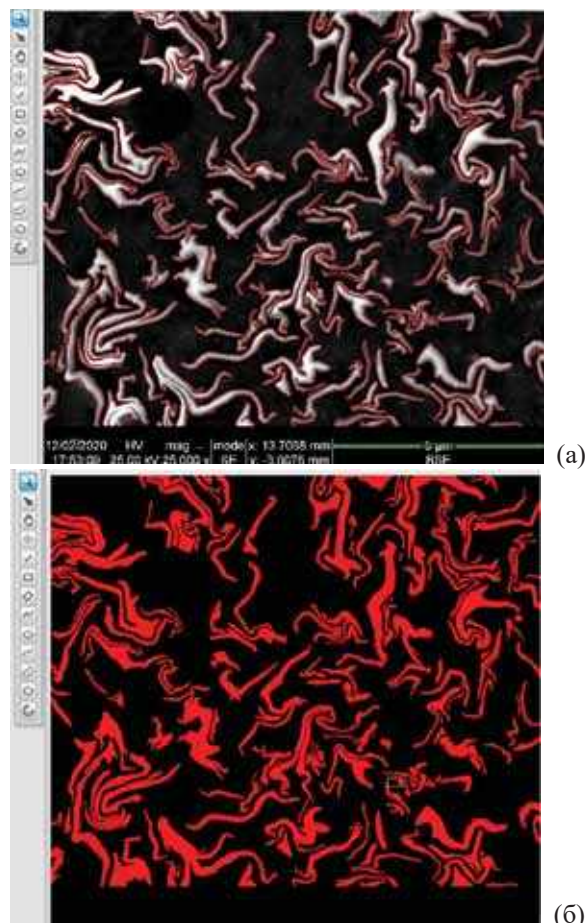


Рис. 3. Этапы обработки СЭМ-изображения Cu-Nb МК программой анализа структуры: (а) – выделение границ включений; (б) – бинаризация изображения.

Возможность установить пользователем пороговые значения интенсивности для бинаризации чрезвычайно важна для получения адекватных результатов расчета структуры, поскольку на СЭМ-изображении всегда существуют области перепада контраста и точечные дефекты изображения размером в несколько пикселей, которые программа слепо «считывает» как реальные волокна, тогда как они являются сопутствующими изображению артефактами. В результате идентифицирования программой артефактов как элементов структуры происходит сильное занижение рассчитанных средних значений интерфейса и аспектного соотношения. Для таких случаев гистограмма распределения расчетной величины носит характер полунормального распределения с сильным смещением центра тяжести гистограммы в область малых значений и аномальными «выбросами» малых значений расчетного параметра (рис. 4а). Возможность исследователя задавать параметры обработки СЭМ-изображения, адекватно соответствующие исследуемой структуре и качеству самого изображения, позволяет получить результат расчета, максимально приближенный к истинному.

Однако, даже при параметрах обработки СЭМ-изображения, оптимальных для большей его части, также возможно наличие небольших артефактов. Избавиться от них позволяет фильтрация идентифицированных программой объектов (волокон и

артефактов) по величине их периметров: пользователь устанавливает минимальное значение периметра, после чего объекты, имеющие периметр ниже порогового значения, исключаются из анализа. При использовании такого фильтра результаты расчетов приближаются к референсным значениям, а распределение анализируемой величины приобретает характер нормального (рис. 4б и 4в). Фильтрация может быть применена и по другим параметрам, что предоставляет возможность адаптировать условия расчета к характерным особенностям конкретных СЭМ-изображений.

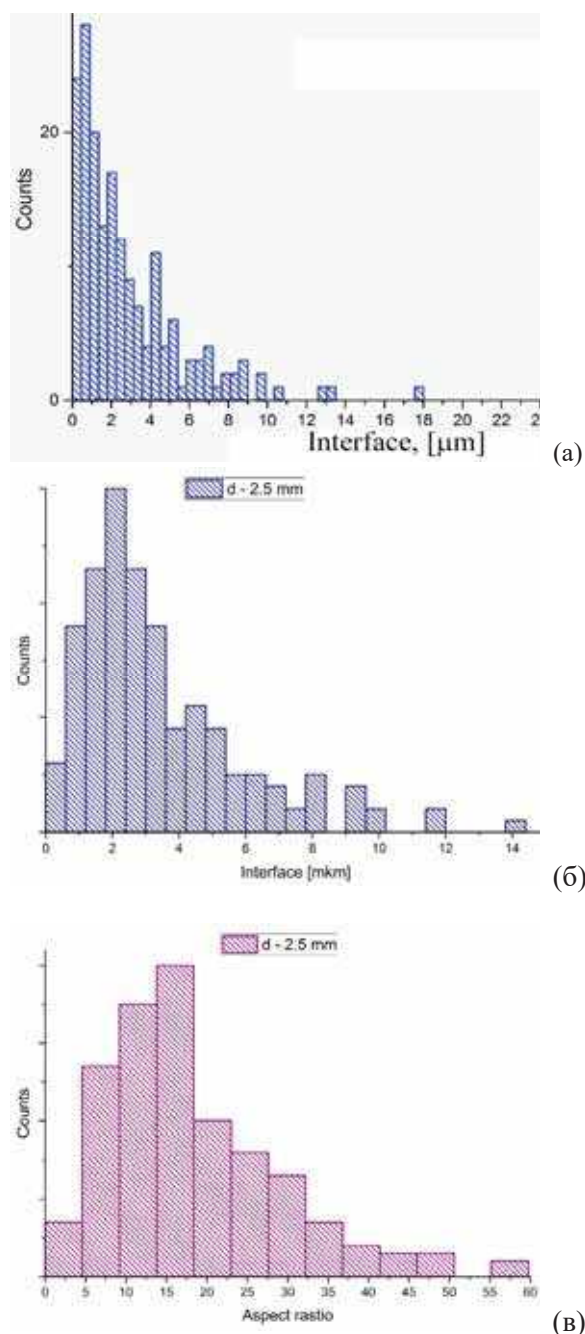


Рис. 4. Гистограммы распределения интерфейса (а, б) и аспектного соотношения (в), рассчитанных по одному и тому же СЭМ-изображению Cu-Nb МК: (а) расчет проведен без применения фильтрации волокон по величине периметра (смещение распределения в область малых значений вследствие наличия мелких - < 1 мкм - артефак-

тов на СЭМ-изображении; (б, в) – пороговое значение периметра установлено равным 0.5 мкм.

Следующим важным моментом при работе с подобной программой является возможность выбора метода определения аспектного отношения волокна. В разработанной программе используются два метода, которые могут быть условно названы методом прямоугольника и методом эллипса. В первом случае аспектное отношение волокна определяется как отношение сторон эквивалентного прямоугольника, во втором – как отношение осей эквивалентного эллипса. Всякий раз, принимая решение о выборе метода расчета, исследователю следует ориентироваться на тип включений в анализируемой структуре. Применение эквивалентного эллипса, на наш взгляд, справедливо для включений овального или сферического сечения, или равноосных зерен, имеющих в сечении форму многогранников. Изогнутые, с высоким аспектным соотношением, включения ниобия в медную матрицу Cu-Nb композита следует рассчитывать с помощью метода эквивалентного прямоугольника.

Мы сравнивали результаты расчёта программой аспектного соотношения по методам эллипса и прямоугольника с результатом расчета, сделанного вручную (последний использовался в качестве референсного). Например, применение метода эллипса для расчета микроструктуры Cu-Nb МК, приведенной на рис. 1 и 3, дает занижение среднего аспектного соотношения на 30% от референсного значения, а в случае использования метода прямоугольника отклонение результатов расчета от референсных значений лежит в пределах 2-5%.

Таким образом, при использовании программы расчета интерфейса и аспектного отношения Nb волокон в Cu-Nb МК (или включений сложной – многократно изогнутой или закрученной - формы любых двухфазных систем) необходимо предельно аккуратно подходить к выбору методов расчета этих параметров и обработки исходного СЭМ-изображения. При этом следует не только выбрать подходящие фильтры обработки изображения, но и оптимизировать их параметры до значений, которые максимально приближают результаты расчета к референсным значениям (рис. 4б и 4в).

Исследование выполнено на образцах *in-situ* Cu-7.7Nb МК, разработанных и изготовленных в научно-исследовательской компании «НАНОЭЛЕКТРО». Авторы благодарят Н.Е. Хлебову и В.И. Панцырного за предоставленные образцы. СЭМ исследование было проведено на оборудовании ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН, в рамках государственных заданий МИНОБНАУКИ России (тема «Давление» № АААА-А18-118020190104-3 и тема «Спин» № АААА-А18-118020290104-2)

1. A.Yu. Volkov, B.D. Antonov, E.I. Patrakov, E.G. Volkova, D.A. Komkova, A.A. Kalonov, A.V. Glukhov. Materials & Design, (2020), 185, 108276.
2. I.L. Deryagina, E.N. Popova, E.G. Valova-Zaharevskaya, E.I. Patrakov. Phys. Met. Metallogr., 2018, 119, 92–102.

Выявление особенностей свойств керамик твердых растворов на основе ниобатов и танталатов с помощью растрового электронного микроскопа

О.В. Малышкина, А.И. Иванова

Тверской государственный университет. 170100 Тверь, ул.Желябова, 33

Образцы керамики на основе титаната бария и титаната кальция, ниобата бария и ниобата кальция были получены методом твердофазного синтеза и исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета. Синтез исходных составов осуществлялся раздельно по стандартной керамической технологии при температурах 1350°C (BaTiO_3 , BaNb_2O_6) и 700°C (CaTiO_3 , CaNb_2O_6). Смешивание в определенных пропорциях порошков исходных составов для получения керамик $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ осуществлялось перед прессованием образцов. Температуры спекания варьировались с целью выявления температуры, оптимальной для получения керамик с устойчивыми сегнетоэлектрическими свойствами.

Поскольку проведение электрофизических исследований, особенно при высоких температурах достаточно трудоемко, основной целью исследований являлось сопоставление диэлектрических свойств (температурные зависимости диэлектрической проницаемости) образцов со структурой зерен и однородностью распределения элементов в керамиках твердых растворов.

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе (JEOL 6610LV) в ЦКП ТвГУ. Элементный состав определялся методом энергодисперсионного анализа (Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments) в режиме отраженных электронов (BEC).

На примере керамики BaTiO_3 (рис. 1) хорошо прослеживается зависимость структуры зерен от температуры спекания.

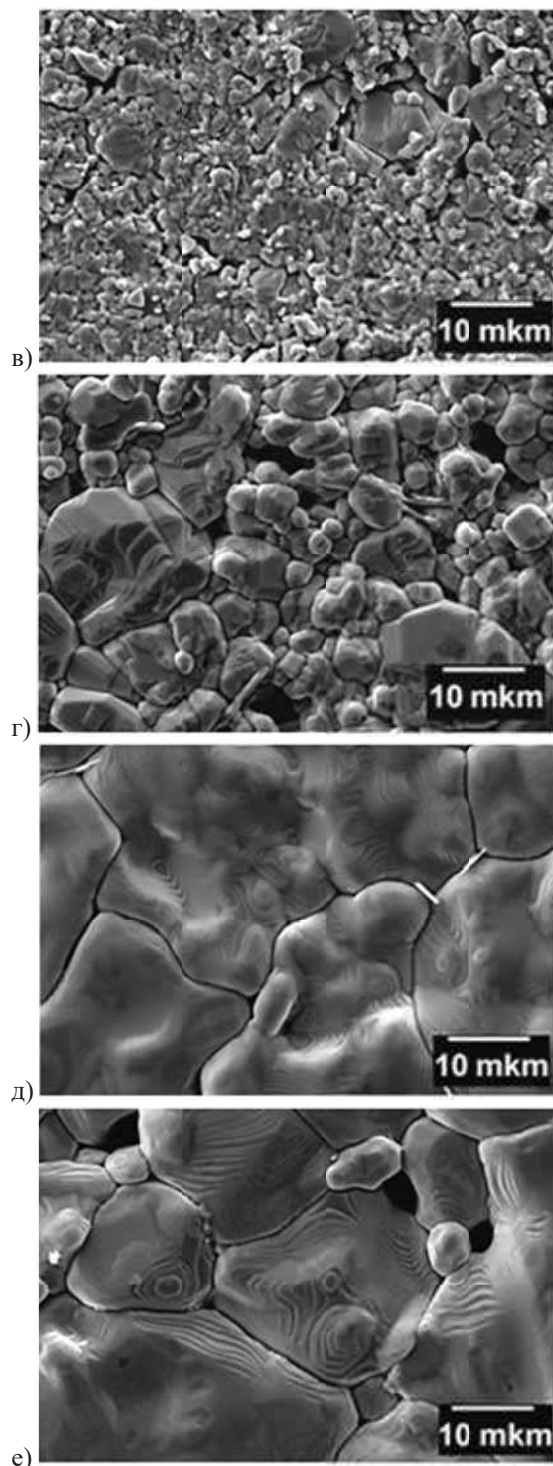
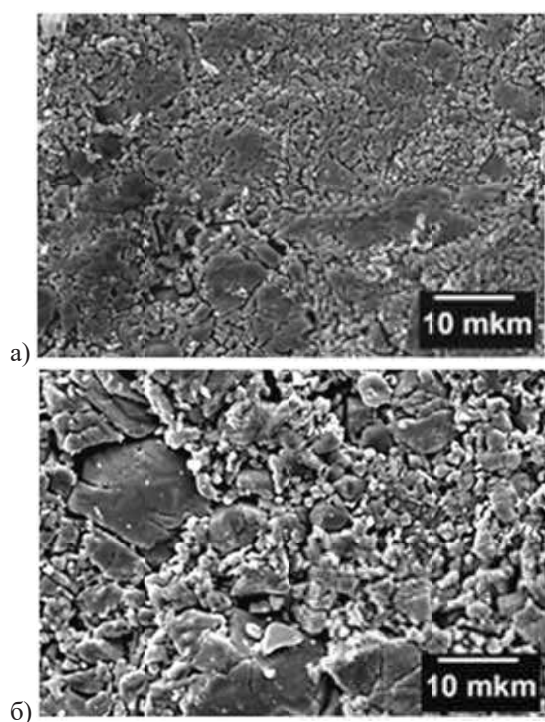


Рис. 1. РЭМ изображения структуры образцов BaTiO_3 , полученных при температурах спекания 1100 (а), 1150 (б), 1200 (в), 1250 (г), 1300 (д) и 1350 (е) °C.

Размеры зерен и наблюдаемые при температурах спекания выше 1250°C ступени роста, позволяют сделать вывод, что процессы рекристаллизации, при которых происходит слияние и рост зерен, идут до

температуры 1250°C, затем увеличение размеров зерен осуществляется только за счет роста самого зерна. Как показали исследования диэлектрических свойств керамики BaTiO₃, «полноценные» сегнетоэлектрические свойства имеет образец, полученный при температурах спекания 1300 и 1350°C, т.е. имеющие наиболее плотную структуру зерен.

Анализ структуры образцов керамики твердого раствора Ca_xBa_{1-x}Nb₂O₆ (рис.2), позволяет предположить, что, не смотря на то, что образец, полученный при температуре спекания 1250°C, имеет сегнетоэлектрические свойства, её увеличение должно привести к улучшению этих свойств. Это следует из того, что структура образца спеченного при 1250°C (рис.2 б) еще не достаточно плотная, а слои роста просматриваются только на крупных зернах.

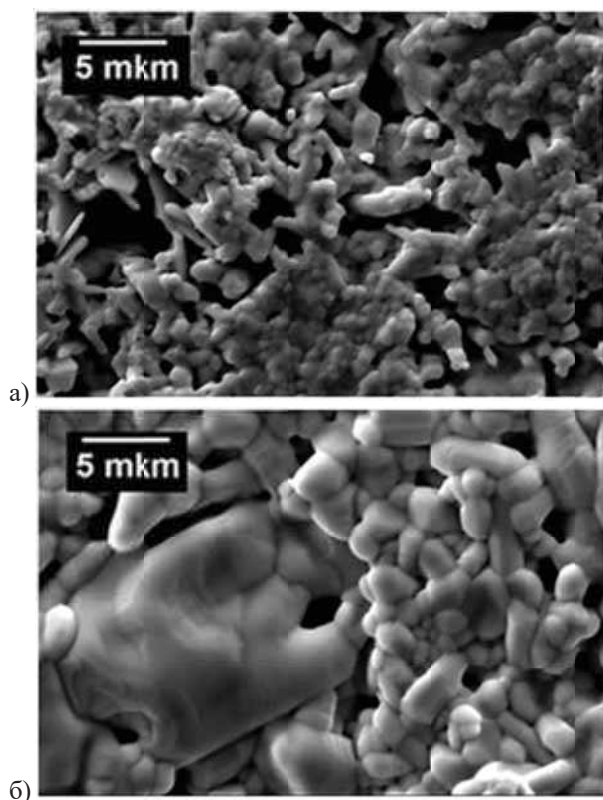
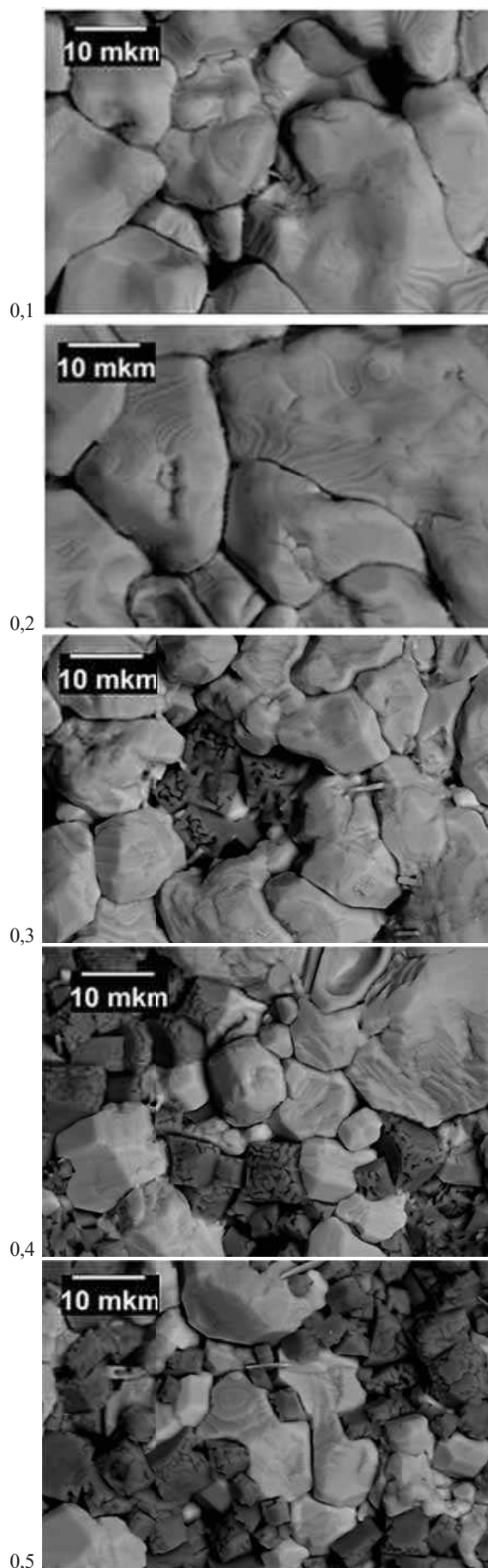


Рис. 2. РЭМ изображения структуры образцов Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆, полученных при температурах спекания 1100 (а) и 1250 (б) °C.

Для керамики твердого раствора Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ анализ элементного состава позволил определить предельное соотношения Ba/Ca, допускающее существование твердого раствора. При $x > 0,2$ на изображениях, полученных в режиме отраженных электронов, четко просматриваются две группы зерен (рис. 3). Темные, согласно исследованиям элементного состава, состоящие только из титаната кальция и светлые, представляющие твердый раствор Ba_{1-x}Ca_xTiO₃.

Форма и размер зерен керамики твердого раствора Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ с $x = 0,1$ и $0,2$ практически идентичны зернам керамики титаната бария (рис. 1 д), полученной при той же (1300°C) температуре спекания. И только эти образцы имеют ярко выраженный максимум на температурной зависимости диэлектрической

проницаемости, что свидетельствует о существовании у них сегнетоэлектрического фазового перехода.



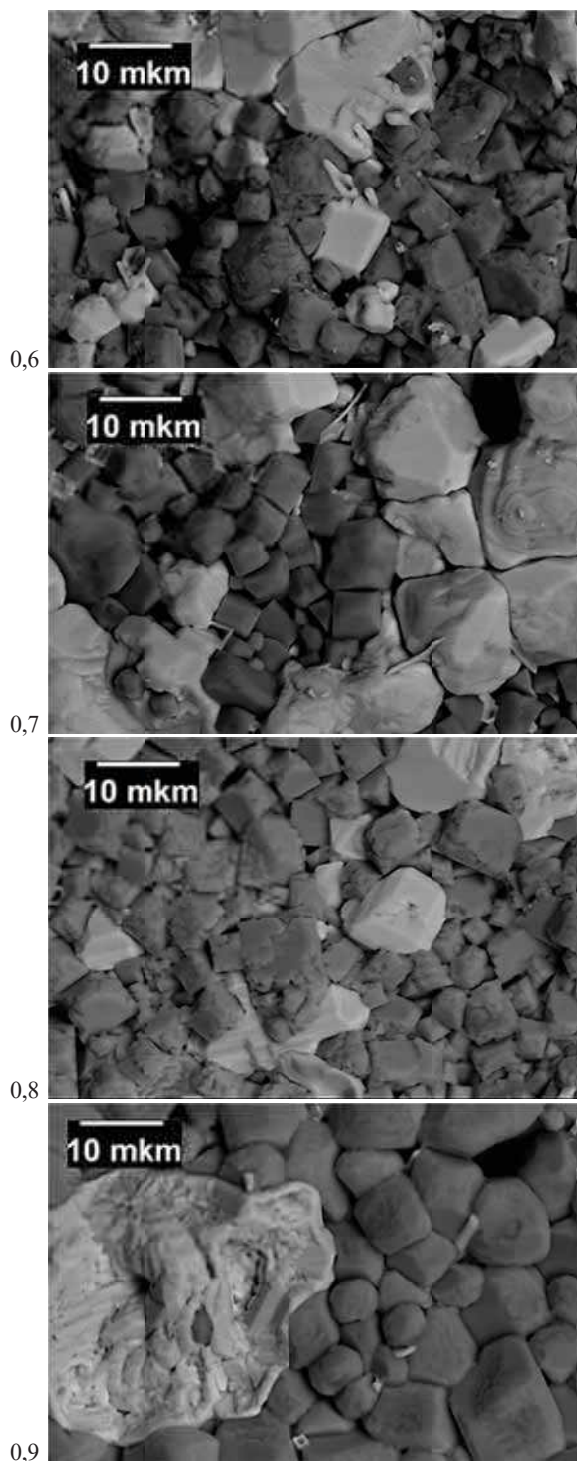


Рис. 3. Изображения в режиме ВЕС структуры образцов $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, при разных x .

Анализ РЭМ изображений образцов керамики $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ позволил выявить ростовые особенности зерен в процессе рекристаллизации. Так на поверхности всех зерен, состоящих из твердого раствора $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, не зависимо от x , наблюдаются ступени роста, свидетельствующие о том, что формирование данных зерен происходит за счет разрастания самого зерна. В тоже время зерна, состоящие из чистого титаната кальция, у образцов с $x \geq 3$ имеют на поверхности «лабиринтную» структуру (рис. 4), которую можно интерпретировать как ост-

ровковую кристаллизацию, когда рост зерна осуществляется не равномерно по всей поверхности.

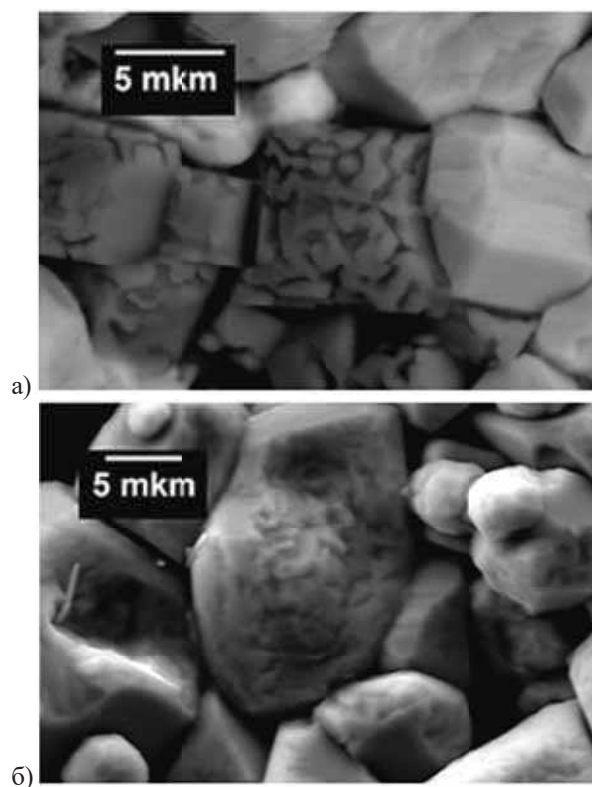


Рис. 4. Изображения в режиме ВЕС структуры образцов $Ba_{0,6}Ca_{0,4}TiO_3$ (а) и $Ba_{0,1}Ca_{0,9}TiO_3$ (б).

Интересно отметить, что островковая кристаллизация наблюдается только на поверхности зерен титаната кальция, выкристаллизующегося при спекании твердого раствора $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$. На поверхности зерен керамики чистого титаната кальция наблюдаются слои роста (рис. 5), характерные для роста зерен в процессе рекристаллизации сегнетоэлектрической керамики. Физические причины зависимости процесса рекристаллизации, наблюдаемому на поверхности зерен титаната кальция от присутствия (отсутствия) в процессе спекания образцов титаната бария на настоящий момент не установлены и требуют дальнейшего изучения.

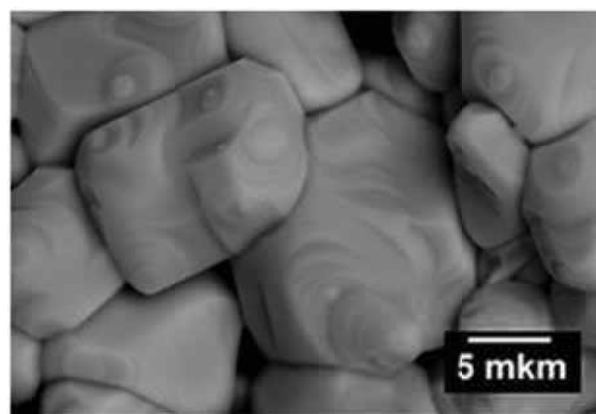


Рис. 5. РЭМ изображение структуры образца $CaTiO_3$

Исследование композиционных структур на основе гидроксиапатита

Е.В. Мараева¹, В.А. Матвеев², В.А. Мошников¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Россия, 188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ

Аннотация. Работа посвящена исследованию композитных структур на основе гидроксиапатита кальция и оксида цинка, полученных методом химического осаждения с использованием микроволнового излучения. Полученные образцы исследовались с использованием микроскопа TESCAN S9000G, дифрактометрического комплекса Rigaku SmartLab, сорбционного анализатора Sorbi MS. Область применения рассматриваемых материалов – медицина, в том числе использование в адресной доставке лекарств и в костной инженерии в качестве биоактивных покрытий, нанесенных на поверхность металлического биоимплантата.

Введение. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработкам в области медицинского материаловедения. В стоматологических применениях лидирующие позиции занимает гидроксиапатит и композиционные материалы на его основе. В то время как свойства гидроксиапатита как биосовместимого материала, являющегося аналогом костной ткани, широко известны и подробно изучены, нерешенной остается проблема бактериального и микробного воздействия при использовании таких структур на практике. Для улучшения антибактериальных свойств гидроксиапатита используют его сочетания с цинком и его оксидом [1-4].

Целью настоящей работы являлось получение композиционных структур на основе оксида цинка и гидроксиапатита с использованием ручного гидравлического пресса, исследование их фазового состава и удельной поверхности.

Эксперимент и обсуждение. Исходные порошки гидроксиапатита для композиций были получены методом химического осаждения с использованием микроволнового излучения. Особенности синтеза отражены в работе [5]. Для получения оксида цинка за основу была взята технология, описанная в работе [6]. На рисунке 1 приведена рентгенодифрактограмма порошка оксида цинка, используемого для создания композиций.

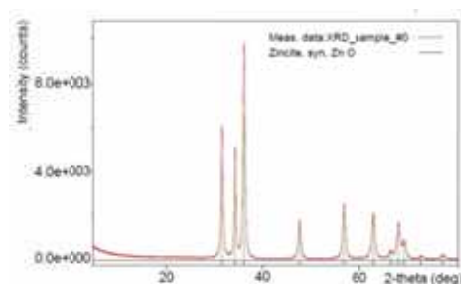


Рис. 1 – Рентгенодифрактограмма образца ZnO

Фазовый состав исследовался при помощи дифрактометрического комплекса Rigaku SmartLab (CuKα). Съемка дифрактограмм производилась в режиме квазипараллельного пучка в диапазоне углов $2\theta = 10 \div 80^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$.

Исходные порошки гидроксиапатита и оксида цинка механически смешивались и подвергались ручному прессованию с использованием пресс-формы диаметром 7 мм. В результате прессования получилась серия таблеток высотой порядка 1100 мкм (рис. 2).

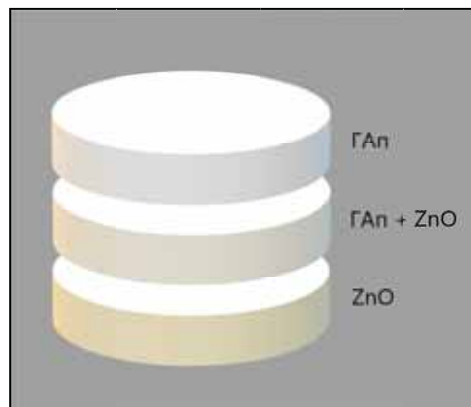


Рис.2 – Схематическое представление состава трёхслойной таблетки

При исследовании состава композиций было обнаружено присутствие линий, относящихся к фазам ГАП, ZnO и в некоторых случаях - карбонату кальция CaCO_3 . Рентгенограммы, полученные при исследовании таблеток с разных сторон, отличаются отношением интенсивности пиков ZnO и ГАП+ CaCO_3 . Мы предполагаем, что карбонат кальция CaCO_3 мог образоваться в результате взаимодействия гидроксиапатита и непрореагировавшего остатка гексаметилентетрамина $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ или поливинилпирролидона, использовавшихся для синтеза оксида цинка по методике [6].

Сорбционные характеристики композиций исследовались с использованием прибора Сорби МС (Россия, Новосибирск, ЗАО «МЕТА»). Была исследована серия изотерм адсорбции в диапазоне относительных парциальных давлений газа-адсорбата (азота) P/P_0 , определена удельная поверхность каждой композиции стандартным методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и оценен средний размер частиц в образце.

На рисунке 3 для примера приведены участки изотерм адсорбции, полученные при исследовании процессов тепловой десорбции азота на исходных порошках гидроксиапатита и оксида цинка, и одной

из композиций после прессования (в данном примере смешение исходных компонентов происходило в равных долях). Рентгенограмма указанной композиции представлена на рисунке 4.

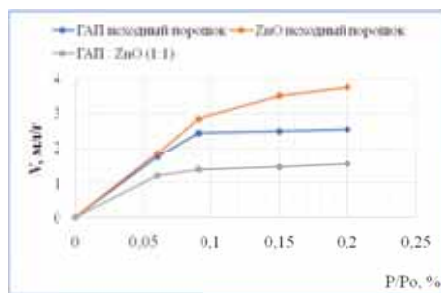


Рис. 3 – Участки изотерм адсорбции исходных порошков и композиции ГАП:ZnO (1:1)

Как видно из рисунка 3, значения объема адсорбированного газа, зарегистрированные при исследовании композиции после прессования, в несколько раз меньше, чем для исходных порошков.

Соответственно, зарегистрированная удельная поверхность композиций $S_{ВЕТ}$ всей серии оказалась ожидаемо ниже, чем удельная поверхность исходного гидроксиапатита и оксида цинка, используемых для смешения (таблица 1).

Таблица 1 – Удельная поверхность исходных порошков и композиций после прессования

Образец	ГАП	ZnO	ГАП:ZnO (1:1)	ГАП:ZnO (1:3)	ГАП:ZnO (1:1) (меньшая масса)
$S_{ВЕТ}, м^2/г$	9	20	5.3	5.7	9.9
$D_{частиц}, нм$	191	62	258	212	138

Как видно из таблицы, после прессования удельная поверхность всех композиций закономерно уменьшается, а размер частиц, составляющих композиции в таблетках – возрастает. Следует отметить, что при смешении и прессовании материала меньшей массы удельная поверхность в 2 раза выше (образец ГАП:ZnO (1:1)).

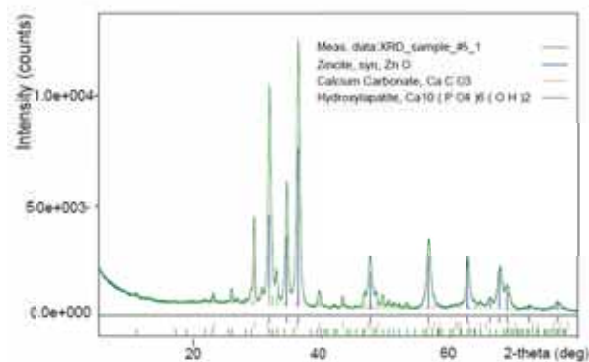


Рис. 4 – Рентгенодифрактограмма композиции ГАП:ZnO (1:1)

Сорбционные методы анализа позволяют оценить изменения, происходящие в порошке после прессования, с точки зрения размеров наночастиц и значения удельной поверхности. Следует отметить, что проведенная оценка размеров будет справедлива для случаев, когда частицы, составляющие композицию, одинаковы по размеру и не имеют пор. В случае, если частицы в исходном порошке имеют форму нанострежней, анализ размеров необходимо проводить с учетом данных об aspectном отношении нанострежней.

Согласно анализу источников, опубликованных в течение последних нескольких лет (например, [2, 7]), рассматриваемые композиционные структуры демонстрируют выраженную антибактериальную активность и могут выступать перспективным биоматериалом с улучшенными механическими и антибактериальными свойствами.

1. S. Mallakpour, M. Lormahdiabadi. Materials Chemistry and Physics, (2021), 263, 124378.
2. A. Singh, K. Reshma, A.K. Dubey. Materials Science and Engineering: C, (2020), 107, 110363.
3. A. Behnamsani, A. Meshkini. Journal of Drug Delivery Science and Technology, (2019), 53, 101200.
4. V. Saxena, A. Hasan, L. M. Pandey Materials Letters (2018), 33, № 2, 79-92.
5. K.N. Khalugarova, E.V. Maraeva, A.V. Zaikina, V.A. Matveev, V.A. Moshnikov. Journal of Physics: Conference Series, (2020), 1697, № 1, 012050
6. O. Yukhnovets, A.A. Semenova, E.A. Levkevich, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov. Journal of Physics: Conference Series, (2018), 993, №. 1, 012009.
7. A.A. Shitole, P.W. Raut, N. Sharma, P. Giram, A.P. Khandwekar, B. Garnaik. Journal of Materials Science - Materials in Medicine, (2019), 30, № 5, 51.

Исследование методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией состава и однородности шихты ниобата лития, легированной бором и синтезированной жидкофазным методом

С.М. Маслобоева

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр Российской академии наук»

184209, Апатиты, Мурманская область, Академгородок, 26а, Россия

Разработка технологии получения однородных монокристаллов высокого оптического качества и керамики с модифицированными свойствами на основе ниобата лития (НЛ) является актуальной. На свойства кристаллов НЛ можно влиять путем ввода в небольших концентрациях металлических примесей магния, цинка, редкоземельных элементов и др. Определенный интерес представляет собой использование в качестве легирующей добавки неметаллических примесей, например, бора. В этом случае изменения оптических, электрофизических и др. свойств НЛ можно достичь при более низких концентрациях вводимой примеси. При этом важным является получение кристаллов и функциональной керамики с химически однородно распределенной примесью, что может быть достигнуто за счет синтеза гомогенно легированной шихты $\text{LiNbO}_3\text{:B}$.

Известно три способа синтеза шихты:

1. Твердофазный синтез гранулированной шихты из гомогенизированной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:H}_3\text{BO}_3$ [1].

2. Способ гомогенного легирования, основанный на синтезе шихты из прекурсора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:B}$ и Li_2CO_3 [2, 3].

3. Жидкофазный способ получения шихты $\text{LiNbO}_3\text{:B}$.

В данной работе рассматривается возможность применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и лазерной абляцией (ЛА) в исследовании состава и химической однородности образцов шихты ниобата лития $\text{LiNbO}_3\text{:B}$, таблетированных без связующего.

Шихта $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ получена жидкофазным способом в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 1. Предлагаемый метод основан на прямом синтезе шихты из фторидного ниобий содержащего раствора путем ввода в осажденный аммиаком гидроксид ниобия растворов борной кислоты и азотнокислого лития с заданными концентрациями бора и лития в них, соответственно. Установлено, что после термической обработки литий, бор, ниобий содержащей пульпы синтезируется монофазная шихта $\text{LiNbO}_3\text{:B}$. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град/мин (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Данные химических анализов показывают, что содержание ниобия в различных образцах легированной шихты $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ составляет ~ 61.3-61.8 мас.%, лития – ~4.38-4.4 мас.%, что соответствует заданному мольному отношению $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$. Жидкофаз-

ным методом получена шихта $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ с $[\text{B}]=0.002$ мас.% с насыпным весом ~ 2.8 г·см⁻³ для ее последующего использования при выращивании монокристаллов ниобата лития методом Чохральского. Также для получения функциональной керамики синтезированы: шихта $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ с $[\text{B}]=0.1$ мас.% и $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ с $[\text{B}]=0.49$ мас.%.

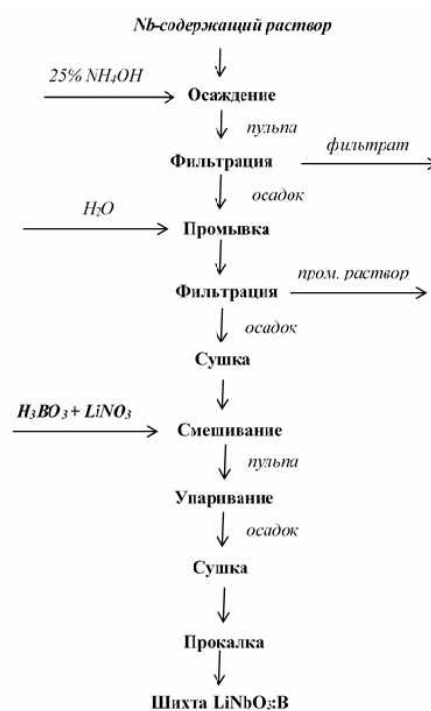


Рис. 1. Технологическая схема получения шихты $\text{LiNbO}_3\text{:B}$

Исследования образцов шихты методом ЛА МС-ИСП проводили на приборе ELAN-9000 DRC-e Perkin Elmer, США; локальный отбор пробы с поверхности образца $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ производили с применением установки лазерного пробоотбора UP-266 MACRO (New Wave Research, США). Излучение Nd:YAG в ультрафиолетовом диапазоне длины волны.

Использование сканирования поверхности лазерным пучком или послойный анализ пробы в результате прожига образца в точке локализации лазерного пучка позволило исследовать образцы на микрогомогенность их химического состава, в первую очередь - по легирующему компоненту. Метод минимизировал погрешность анализа из-за отсутствия стадии разложения (кислотного растворения), используемого в методе МС-ИСП, при котором возможны приобретения и аналитические

потери (для бора – в виде образования летучих соединений).

Порошковый образец ГСО 812-75 (аляскитовый гранит), содержащий 0.0055 % мас. бора, был использован для настройки шкалы масс и определения концентрации бора в шихте ниобата лития. Предел обнаружения (ПО) по бору ЛА МС-ИСП методом анализа таблетированного ГСО составил $6 \cdot 10^{-6}$ % мас. Определение ПО проводили по 3S критерию холостого опыта (высокочистый аргон) и аналитическому сигналу ГСО 812-75.

Исследование кратеров, образованных в результате лазерной абляции таблетированных образцов, показало, что увеличение количества лазерных импульсов не приводит к искажению диаметра или нарушению цилиндричности кратеров (рис. 2). Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 7%. На основе измерений, проведенных с использованием микроскопа Leica DM2500 P, установлено, что кратеры с заданным значением диаметра, например, 515 мкм сформированы со средними значениями диаметра 511 ± 4 мкм. При задании диаметра 100 мкм формировались кратеры со средним размером 102 ± 1 мкм.

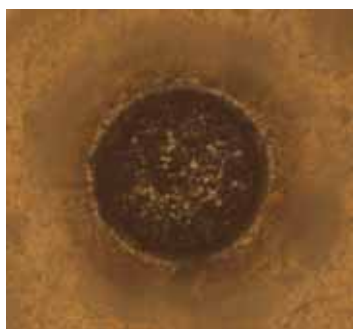


Рис. 2. Кратеры после лазерной абляции таблетированного без связующего образца $\text{LiNbO}_3:0.1$ мас. % В. Мощность и частота следования импульсов, соответственно, $W=80\%$ и $\nu=8$ Гц, диаметр лазерного пучка $\varnothing=100$ мкм.

Показано, что использование максимально возможной (100%) мощности лазерного излучения вызывало перегрев верхних слоев образца, выкрашивание и пыление вещества, нарушение цилиндрической формы, что приводило к увеличению дисперсии воспроизводимости результатов, поэтому при проведении анализа мощность излучения не превышала 80%. Выбран диаметр лазерного пучка и его мощность для задания энергии излучения при анализе. Установлено, что изменение частоты следования лазерных импульсов не оказывает влияния на энергию лазера, подаваемую на образец.

При исследовании микрогомогенности по легирующей примеси выводы о равномерности распределения бора делали по величине относительного стандартного отклонения интенсивности аналитического сигнала S_r при регистрации ионного тока в режиме «скачков по пикам» масс-спектра: три скачка на пике, три сканирования, три реплики. Статистическая обработка результатов измерений аналитических сигналов В (рис. 3) свидетельствует, что среднеквадратичное отклонение S_r (%) для

шихты $\text{LiNbO}_3:\text{В}$ составляет 6-7%. Полученные значения не превышают погрешности данного метода анализа (до 10%).

Дисперсия воспроизводимости интенсивности аналитического сигнала, определенная из величины относительного стандартного отклонения, не зависела от скорости ($3-7$ мкм $\cdot$ с $^{-1}$) сканирования, была не более, чем при анализе химически однородного стандартного стекла SRM NIST 612. Совокупность этих признаков подтверждает химическую однородность исследуемых образцов шихты LiNbO_3 по макропримеси (бору).

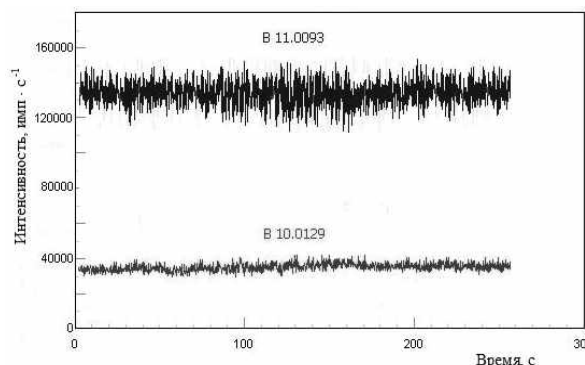


Рис. 3. Изменение интенсивности аналитического сигнала изотопов $^{10}\text{В}$ и $^{11}\text{В}$ в ходе ЛА МС-ИСП анализа при пошаговой лазерной абляции (шаг 7-9 мкм) по поверхности таблетированного без связующего образца $\text{LiNbO}_3:0.002$ мас.% В ($\varnothing=100$ мкм, $\nu=8$ Гц, $W=80\%$).

Аналогичный характер имели профили интенсивности аналитического сигнала при анализе всех исследуемых образцов шихты $\text{LiNbO}_3:\text{В}$.

Установлено, что в отличие от анализа растворенных проб методом МС-ИСП при применении метода ЛА МС-ИСП на твердых таблетированных пробах матричный эффект не проявляется. Отсутствие матричного эффекта при ЛА МС-ИСП анализе проб на основе ниобия является еще одним преимуществом анализа исследуемых образцов указанным методом. Для ЛА МС-ИСП анализа достигнут предел обнаружения равный $(0,7-2,1) \cdot 10^{-5}$ мас. %.

Использование метода ЛА МС-ИСП в анализе таблетированных порошковых проб шихты $\text{LiNbO}_3:\text{В}$ показало его преимущества по сравнению с методом МС-ИСП, недостатками которого являются: сложность пробоподготовки, наличие полиатомной интерференции ионов и матричного эффекта.

Таким образом, метод ЛА МС-ИСП может быть рекомендован для аналитического сопровождения технологии получения оптически однородных монокристаллов НЛ, легированных бором.

1. М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, В.В. Ефремов, О.Э. Кравченко, В.Т. Калинин. Тр. КНЦ РАН. Химия и материаловедение, 2015, № 31, 434-438.
2. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. Цветные металлы, 2000, 10, 54-59.
3. С.М. Маслбоева, Г.И. Кадырова, Л.Г. Арутюнян. ЖНХ, 2016, 61, №4, 433-440.

Формирование композиционных слоёв МУНТ/MnO₂ на поверхности алюминиевой фольги

А.А. Митина, Е.Е. Якимов, А.Н. Редькин

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН
142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипяна, д. 6*

Введение.

Альтернативная энергетика является перспективным направлением развития науки и техники. Электрохимические конденсаторы (суперконденсаторы) отличаются большой электрической емкостью, высокой мощностью, устойчивостью к множественным циклам заряда-разряда и длительным сроком эксплуатации [1-3]. По принципу накопления энергии суперконденсаторы можно разделить на суперконденсаторы с двойным электрическим слоем, псевдоконденсаторы и гибридные суперконденсаторы. В суперконденсаторах с двойным электрическим слоем используется ёмкость, возникающая в результате разделения зарядов на границе электрод/электролит. В качестве активного материала электродов в таких суперконденсаторах используют различные углеродные материалы, обладающие высокой удельной площадью поверхности (активированный уголь, углеродные нанотрубки (УНТ) и др.) [3-5]. В псевдоконденсаторах используется псевдоёмкость, возникающая в результате быстрой обратимой окислительно-восстановительной реакции, протекающей на поверхности электрода [6-8]. В качестве материала электродов используют оксиды переходных металлов, проводящие полимеры и др. [9-12]. Диоксид марганца (MnO₂) является многообещающим материалом для суперконденсаторов из-за его высокой теоретической удельной ёмкости (1370 Ф/г), быстрого процесса заряда/разряда, низкой стоимости и безвредности для окружающей среды [13, 14]. Но реальная удельная ёмкость MnO₂ значительно меньше теоретического значения. Причина может быть связана с плохой проводимостью диоксида марганца и тем, что только очень тонкий поверхностный слой может принимать участие в процессе заряда-разряда. Исключительная комбинация механических, электронных и химических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) в сочетании с большой удельной поверхностью позволяет рассматривать их в качестве перспективного материала для электродов суперконденсаторов [15, 16]. Формирование электрода суперконденсатора, в качестве активного материала которого выступают УНТ, может осуществляться несколькими способами. Один из вариантов формирования активного слоя электрода из предварительно синтезированных углеродных материалов [17, 18]. Сопротивление таких электродов может быть достаточно высоким [19]. Альтернативным подходом является выращивание слоев нанотрубок непосредственно на поверхности электродов [20]. Таким образом можно достигнуть наилучшей адгезии и электрического контакта УНТ с токоёмником [21].

Применение в качестве активного материала электродов композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и диоксида марганца может позволить использовать преимущества как превосходной электропроводности и высокой удельной площади поверхности углеродных нанотрубок, так и высокой псевдоёмкости диоксида марганца, что, в свою очередь, существенно позволит повысить значение удельной ёмкости суперконденсаторов [22, 23].

Эксперимент.

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) осаждались на полоски из алюминиевой фольги, предварительно покрытой слоем катализатора, по ранее разработанной методике [24]. Синтез нанотрубок проводили в кварцевом реакторе проточного типа при атмосферном давлении. В качестве источника углерода использовался этанол. Далее поверхность углеродных трубок покрывали слоем диоксида марганца (MnO₂) для формирования композита МУНТ/MnO₂. Для формирования на поверхности нанотрубок слоя диоксида марганца образцы помещались в 2-х процентный водный раствор перманганата калия. Время нахождения образцов в растворе варьировалось от 10 до 240 минут. Далее образцы промывались дистиллированной водой и высушивались. Масса активного материала контролировалась путём взвешивания.

Морфологию полученных образцов контролировали методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп JSM 6490). Исследование образцов с помощью электронно-зондового микроанализа показало наличие в составе образцов углерода, марганца, калия и кислорода. Для рассмотрения возможности использования полученных образцов в качестве электродов суперконденсаторов были проведены электрохимические исследования с использованием потенциостата-гальваностата AN16-Multichannel Potentiostat P20X8. Измерения проводились в трёхэлектродной ячейке, в качестве электролита использовался раствор 0.5 M Na₂SO₄.

Результаты.

В данной работе проводилось сравнение удельных ёмкостей исходных образцов МУНТ на алюминии и композитного материала МУНТ/MnO₂. Для исследования зависимости удельной ёмкости от скорости процесса заряда/разряда использовался метод циклической вольтамперометрии. Измерения проводились в трёхэлектродной электрохимической ячейке. Противоелектродом служила проволока из чистой платины, электродом сравнения – насыщенный каломельный электрод. В качестве электролита использовался 0.5M водный раствор

сульфата натрия. Измерения проводились в диапазоне напряжений от 0 до 0.8 В.

Ёмкость ячейки рассчитывалась по формуле (1):

$$C_{\text{cell}} = \int IdV / (\Delta V \cdot v) \quad (1),$$

где, C_{cell} – ёмкость ячейки;

$\int IdV$ – площадь под вольт-амперной кривой (В·А);

ΔV – «окно потенциала», диапазон развертки потенциала (В);

v – скорость развертки потенциала (В/с).

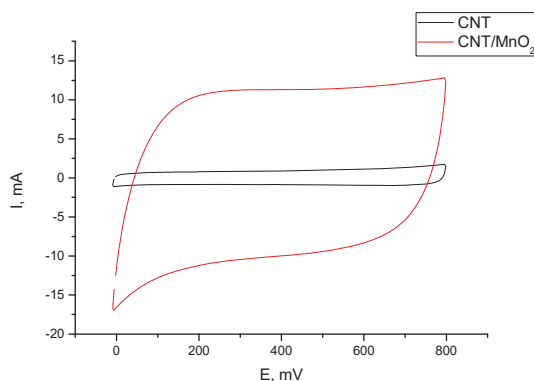


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для исходного образца МУНТ и композитного материала МУНТ/ MnO_2 (100 мВ/сек).

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперограммы для исходного образца МУНТ и композитного материала МУНТ/ MnO_2 при скорости сканирования 100 мВ/сек. Удельная ёмкость углеродных нанотрубок в среднем составляет порядка 35 Ф/г. Из вольтамперограмм видно, что удельная ёмкость композитного материала существенно выше удельной ёмкости МУНТ. Было проведено сравнение удельных ёмкостей исходных образцов и композитного материала МУНТ/ MnO_2 сформированного на этих образцах. Исследована зависимость удельной ёмкости от времени нахождения образца в растворе перманганата калия. На рисунке 2 представлена зависимость отношения ёмкостей C/C_0 (C – удельная ёмкость композитного материала, C_0 – удельная ёмкость исходного материала) от времени нахождения образца в растворе перманганата калия.

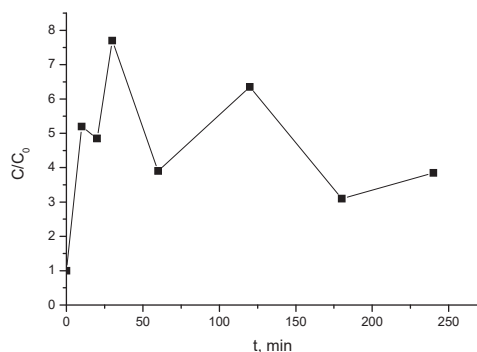


Рис.2. Зависимость отношения ёмкостей исходного и композитного материала от времени нахождения в растворе.

Как видно из рисунка отношение удельных ёмкостей существенно возрастает после короткого времени нахождения образца в растворе. Максимальное значение достигается при выдержке в растворе порядка 30 минут, при этом, из результатов расчёта, видно, что ёмкость композитного материала может превышать ёмкость исходного материала в 7 раз и достигать величины 200 Ф/г. Дальнейшее увеличение времени нахождения в растворе перманганата калия не приводит к увеличению удельной ёмкости композитного материала, несмотря на то, что содержание марганца в активном слое возрастает.

С помощью электронно-зондового микроанализа была исследована зависимость концентрации марганца в композитном материале от времени нахождения образца в растворе. Из результатов микроанализа (**Рис. 3.**) видно, что в образцах содержатся такие элементы как углерод, марганец, калий и кислород.

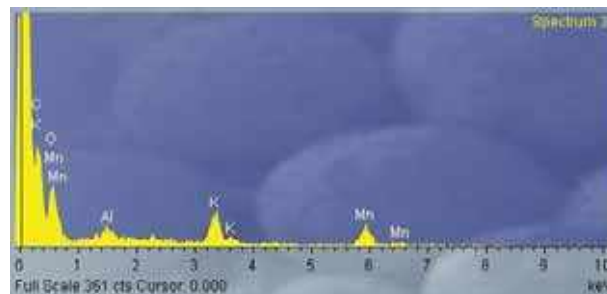


Рис. 3. Результаты элементного микроанализа.

Содержание марганца, в зависимости от времени нахождения в растворе (**Рис. 4.**), составляет от 14.5 до 35.5 процентов. Как видно из рисунка 4 с увеличением времени нахождения в растворе растёт содержание марганца в активном слое электродов суперконденсаторов. Таким образом, удельная ёмкость полученного композита не пропорциональна содержанию марганца. Это следует иметь в виду при выборе оптимальных условий при получении композитных MnO_2 /МУНТ/Al электродов для суперконденсаторов.

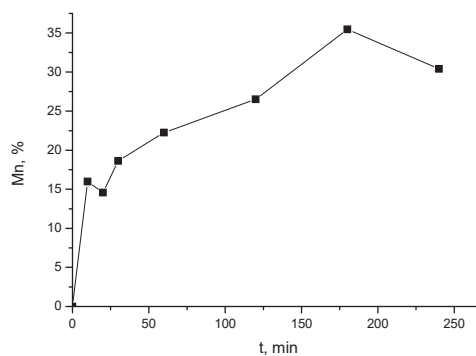


Рис.4. Зависимость содержания марганца в компотном материале от времени нахождения образца в растворе.

Закключение.

В данной работе была разработана методика создания композиционного материала МУНТ/ MnO_2 , выращенного непосредственно на алюминиевой подложке. Полученные образцы являются перспективным материалом для электродов суперконденсаторов. Были подобраны оптимальные режимы создания композиционного материала, при которых достигалось существенное увеличение удельной ёмкости. Максимальное значение удельной ёмкости для композитного материала составило 200 Ф/г. Было достигнуто увеличение удельной ёмкости композитного материала, по сравнению с исходным образцом МУНТ, в семь раз.

Работа выполнена при поддержке государственного задания № 075-00355-21-00.

Литература.

1. N. Guo, M. Li, X. Sun, F. Wang, R. Yang, *Green Chem.*, (2017), 19:2595–2602;
2. H. Sun, S. Xie, Y. Li, Y. Jiang, X. Sun, B. Wang, H. Peng, *Adv. Mater.*, (2016), 28:8431–8438;
3. D. Sheberla, J.C. Bachman, J.S. Elias, C.J. Sun, Y. Shao-Horn, M. Dinca, *Nat. Mater.*, (2017), 16:220–224;
4. D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.L. Taberna, P. Simon, *Nat. Nanotechnol.*, (2010), 5:651–654;
5. H. Wang, Y. Cui, *Carbon. Energy*, (2019), 1(1):13–18;
6. B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, *J Power Sources*, (1997), 66(1):1–14;
7. V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, *Energy Environ Sci*, (2014), 7(5):1597–1614;
8. Y. Shao, M.F. El-Kady, J. Sun, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, B. Dunn, R. Kaner, *Chem. Rev.*, (2018), 118(18):9233–9280;
9. H. Jiang, C. Li, T. Sun, J. Ma, *Nanoscale*, (2012), 4 807–12;
10. X. Lu, M. Yu, G. Wang, T. Zhai, S. Xie, Y. Ling, Y. Tong, Y. Li, *Adv. Mater.*, (2013), 25 267–72;
11. Z. Tang, C. H. Tang, H. Gong, *Adv. Funct. Mater.*, (2012), 22 1272–8;
12. Y.G. Wang, Z.D. Wang, Y.Y. Xia, *Electrochim. Acta*, (2005), 50 5641–6;
13. G. Yu, L. Hu, M. Vosgueritchian, H. Wang, X. Xie, J. R. McDonough, X. Cui, Y. Cui, Z. Bao, *Nano Lett.*, (2011), 11, 2905;
14. X Zhang, D Zhao, Y Zhao, P Tang, Y Shen, C Xu, H Li, Y Xiao, *J. Mater. Chem. A*, (2013), 1 3706;
15. G.P. Pandey, A.C. Rastogi, C.R. Westgate, *J Power Sources*, (2014), 245:857–865;
16. T. Lv, Y. Yao, N. Li, T. Chen, *Angew. Chem. Int Ed*, (2016), 55:9191–9195;
17. E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, F. Beguin, *Appl. Phys. Lett.*, (2000), 77 2421;
18. H. Zhang, G.P. Cao, Y.S. Yang, *Nanotechnology*, (2007), 18 195607;
19. C.G. Liu, M. Liu, F. Li, H.M. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, (2008), 92 143108;
20. N.K. Reddy, J.-L. Meunier, S. Coulombe, *Mater. Lett.*, (2006), 60 3761;
21. R. Vicentini, W. G. Nunes, L. H. Costa, L. M. Da Silva, A. Pascon, P. Jackson, G. Doubek, H. Zanin, *Journal of Energy Storage*, (2019), 23 116–127;
22. L.F. Chen, M. Zhang, X.D. Yang, W.Z. Li, J. Zheng, W.J. Gan, J.L. Xu, *J Alloys Compd.*, (2017), 695:3339–3347;
23. T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Berlinger, P. Simon, *J Power Sources*, (2007), 173(1):633–641;
24. А.Н. Редькин, В.А. Купин, Д.М. Седловец, М.А. Князев, *Неорг. материалы*, (2017), 53 2 132.

SEM end EDX analysis for mineral inclusions in the *Actinidia arguta*

S.M. Motyleva¹, N.V. Kozak¹, N.V. Tetyannikov¹, D.V. Panischeva¹, M.E. Mertvisheva¹,
L.F. Kabashnikova², I.N. Domanskaya², T.S. Pilipovich²

¹Federal Horticultural Research Center for Breeding, Agrotechnology and Nursery,
4, Zagoriyevskaya street, Moscow, 115598, Russia

²Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus
27, Akademicheskaya str., Minsk, 220072, Belarus

In photosynthetic organisms, the accumulation of calcium oxalate crystals at high levels is a normal activity tightly integrated with metabolism. The huge variation in distribution among organs, tissues, and cells among plant species suggests multiple independent origins of crystal formation and its functions. However, Despite their ubiquity, knowledge on the formation and the possible role of these crystals remains limited.

A number of techniques exist for the identification of crystals: X-ray diffraction, Raman microprobe analysis and infrared spectroscopy are the most accurate.

Actinidia arguta is a perennial plant with C3 type of photosynthesis. We studied the isolation and crystallochemical characterization of calcium oxalate crystals in the vegetative organs (kidneys, petiole) and fruits of *Actinidia arguta*. The anatomical features and chemical composition of the inclusions was studied by EDS, combined with an analytical scanning electron microscope JEOL JSM 6090 LA. X-ray microanalysis data are presented in the form of standard protocols which contain the microstructure picture of the sample under study, the table of the data in weighting and atomic correlation, spectra and histograms. The relative error of chemical analysis was as follows: if the content of the element was from 1 to 5%, the error was less than 10%; from 5 to 10% - less than 5%; if the content was more than 10%, the error was less than 2%. The analysis location area was 3 μm , the scan area was not less than 12 μm^2 .

The determination data of quantitative elemental composition, presented in this paper, are fulfilled in the laboratory of electronic microscopy of Federal Horticultural Research Center for Breeding, Agrotechnology and Nursery. The plants were grown in the open on the experimental fields. Cross sections were prepared and placed on a microscope object table covered with carbonic scotch.

In the vegetative organs of actinidia, rod-shaped crystals of two types, collected in bunches (raffids), were found. Thin crystals with pointed ends, 21-24 microns long and 2-3.5 microns thick, and thick crystals, 6-7 microns thick. (Fig.1).

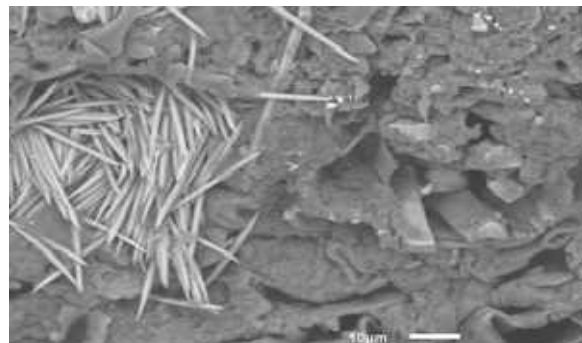


Fig. 1. Calcium oxalate crystals on the cross section of the petiole.

These crystals are arranged alternately around the conductive system (Fig.2).

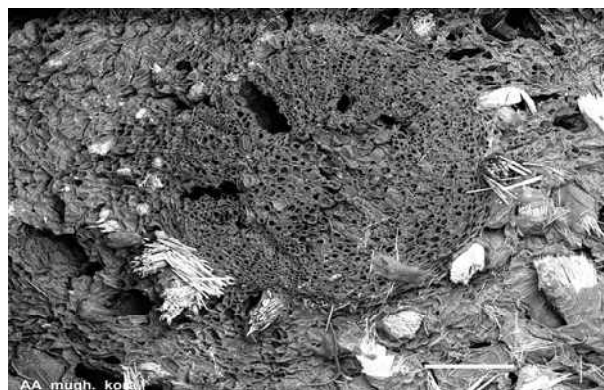


Fig. 2. Calcium oxalate crystals on the cross section of the petiole.

The content of O, C and Ca in mineral inclusions of actinidia plants was determined by X-ray energy-dispersion spectrometry, which corresponds to calcium oxalate (Fig.3).

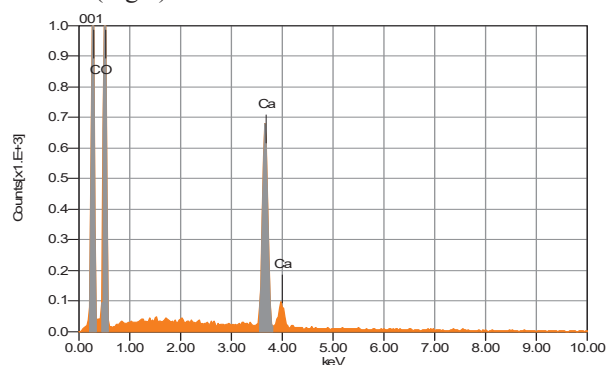


Fig. 3. Chemical composition of crystals found in the vegetative part of actinidia plants.

Crystals of the same type were found in the fruits of actinidia. They are collected in bunches and spread along the entire length of the actinidia fruit. The share of Ca in the fruits of *Actinidia arguta* is up to 8.71 %. The phosphorus content up to 4.44, S varied up to 3.44 wt.%. The average coefficient of variation from 10.88 to 23.24% is characteristic for biologically significant ones.

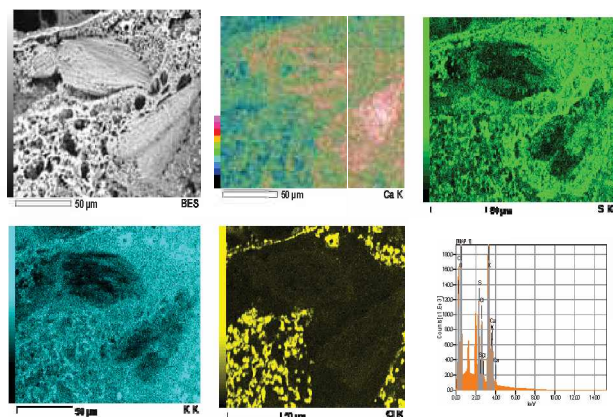


Fig. 4. Map of the distribution of elements in actinidia fruits.

A map of the distribution of elements was obtained (Fig. 4). It was found that the crystals in the fruits are also calcium oxalates. In addition, the composition of the pulp of the fruits of the fruits includes S, K and Cl. It was found that the form and chemical composition of mineral inclusions formed in the vegetative and generative organs of argut *Actinidia arguta* (C3 plants) is different. We assume that crystals perform the function of supporting plants and can be a source of carbon under stress.

The combination of SEM and EDX is a convenient method for determining and analyzing mineral inclusions in plants.

1. G.M. Volk, V.J. Lynch--Holm, T.A. Kostman, L.J. Goss, V.R. Franceschi. Plant biology First published, (2008), 28: <https://doi.org/10.1055/s-2002-20434>

2. P.J. White. Calcium signals in root cells: the roles of plasma membrane calcium channels. Biologia, (2004), 59 (S3): 77-83. DOI: 10.1016 / s0005-2736 (00) 00137-1

The reported study was funded by RFBR and BRFB, project number № 20-516-00012.

Особенности строения материалов, полученных электроискровым спеканием разнородных сталей

А.А. Никулина, А.С. Федорино, С.В. Долгова, А.В. Кузьмин

Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

Многофазные стали в промышленности интересны тем, что разные фазы, входящие в их состав, обладают определенными свойствами, что в целом позволяет получить высокий комплекс механических свойств. Варьируя объемной долей той или иной фазы в таких сталях, возможно существенно изменять механические свойства.

Существуют различные способы получения гетерофазных сталей. К ним относятся ступенчатая закалка, термопластическая деформация, горячее прессование. Недостатком последнего метода является существенное укрупнение зерна при спекании, это сказывается на прочностных свойствах получаемых материалов [1]. Этот недостаток позволяет исключить метод электроискрового спекания [2].

Целью данной работы являлось изучение структуры и химического состава материалов, полученных электроискровым спеканием частиц разнородных сталей.

В качестве спекаемых материалов были использованы частицы из сталей У8 и 12Х18Н10Т, находившихся в перлитном и аустенитном состоянии. Частицы получали на токарном станке при обработке без смазывающей охлаждающей жидкости. Однородность полученной смеси частиц достигали в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6 (частота вращения 100 об/мин). Полученная смесь порошков представлена на рис. 1. Спекание порошковой смеси проводили на установке SPS10-4 Advanced Technology при температуре 1100 °С в течение 5 и 20 минут.

Исследования структуры и химического состава материала спеченных образцов проводили с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50 XVP с приставкой для микро-рентгеноспектрального анализа INCA. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ССМ НГТУ

Общий вид полученных материалов с распределением химических элементов представлен на рис. 2. Светлые области на указанном снимке соответствуют исходным частицам легированной стали, более темные – частицам углеродистой стали. Объемные доли разнородных материалов примерно одинаковы. Объемная доля пор не превышает 3 %.

Основными структурными составляющими полученных материалов являются аустенит с карбидами, перлит, феррит и мартенсит.

Результаты фрактографических исследований полученных материалов после трехточечного изгиба показали, что разрушение участков, соответствующих разным сталям, происходит по различным механизмам. При этом для аустенитных участков в материалах, полученных при спекании в течение 20 минут, характерно грубое межзеренное разрушение за счет образовавшейся карбидной сетки. Для материалов, полученных спеканием в течение

5 минут, аустенитные участки разрушаются по вязкому механизму. Участки исходной углеродистой стали для материалов, полученных и при 5, и при 20 минутах спекания, характеризуются ручьистым строением (для перлитной структуры) и крупным ямочным строением (для феррита).

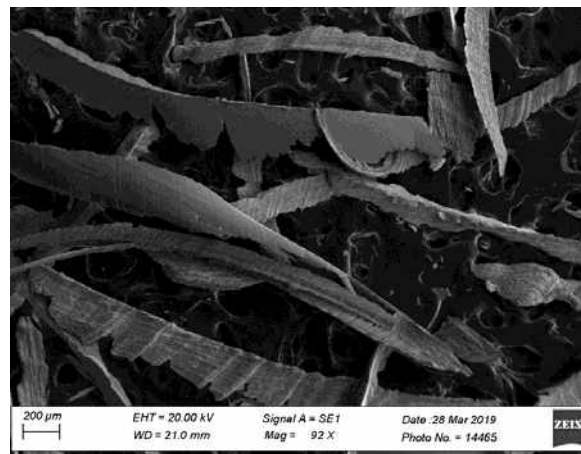


Рис. 1. Смесь частиц сталей У8 и 12Х18Н10Т, полученных на токарном станке.

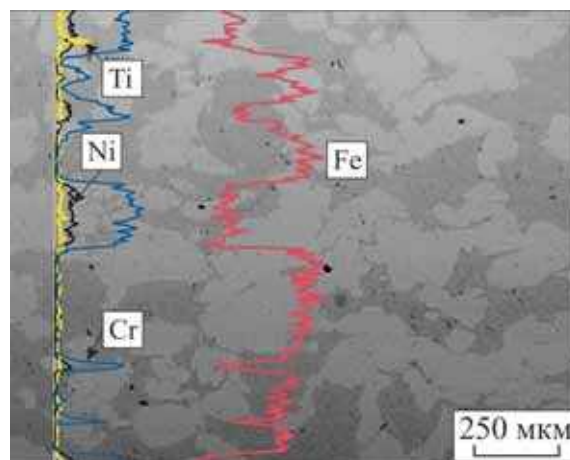


Рис. 2. Общий вид материала, полученного электроискровым спеканием частиц сталей У8 и 12Х18Н10Т.

Таким образом, материалы, полученные электроискровым спеканием частиц разнородных сталей, полученных токарной обработкой, являются многофазными. Основными структурными составляющими являются аустенит, феррит, перлит и мартенсит.

1. Райченко, А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. – М.: Металлургия, 1987. – 128 с.

2. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // J. of Materials Science. – 2006. – Vol. 41. – P. 763–777.

От метра до нанометра

Ю.А. Новиков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

Представлена реализация наношкалы в России – современная система передачи размера от Первичного эталона длины – метра, в нанодиапазон [1]. Система позволяет на растровых электронных микроскопах (РЭМ) и атомно-силовых микроскопах (АСМ) проводить измерения размеров элементов микро- и наноструктур, используемых в микро- и нанoeлектронике, лежащих в диапазоне 10 нм – 100 мкм.

Реализация наношкалы основана на концепции метрологии линейных измерений нанометрового диапазона, которая обеспечивает единство линейных измерений в нанометровом диапазоне в России. Концепция включает в себя:

- материальный носитель Первичного эталона единицы длины – метра,
- измерители наноперемещений на основе лазерных интерферометров,
- двухмерные (2D) или трехмерные (3D) измерители наноперемещений на основе РЭМ (для 2D) или АСМ (для 3D), перемещения по двум или трем координатам которых контролируются лазерными интерферометрическими измерителями наноперемещений,
- трехмерные тест-объекты – материальные носители нанометрового размера по трем координатам, геометрические параметры которых аттестуются на 2D или 3D измерителях наноперемещений,
- методы калибровки РЭМ и АСМ, расположенных у потребителя, с помощью трехмерных тест-объектов для работы в нанодиапазоне,
- РЭМ и АСМ, на которых реализованы методы измерений размеров рельефных наноструктур и соответствующие им математическое и программное обеспечение,
- национальные стандарты на тест-объекты нанометрового размера и методики поверки и калибровки РЭМ и АСМ.

Структурная схема системы передачи размера единицы длины в нанодиапазон, представленная на рис. 1 и рис. 2, демонстрирует связи отдельных элементов концепции друг с другом. Числа рядом с элементами схем – номера российских стандартов, регламентирующих работу данных элементов схем.

Первичный эталон единицы длины – метр, определяется [2] через длину волны излучения *He-Ne* лазера, стабилизированного по линии насыщенного поглощения в молекулярном йоде. При этом за основу определения метра взято постоянство скорости света в любой инерциальной системе координат. Величина скорости света постулирована

$$c = 299792458 \text{ м/с.}$$

Частота излучения данного лазера принята

$$\nu = 473612214705 \text{ кГц.}$$

Таким образом, длина волны лазера составляет

$$\lambda = 632.99139822 \text{ нм.}$$

Первичный эталон метра [2], реализующий этот физический принцип, обеспечивает воспроизведение метра с абсолютных погрешностью 0.02 нм.

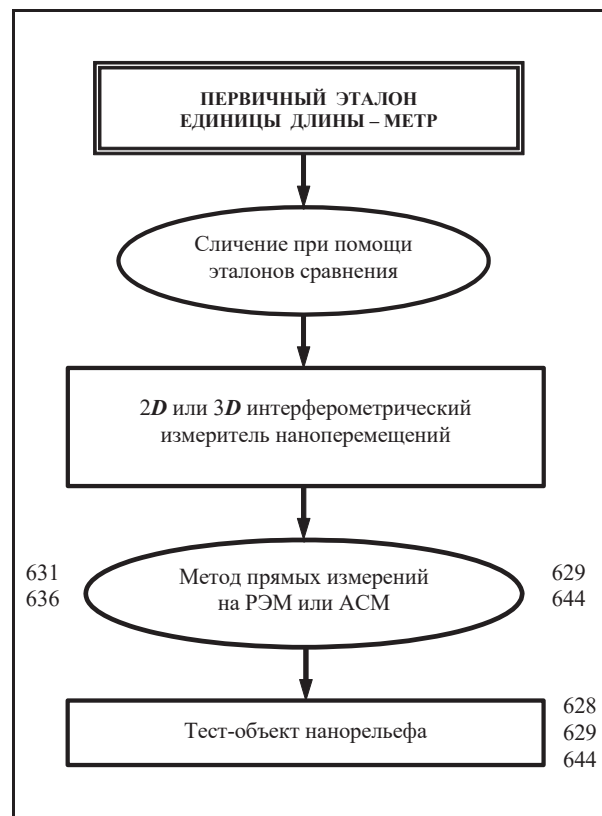


Рис. 1. Часть структурной схемы системы передачи размера единицы длины в нанодиапазон, реализуемая в метрологических организациях.

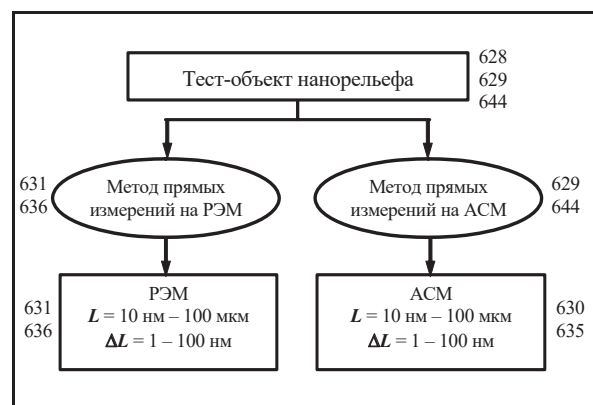


Рис. 2. Часть структурной схемы системы передачи размера единицы длины в нанодиапазон, реализуемая у потребителя.

В качестве 2D или 3D интерферометрического измерителя наноперемещений можно использовать РЭМ [3] или АСМ [4], перемещения зондов которых контролируются лазерными интерферометрами. В

России в качестве $3D$ измерителя используется атомно-силовой микроскоп оригинальной конструкции, управляемый лазерным интерферометрическим измерителем наноперемещений (ЛИИН) [5]. Параметры $3D$ измерителя составляют: диапазон перемещений по X и Y 1 – 3000 нм, по Z – 1 – 1000 нм, точность измерений по X и Y 0.5 нм, по Z – 0.5 – 3 нм.

Для увеличения точности интерферометрических измерений в конструкции ЛИИН заложена комбинация методов интерферометрии и фазометрии [5]. Оптическая схема измерений реализована на основе двулучевой интерференции с использованием модифицированного интерферометра Майкельсона. В качестве материального носителя единицы длины используется $He-Ne$ лазер типа “ЛГН-304” российского производства. С целью обеспечения максимальной чувствительности и быстродействия в ЛИИН реализована схема измерений на основе двухчастотного лазерного гетеродинного интерферометра с переносом частоты измерительного сигнала в радиодиапазон.

Параметры созданного ЛИИН составили: диапазон измерения перемещений 1 нм – 10 мм, дискретность отсчета 0.1 нм, абсолютная погрешность измерений 0.5 нм – 3 нм, максимальное значение измеряемой скорости перемещения 3 мм/с.

Тест-объект нанорельефа является основным элементом физической передачи размера от Первичного эталона длины – метра, к потребителю. В качестве такого тест-объекта в России используется тест-объект *МШПС-2.0К* (Мера Ширины и Периода Специальная, номинальное значение шага 2.0 мкм, Кремниевая) [6].

Тест-объект представляет собой рельефные шаговые структуры на поверхности кремниевой пластины, плоскость которой совпадает с кристаллографической плоскостью (100) кремния. Элементы шаговых структур (выступы и канавки) имеют трапециевидный профиль с большими углами наклона боковых стенок. Боковые стороны канавок совпадают с кристаллографическими плоскостями {111} кремния, а дно канавок и верх выступов – с кристаллографическими плоскостями {100} [6]. Угол наклона боковой стороны рельефа относительно нормали к поверхности пластины кремния равен углу между кристаллографическими плоскостями кремния (100) и (111) и является природной константой.

Тест-объекты *МШПС-2.0К* могут иметь разные размеры элементов (ширины выступов и канавок и их высоты и глубины), но один номинальный размер шага 2000 нм. Высота выступов может быть сделана

в диапазоне 100 – 1200 нм, ширины выступов (размер верхнего основания выступа) – в диапазоне 10 – 700 нм, а проекции боковой наклонной стенки – в диапазоне 100 – 900 нм.

Тест-объект *МШПС-2.0К* прошел международные сличения в России и Германии [7]. На него был выдан Сертификат об утверждении типа средства измерений.

Методы прямых измерений [8] позволяют калибровать РЭМ, включая размер пикселя на изображении и диаметр электронного зонда, и АСМ, включая цену деления шкалы микроскопа и радиус острия кантилевера, и определять размеры всех элементов тест-объекта *МШПС-2.0К* в процессе калибровки РЭМ и АСМ. Это дает возможность проводить измерения линейных размеров L на РЭМ и АСМ в диапазоне 10 нм – 100 мкм с погрешностью ΔL , равной 1 нм на нижней границе диапазона и 100 нм на верхней границе.

Для нормативного обеспечения нанометрологии в России разработаны 7 национальных стандартов [9], регламентирующих создание и применение тест-объектов, аналогичных *МШПС-2.0К*, для поверки и калибровки РЭМ и АСМ. Эти стандарты обеспечивают функционирование структурной схемы, представленной на **рис. 1** и **рис. 2**.

1. V.P. Gavrilenko, Yu.A. Novikov, A.V. Rakov, P.A. Todua, Proceedings of SPIE, 2009, 7405, 740504-1 – 740504-8.
2. В.Л. Федорин, Российская метрологическая энциклопедия, С.-Петербург: Издательство “Лики России”, 2001, 228-231.
3. W. Haessler-Grohne, H. Bosse, Measurement science and technology, 1998, 9, 1120-1128.
4. G. Dai, F. Pohlenz, H-U. Danzebrink, M. Xu, K. Hasche, G. Wilkening, Review of Scientific Instruments, 2004, 75, No. 4, 962-969.
5. С.А. Дарзбек, Ж. Желкобаев, В.В. Календин, Ю.А. Новиков, Труды ИОФАН, 2006, 62, 14-35.
6. Ч.П. Волк, Е.С. Горнев, Ю.А. Новиков, Ю.В. Озерин, Ю.И. Плотников, А.М. Прохоров, А.В. Раков, Микроэлектроника, 2002, 31, № 4, 243-262.
7. Ч.П. Волк, Е.С. Горнев, В.В. Календин, В.Б. Митюхляев, Ю.А. Новиков, Ю.В. Озерин, А.В. Раков, H. Bosse, C.G. Frase, 12 Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии, Черноголовка, “Богородский печатник”, Тезисы докладов, 2001, 128.
8. Yu.A. Novikov, V.P. Gavrilenko, Yu.V. Ozerin, A.V. Rakov, P.A. Todua, Proceedings of SPIE, 2007, 6648, 66480R-1 – 66480R-11.
9. В.П. Гавриленко, Е.Н. Лесновский, Ю.А. Новиков, А.В. Раков, П.А. Тодуа, М.Н. Филиппов, Известия РАН. Серия физическая, 2009, 73, № 4, 454-462.

Калибровка РЭМ по двум координатам с использованием одного аттестованного размера

Ю.А. Новиков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

Представлены 2 метода калибровки растрового электронного микроскопа (РЭМ), работающего в режиме сбора вторичных медленных электронов (ВМЭ), по двум координатам с использованием одного аттестованного размера [1,2]. В качестве тест-объекта для калибровки РЭМ применяется тест-объект, выполненный из монокремния и имеющий в своем составе шаговые структуры [1,2], состоящие из канавок (рис. 1), и крестообразные выступы [2] (рис. 2).

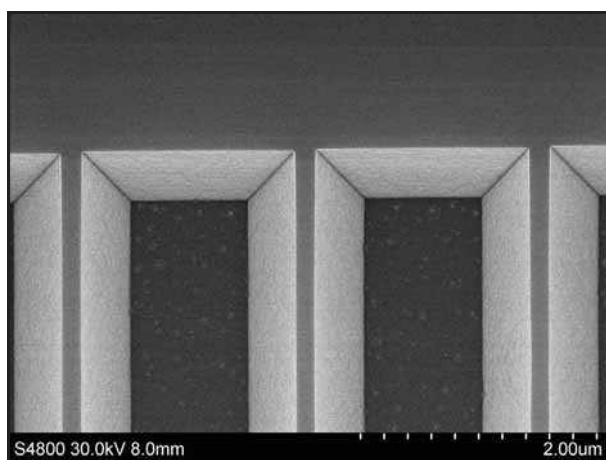


Рис. 1. Изображение в РЭМ концевой участка шаговой структуры тест-объекта.

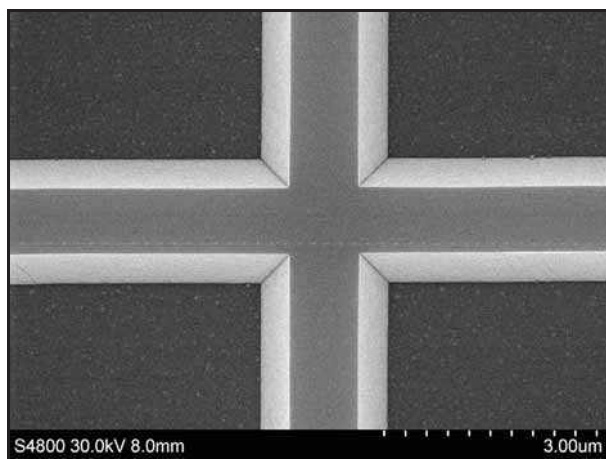


Рис. 2. Изображение в РЭМ крестообразного выступа тест-объекта.

Все элементы рельефа имеют трапецевидные профили с большими углами наклона боковых стенок. Плоскости боковых стенок рельефа совпадают с кристаллографическими плоскостями $\{111\}$ кремния, а плоскости вершины выступов и дна канавок совпадают с кристаллографическими плоскостями $\{100\}$ (рис. 3 и рис. 4). Аттестованным параметром

является шаг шаговой структуры, номинальный размер которого составляет $t = 2000$ нм [2].

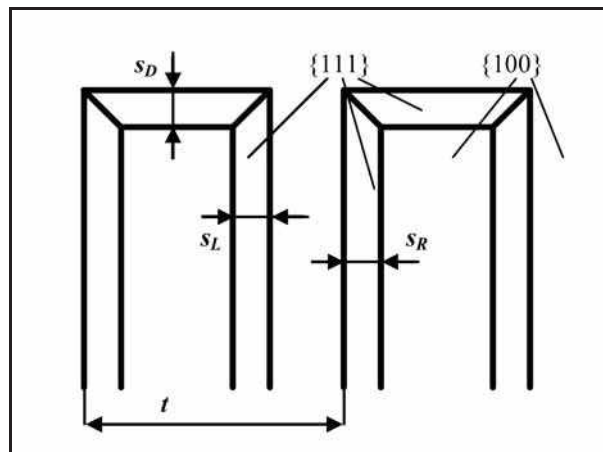


Рис. 3. Схема концевой участка шаговой структуры тест-объекта с указанием положений кристаллографических плоскостей кремния и параметров структуры, используемых при калибровке РЭМ.

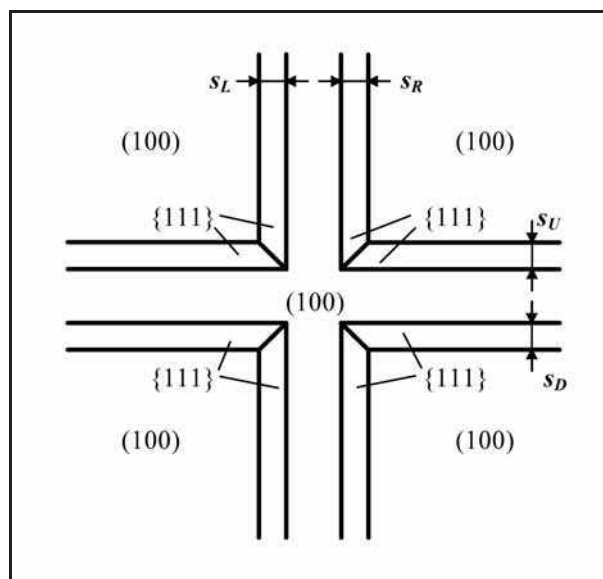


Рис. 4. Схема крестообразной структуры тест-объекта с указанием положений кристаллографических плоскостей кремния и параметров структуры, используемых при калибровке РЭМ.

В основе обоих методов положено, что у такой конструкции тест-объекта проекции боковых наклонных стенок выступов и канавок по обоим направлениям равны друг другу

$$s_L = s_R = s_U = s_D = s. \quad (1)$$

На рис. 5 показана связь граничных точек выступа и канавки тест-объекта (рис. 5а) с контрольными точками на схеме ВМЭ сигнала (рис. 5б).

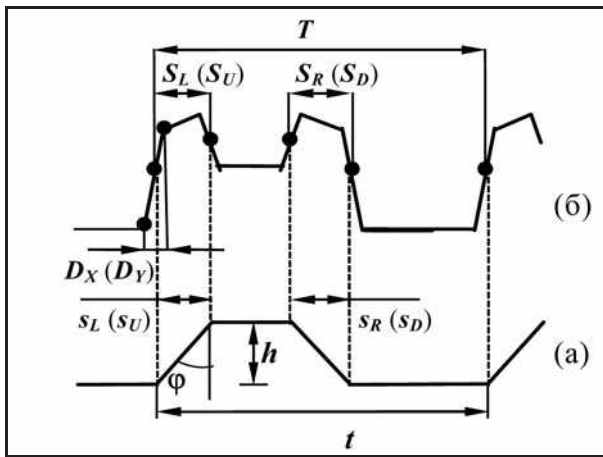


Рис. 5. Схема связи граничных точек выступа и канавки (а) с контрольными точками на схеме ВМЭ сигнала (б).

В начале калибровки определяется величина проекции боковой наклонной стенки

$$s = S(t/T), \quad (2)$$

$$S = (S_L + S_R)/2 = (S_U + S_D)/2, \quad (3)$$

где t – аттестованное значение шага тест-объекта, а остальные параметры показаны на рис. 5.

В методе 1 (калибровка по шаговой структуре) размеры пикселя на РЭМ изображении в разных направлениях будут определяться выражениями

$$m_X = 2s/(S_L + S_R), \quad (4)$$

$$m_Y = s/S_D, \quad (5)$$

а размеры зонда вдоль разных направлений

$$d_X = m_X D_X, \quad (6)$$

$$d_Y = m_Y D_Y, \quad (7)$$

параметры которых определены по шаговой структуре.

В методе 2 (калибровка по крестообразному выступу)

$$m_X = 2s/(S_L + S_R), \quad (8)$$

$$m_Y = 2s/(S_U + S_D), \quad (9)$$

а размеры зонда вдоль разных направлений определяются выражениями (6) и (7), параметры которых определены по крестообразной структуре.

Кроме размеров пикселя и диаметра зонда по разным направлениям представленные методы позволяют определять углы неортогональности зонда относительно плоскости сканируемого образца.

Метод 1 позволяет определить угол наклона α_X только относительно оси X

$$\operatorname{tg} \alpha_X = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{S_L - S_R}{S_L + S_R}. \quad (10)$$

Здесь параметры выражения (10) определяются из рис. 1.

Метод 2 позволяет определять углы α_X и α_Y наклона тест-объекта относительно осей X и Y

$$\operatorname{tg} \alpha_X = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{S_L - S_R}{S_L + S_R}, \quad (11)$$

$$\operatorname{tg} \alpha_Y = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{S_U - S_D}{S_U + S_D}. \quad (12)$$

Здесь параметры выражений (11) и (12) определяются из рис. 2.

Необходимо отметить, что для определения углов наклона калибровка РЭМ не является необходимой.

Экспериментальная проверка методов калибровки осуществлялась на РЭМ *S 4800* [2] при энергии электронов зонда 30 кэВ. В таблицах приведены результаты калибровки РЭМ по методу 1 (таблица 1) и по методу 2 (таблица 2) и размеры пикселя, указанные фирмой изготовителем РЭМ.

Таблица 1. Результаты калибровки РЭМ по концевым участкам шаговой структуры тест-объекта и размеры пикселя, указанные фирмой изготовителем РЭМ.

	m , нм/пик	d , нм
Ось X	2.0017 ± 0.0010	13.6 ± 0.3
Ось Y	1.973 ± 0.002	17.5 ± 0.9
Фирма	1.984375	–

Таблица 2. Результаты калибровки РЭМ по крестообразному элементу тест-объекта и размеры пикселя, указанные фирмой изготовителем РЭМ.

	m , нм/пик	d , нм
Ось X	3.324 ± 0.003	17.4 ± 0.9
Ось Y	3.311 ± 0.003	16.8 ± 0.6
Фирма	3.307292	–

Необходимо отметить, что различия в размерах пикселя в разных методах калибровки определяются разными увеличениями РЭМ при регистрации изображений (рис. 1 и рис. 2). Кроме того, фирма изготовитель РЭМ не указывает диаметры зондов своих РЭМ.

В таблице 3 приведены углы α наклона тест-объекта относительно разных осей сканирования по концевым участкам шагового элемента тест-объекта и по крестообразному элементу тест-объекта.

Таблица 3. Результаты измерений углов α наклона тест-объекта относительно осей X и Y сканирования по методам 1 и 2.

Ось	α , град.	
	Метод 1	Метод 2
X	-0.64 ± 0.03	-0.64 ± 0.03
Y	–	-0.43 ± 0.03

Совпадение наклонов относительно оси X в обоих методах обусловлено тем, что оба элемента, по которым проводится калибровка, находятся на одном тест-объекте.

1. Ч.П. Волк, Ю.А. Новиков, А.В. Раков, П.А. Тодуа, Измерительная техника, 2008, № 6, 18-20.

2. Yu.A. Novikov, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2017, 11, No. 4, 890–896.

Механизмы формирования изображений в РЭМ

Ю.А. Новиков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

Современные растровые электронные микроскопы (РЭМ) работают в трех режимах: низковольтном (НВ) при энергии электронов зонда $E \leq 2$ кэВ и двух высоковольтных ($E > 2$ кэВ) при регистрации обратно рассеянных электронов (ОРЭ) и вторичных медленных электронов (ВМЭ).

До недавнего времени не удавалось создать аналитические модели формирования изображения в РЭМ во всех этих режимах. Надежды на применение метода Монте-Карло также не оправдались. В работе [1] было проведено сравнение экспериментальных ВМЭ сигналов с модельными, которое показало, что метод Монте-Карло в растровой электронной микроскопии не работает.

Это связано с тем, что в методе Монте-Карло не учитывается один из механизмов генерации вторичных электронов – эффект стряхивания поверхностных электронов [2], который в ряде случаев значительно (в десятки раз) превышает традиционный эффект [3] от ионизации атомов облучаемого вещества.

В докладе представлены аналитические модели формирования изображения в РЭМ, работающем в НВ режиме и высоковольтном режиме при регистрации ОРЭ и ВМЭ.

На рис. 1 приведены схемы генерации электронами 1 зонда РЭМ и обратно рассеянными электронами 2 медленных электронов 3 за счет ионизации атомов вещества и электронов 4 за счет эффекта стряхивания поверхностных электронов.

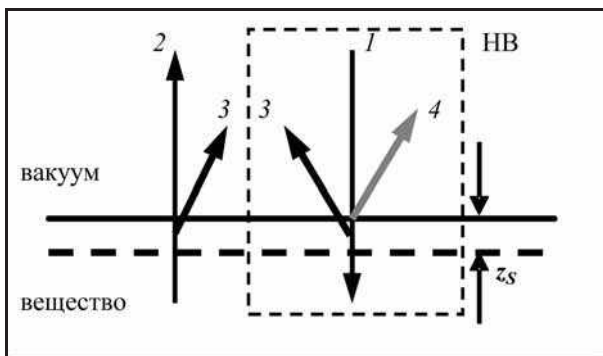


Рис. 1. Схема формирования низковольтных электронов.

Низковольтные электроны 3 образуются в тонком приповерхностном слое толщиной z_s [3] за счет ионизации атомов вещества, а стряхнутые электроны 4 испускаются из поверхностных состояний только в том случае, если налетающий электрон движется из вакуума в твердое тело [2]. Поэтому электроны зонда 1 генерируют электроны 4, а обратно рассеянные электроны 2 их не генерируют. Таким образом, в низковольтном режиме работает только часть схемы, обведенная на рис. 1 штриховой линией.

Из угловой зависимости выхода ионизационных и стряхнутых электронов можно получить, что сигнал НВ электронов задается выражением

$$V_{\text{НВ}}(t) = \int |\text{grad } S(x, y)| F(x, y, t) dx dy, \quad (1)$$

где $S(x, y)$ – функция, описывающая рельеф поверхности, а $F(x, y, t)$ – характеризует плотность распределения электронов в зонде РЭМ, t – координата сканирования. На рис. 2 приведены экспериментальные и модельные результаты, подтверждающие правильность формулы (1). При этом плотность распределения электронов в зонде принята согласно работе [4] гауссовской

$$F(x, y, t) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{((x-t)^2 + y^2)}{2\sigma^2}\right). \quad (2)$$

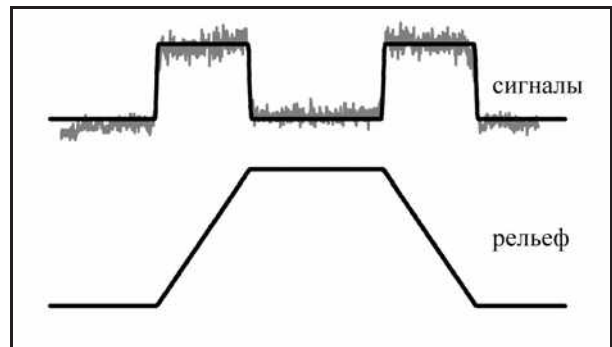


Рис. 2. Выступ с трапецевидным профилем рельефа и большими углами наклона боковых стенок и НВ сигнал РЭМ от этого рельефа, полученный при $E = 1$ кэВ, с наложенным на него модельным сигналом.

Генерация обратно рассеянных электронов осуществляется за счет четырех механизмов

$$V(t) = A_1 V_1(t) + A_2 V_2(t) + A_3 V_3(t) - A_4 V_4(t). \quad (3)$$

Здесь $V_1(t) - V_4(t)$ описывают 4 механизма формирования изображения, а параметры $A_1 - A_4$ (положительные величины) определяют вклады соответствующих механизмов в формирование ОРЭ сигнала.

$$V_i(t) = \int S(x, y) F_i(x, y, t) dx dy, \quad (4)$$

где $F_i(x, y, t)$, $i = 1 - 4$ – характеризуют плотность распределения электронов в соответствующих зонах, формирующих данный механизм.

Первый механизм $V_1(t)$ описывает генерацию сигнала налетающими электронами зонда РЭМ. Второй механизм формирует изображение первичными электронами, испытывающими многократное рассеяние в мишени. Третий механизм описывает генерацию изображения за счет вторичных электронов, испытывающих многократное рассеяние в веществе. Четвертый механизм определяется первичными и вторичными электронами, которые за счет многократного рассеяния изменили направление движения и летят назад.

Форма зондов у всех механизмов взята гауссовской (2). Различаются они только диаметрами зондов

$$d = \sigma\sqrt{2\pi} \approx 2.5\sigma,$$

которые у разных механизмов разные: $d_1 = 10 - 30$ нм, $d_2 = 300 - 500$ нм, $d_3 = 1.5 - 2.5$ мкм, $d_4 = 4 - 5$ мкм. Конкретные величины диаметров зависят от энергии электронов зонда РЭМ и вида вещества исследуемого образца.

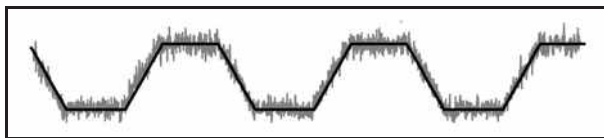


Рис. 3. Формирование ОРЭ сигнала только за счет первого механизма.

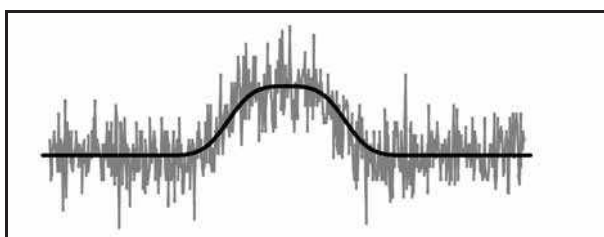


Рис. 4. Формирование ОРЭ сигнала только за счет четвертого механизма. Сигнал от канавки, а смотрится как от выступа.

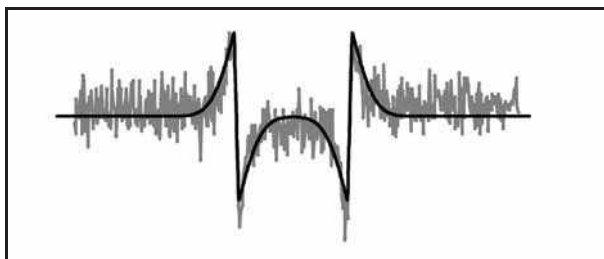


Рис. 5. Формирование ОРЭ сигнала только за счет первого и четвертого механизмов.

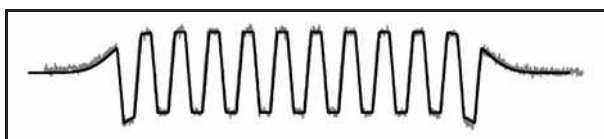


Рис. 6. Формирование ОРЭ сигнала от шаговой структуры только за счет первого и четвертого механизмов.

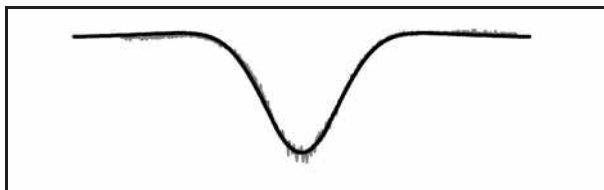


Рис. 7. Формирование ОРЭ сигнала за счет первого, третьего и четвертого механизмов.

На рис. 3 – рис. 7 приведены экспериментальные ОРЭ сигналы и наложенные на них модельные сигналы с разными вкладами разных механизмов.

Формирование ВМЭ изображения основано на том, что низковольтные электроны генерируются электронами зонда и обратно рассеянными электронами (рис. 1). В этом случае выражение, описывающее ВМЭ сигнал, будет иметь вид

$$V_{\text{ВМЭ}}(t) = A_{\text{ОРЭ}} V_{\text{ОРЭ}}(t) + A_{\text{НВ}} V_{\text{НВ}}(t), \quad (5)$$

в котором вклады ОРЭ и НВ сигналов ($A_{\text{ОРЭ}}$ и $A_{\text{НВ}}$ соответственно) определяются энергией электронов зонда и веществом, из которого изготовлен исследуемый образец.

На рис. 8 приведены НВ, ОРЭ и ВМЭ сигналы, полученные на РЭМ при $E = 1$ кэВ и отнормированные так, чтобы выполнялось условие (5), а на рис. 9 показаны модельные сигналы, наложенные друг на друга. Хорошо видно, что реальные и модельные сигналы удовлетворяют выражению (5).

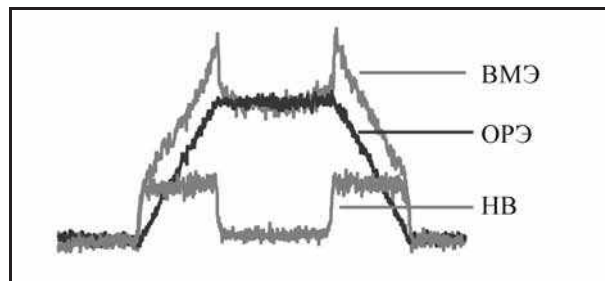


Рис. 8. НВ, ОРЭ и ВМЭ сигналы, полученные при сканировании на РЭМ выступа с трапециевидным профилем рельефа и большими углами наклона боковых стенок, наложенные друг на друга.

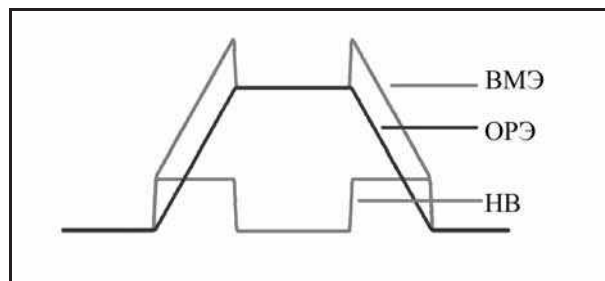


Рис. 9. Модельные НВ, ОРЭ и ВМЭ сигналы от выступа с трапециевидным профилем рельефа и большими углами наклона боковых стенок, наложенные друг на друга.

Все экспериментальные результаты хорошо описываются представленными аналитическими моделями даже в области краевых элементов (рис. 6), где форма сигналов сильно искажена.

1. Ю.А. Новиков, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2017, № 8, 73-86.
2. Ю.А. Новиков, А.М. Прохоров, А.В. Раков, Поверхность. Физика, химия, механика, 1993, № 3, 22-24.
3. И.М. Бронштейн, Б.С. Фрайман, Вторичная электронная эмиссия, М.: Наука, 1969, 407 с.
4. Yu.A. Novikov, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2013, 7, No. 6, 1277-1282.

Измерения на РЭМ размеров рельефных структур в технологическом процессе производства микросхем

Ю.А. Новиков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

В России создана система передачи размера от Первичного эталона длины – метра, в нанодиапазон [1], которая позволяет на растровых электронных микроскопах (РЭМ) проводить измерения размеров элементов микросхем, лежащих в диапазоне 10 нм – 100 мкм.

Однако, применение этой системы в технологии производства микросхем встречает ряд трудностей, связанных с тем, что в основе измерения размеров лежит условие, что увеличение микроскопа и диаметр его зонда остаются такими же, как и в процессе калибровки РЭМ. Но при переходе от калибровки РЭМ к измерению на нем размеров элементов микросхем требуется смена тест-объекта на измеряемый объект. При этом всегда меняется как увеличение микроскопа, так и диаметр его зонда.

Изменение увеличения связано с тем, что элементы микросхем имеют разные размеры, различающиеся в десятки и даже сотни раз. Это требует частой перекалибровки РЭМ под данный размер. Диаметр зонда меняется в связи с тем, что при смене тест-объекта на измеряемый объект требуется подфокусировка микроскопа.

Поэтому потребовалось решить 2 задачи. Во-первых, создать метод калибровки РЭМ в широком диапазоне увеличений, который позволял бы произвольно менять увеличение РЭМ и при этом давал возможность всегда знать его величину. Во-вторых, создать метод измерения размеров при неизвестных величинах диаметра зонда РЭМ.

Первая задача была решена в работе [2], в которой предложено калибровать не увеличение РЭМ (размер пикселя на изображении), а виртуальный тест-объект (ВТО), имеющий следующие свойства:

1. ВТО не связан с реальным тест-объектом и измеряемым объектом,
2. ВТО не зависит от фокусировки зонда,
3. ВТО сохраняет свою величину при изменении увеличения РЭМ,
4. ВТО меняет свою величину при изменении увеличения РЭМ.

На первый взгляд свойства 3 и 4 противоречат друг другу. Однако, такие объекты существуют. Это, например, метка, впечатываемая в кадр изображения. На **рис.1** и **рис. 2** приведены изображения меток РЭМ при разных увеличениях. Метки имеют один и тот же декларируемый размер $l_d = 300$ нм (свойство 3) и разную длину метки L_m (свойство 4).

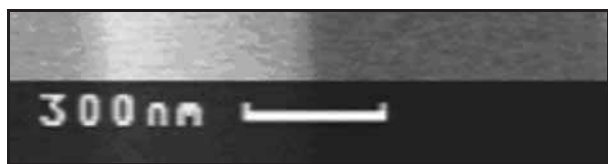


Рис. 1. Изображение метки с малым увеличением РЭМ.



Рис. 2. Изображение метки с большим увеличением РЭМ.

Длина метки L_m связана с размером метки l_m выражением

$$L_m = Ml_m + L_0, \quad (1)$$

где M – увеличение РЭМ, L_0 – начальная (нулевая) длина метки. По умолчанию предполагается, что $l_m = l_d$, а $L_0 = 0$. Однако, это не так. Поэтому в процессе калибровки надо определить значения величин l_m и L_0 для каждого декларируемого размера метки l_d . Тогда, измерив на изображении длину метки L_m и зная величины l_m и L_0 , можно с помощью выражения (1) всегда определить увеличение РЭМ.

Для калибровки метки необходимо использовать тест-объект с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок (например, МШПС-2.0К [3]). При этом выбирается один из выступов тест-объекта и он сканируется на РЭМ, работающем в режиме сбора вторичных медленных электронов (ВМЭ), при разных увеличениях и разных декларируемых размерах метки. На **рис. 3** приведены сигналы, полученные при таком сканировании.

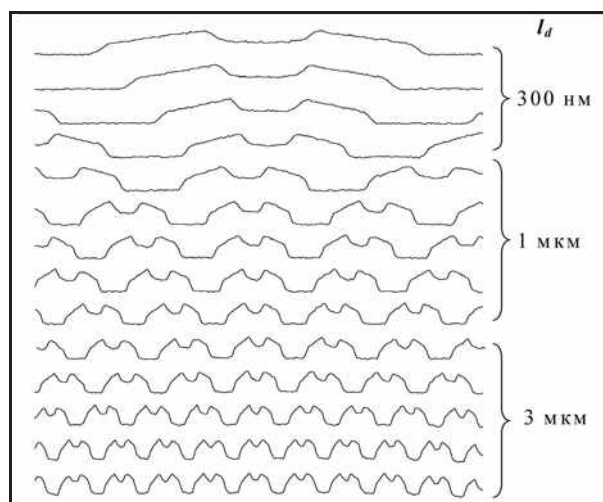


Рис. 3. Сигналы, полученные на РЭМ при сканировании одного и того же места шаговой структуры тест-объекта МШПС-2.0К с разным увеличением (разной длиной метки) и разных декларируемых размерах метки 300 нм, 1 мкм и 3 мкм.

На сигналах измеряется размер S (см. **рис. 4**), характеризующий проекцию боковой наклонной стенки выступа.

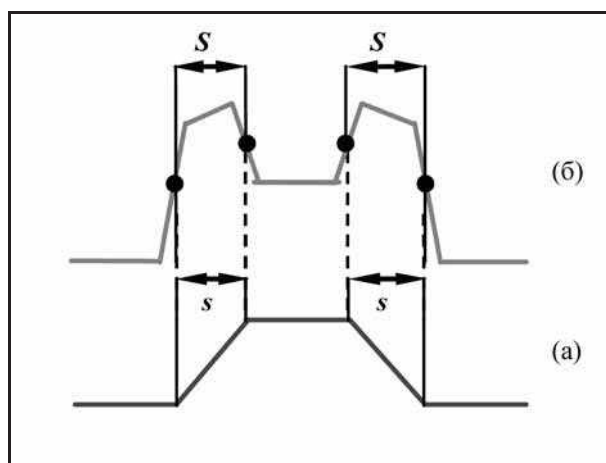


Рис. 4. Связь граничных точек выступа (а) с контрольными точками схемы ВМЭ сигнала (б), лежащих на середине соответствующих отрезков схемы сигнала.

Строится зависимость величины S от длины метки L_m для каждого декларируемого размера метки l_d (рис. 5), из которой определяются параметры метки: размер метки l_m и начальная длина метки L_0 .

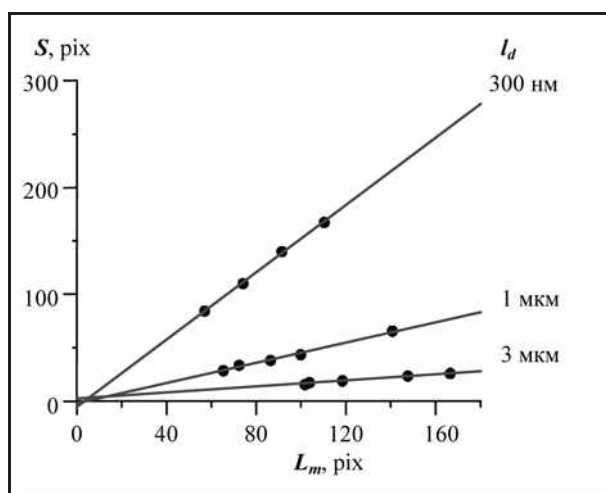


Рис. 5. Зависимость размера S сигналов РЭМ от длины метки для декларируемых размеров метки 300 нм, 1 мкм и 3 мкм. Прямые линии соответствуют линейным приближениям соответствующих данных.

В таблице приведены определенные таким образом параметры метки микроскопа *CamScan S-4*. Работа на РЭМ с откалиброванной меткой показала, что параметры метки сохраняют свои значения в течение месяца.

Таблица. Параметры метки, полученные в результате ее калибровки.

l_d	Параметры метки	
	l_m/l_d	L_0 , pix
300 нм	1.104 ± 0.007	3.7 ± 0.5
1 мкм	1.104 ± 0.007	4.7 ± 0.6
3 мкм	1.224 ± 0.016	-15.5 ± 1.4

Таким образом, используя калибровку метки, можно проводить длительные измерения на РЭМ

линейных размеров микро- и наноструктур в широком диапазоне размеров элементов микросхем без дополнительной перекалибровки микроскопа.

Вторая задача – измерения на РЭМ размеров элементов рельефа без знания величины диаметра электронного зонда, была решена в работах [4,5]. В [4] предложен метод дефокусировки зонда РЭМ. Он основан на том, что на РЭМ производится сканирование рельефа при сфокусированном зонде и нескольких дефокусировках.

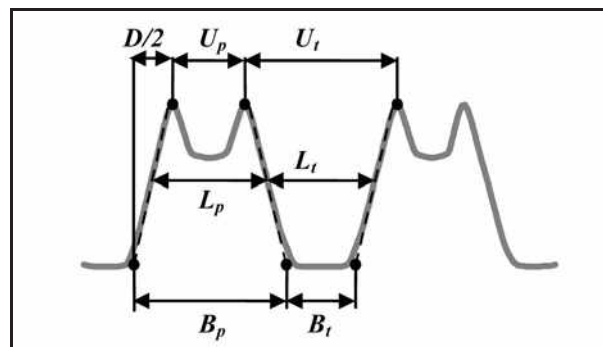


Рис. 6. Схема ВМЭ сигнала, получаемого при сканировании в РЭМ шаговой структуры с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок, с параметрами, характеризующими сигнал.

На рис. 6 приведена схема ВМЭ сигнала, полученного на РЭМ при сканировании структуры, состоящей из выступов и канавок с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок. На сигналах при разных фокусировках измеряются 4 величины – расстояния между максимумами (U_p , U_t), размер нижнего основания сигнала (B_p , B_t), средние линии сигналов (L_p , L_t) и проекция боковой стороны сигнала ($D/2$). Строится зависимость параметров U , B и L от параметра D и проводится линейная аппроксимация этих данных и экстраполяция линий к значению $D = 0$ (см. рис. 7).

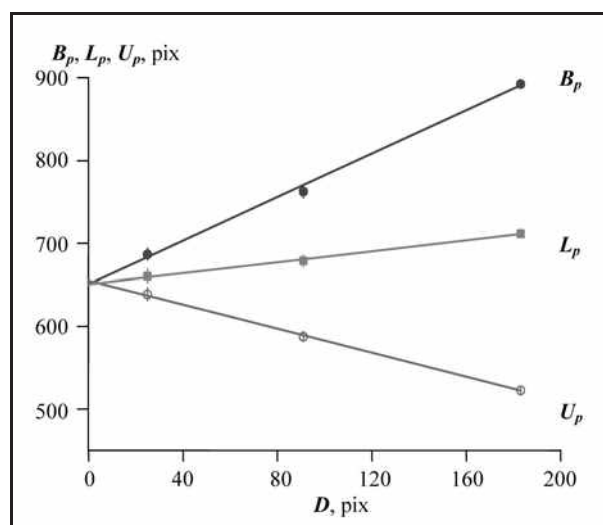


Рис. 7. Зависимости размеров контрольных отрезков, определенных на сигналах РЭМ при сканировании выступа.

Как оказалось при $D = 0$ в пределах ошибок все 3 линии пересекаются в одной точке. Это и есть измеряемый размер трапецевидной структуры. Осталось только определить какой же размер трапецевидного рельефа измеряется методом дефокусировки зонда РЭМ.

Решение этого вопроса удалось получить с помощью виртуального растрового электронного микроскопа (ВРЭМ) [6]. ВРЭМ это компьютерной программы, которая, используя входные данные, воспроизводящие размеры и форму исследуемого на реальном РЭМ объекта, генерирует изображение, аналогичные изображению, полученному на реальном РЭМ. Отличительной особенностью ВРЭМ является то, что мы знаем какие характеристики имеют структуры на входе виртуального микроскопа, а у реального РЭМ мы этого не знаем.

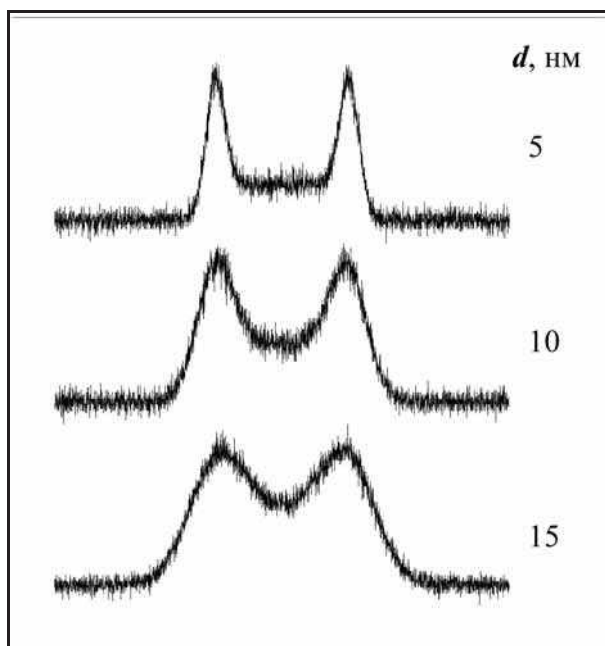


Рис. 8. Формы сигналов, из которых состоят сгенерированные при разных диаметрах зонда d ВМЭ изображения трапецевидного выступа с малыми углами наклона боковых стенок и шириной 30 нм.

На ВРЭМ [5] при разных диаметрах зонда (дефокусировка) были сгенерированы изображения выступов и канавок с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок. На сигналах ВРЭМ были измерены параметры U , B , L и построены их зависимости от величин D . Экстраполя-

ция этих зависимостей в ноль показала, что измеряемыми параметрами в методе дефокусировки зонда являются нижние основания выступов и канавок. На **рис. 9** приведены зависимости U_p , B_p и L_p от D для выступа с шириной средней линии трапеции $l_p = 30$ нм (нижнее основание $u_p = 31$ нм, верхнее основание $b_p = 29$ нм, высота 20 нм).

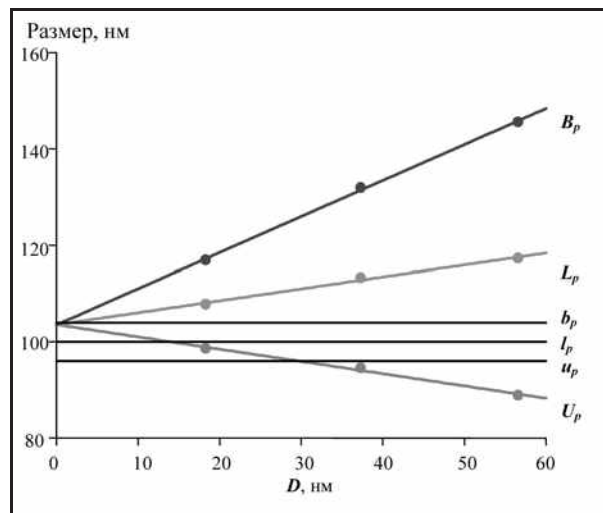


Рис. 9. Зависимости размеров контрольных отрезков U_p , B_p и L_p , определенных на сгенерированных ВРЭМ сигналах выступа, от параметра D .

Таким образом, представленные методы позволяют проводить измерения размеров микро- и наноструктур в технологическом процессе производства микросхем.

1. V.P. Gavrilenko, Yu.A. Novikov, A.V. Rakov, P.A. Todua, Proceedings of SPIE, 2009, 7405, 740504-1 – 740504-8.
2. Ч.П. Волк, Е.С. Горнев, Ю.А. Новиков, Ю.В. Озерин, Ю.И. Плотников, А.В. Раков, Микроэлектроника, 2004, 33, № 6, 419-428.
3. Ч.П. Волк, Е.С. Горнев, Ю.А. Новиков, Ю.В. Озерин, Ю.И. Плотников, А.М. Прохоров, А.В. Раков, Микроэлектроника, 2002, 31, № 4, 243-262.
4. V.P. Gavrilenko, V.A. Kalnov, Yu.A. Novikov, A.A. Orlikovsky, A.V. Rakov, P.A. Todua, K.A. Valiev, E.N. Zhikharev, Proceedings of SPIE, 2009, 7272, 727227-1 – 727227-9.
5. Ю.А. Новиков, Микроэлектроника, 2017, 46, № 1, 61-71.
6. Ю.А. Новиков, Микроэлектроника, 2014, 43, № 6, 456-467.

Приготовление образцов планарного сечения атомарно тонких слоев двумерных материалов со связями Ван-дер-Ваальса для электронно-микроскопических исследований

А.С. Приходько¹, Н.И. Боргардт¹, М. Heilmann², J.M.J. Lopes²

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1

²Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Leibniz-Institut im Forschungsverbund Berlin, 10117, Hausvogteiplatz 5-7

Двумерные (2D) материалы на основе графена (EG) и гексагонального нитрида бора (h-BN) привлекательны для создания атомарно тонких транзисторов для гибкой электроники [1]. Рост слоев h-BN на графене сопровождается образованием наночастиц, структура которых мало изучена [2].

В настоящей работе для выявления атомарного строения наночастиц BN предложен способ приготовления тонких фольг планарного сечения для электронно-микроскопических исследований.

Объект исследования представлял собой 2D гетероструктуру h-BN/EG, сформированную на 6H-SiC(0001) [3]. Тонкие фольги приготавливались в электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 650 и изучались в просвечивающем электронном микроскопе Titan Themis 200 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

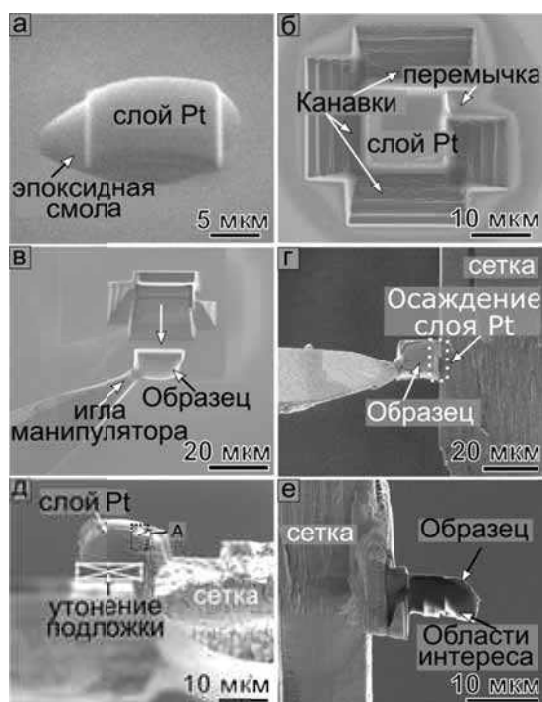


Рис. 1. Изображения основных этапов приготовления образца планарного сечения гетероструктуры h-BN/EG.

На первом шаге (рис. 1а) приготовления фольги защита структуры на основе EG и h-BN осуществлялась путем последовательного формирования на поверхности слоев эпоксидной смолы и платины (Pt). На втором шаге, при помощи ионного пучка формировались канавки вокруг защитных слоев, как показано на рис. 1б. Затем на третьем шаге после подрезания образца снизу и распыления фиксирующей перемычки при помощи иглы манипулятора извлекался фрагмент структуры, как продемонстри-

ровано на рис. 1в, и переносился на медную сетку с последующей фиксацией на ней путем осаждения Pt в области, отмеченной пунктирной линией на рис. 1г. Причем первоначально сетка помещалась в камеру микроскопа таким образом, чтобы ее зубчики и слои гетероструктуры находились в одной плоскости. После закрепления образца на сетке камера микроскопа открывалась и сетка с образцом устанавливалась перпендикулярно ее первоначальному положению. Это позволило осуществлять утонение образца так, чтобы в результате фольга представляла собой слой подложки и выращенные на ней слои 2D материалов, покрытые тонким слоем смолы. При финальном утонении образца сначала осуществлялось кратковременное распыление ионным пучком в небольшой области (стрелка А рис. 1д) для обнаружения границы поверхности подложки и защитных слоев. Затем последовательно образец утонялся со стороны подложки и защитных слоев до состояния тонкой фольги (рис. 1е).

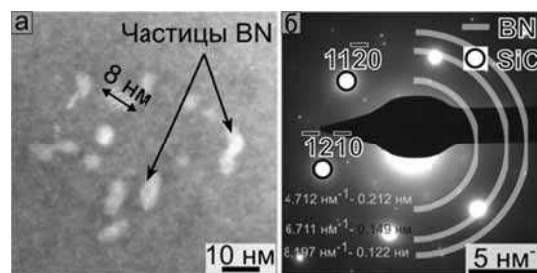


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение частиц BN (а) и дифракционная картина (б) образца планарного сечения гетероструктуры h-BN/EG.

Электронно-микроскопические исследования подготовленной фольги позволили обнаружить частицы BN, размер которых составляет около 8 нм, как показано на микрофотографии рис. 2а. Дифракционная картина фольги показана на рис. 2б. На ней выявляются рефлексы от плоскостей подложки типа (11 $\bar{2}$ 0), и дифракционные кольца, обусловленные частицами BN, диаметры которых согласуются со структурой вюрцита.

Таким образом, приготовленный образец планарного сечения, предложенным способом, позволил установить, что рост BN на EG сопровождается формированием частиц BN произвольной ориентации со структурой типа вюрцит.

1. Yankowitz M., Ma Q., et. al. Nat. Rev. Phys., (2019), 1, 112–125.

2. Heilmann M, Bashouti M., et. al. 2D materials, (2018), 5, 025004.

3. Heilmann M., Prikhodko A., et. al. ACS Appl. Mater. Interfaces, (2020), 12, 8897–8907

Для подтверждения адгезионных свойств полученных образцов, на них была высажена культура мезенхимальных стволовых клеток.

Результаты и их обсуждение.

1. Проведено сравнительное травление образцов дентальных имплантатов марки ВТ-6 (Ti4Al6V), наиболее часто используемой в медицине. Раствора поверхности в растворах щелочи не происходит. Химическое травление наиболее эффективно проходит на сплавах TiNi в растворах $3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$; $1\text{HCl}:1\text{H}_2\text{SO}_4$. Титан марки ВТ-6 при электрохимическом травлении в растворах $\text{NH}_4\text{F}:\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ протравливается образуя структуру с параметрами порядка 10 нм.

2. Для определения размерных характеристик сформированной поверхности проведено изучение рельефа методами оптической и атомно-силовой микроскопии. Результаты сканирования позволяют предположить, что в зависимости от выбранного режима травления формируется наноструктурированная поверхность с параметрами шероховатости от 10 до 100 нм. При этом поверхность однородна по всему образцу, для подтверждения однородности сканирование проводилось в полуконтактном режи-

ме в 3 различных областях исследуемого образца, область сканирования 50×50 мкм.

3. Проведены исследования образцов, полученных химическим, электрохимическим методами, а также имплантатов с покрытиями из диоксида титана, на цитотоксичность методом МТС-теста.

Используемая литература:

1. Михайлова А. М., Лясников В.Н. Дентальные имплантаты и суперионный эффект // Новое в стоматологии. 1999. № 2. С. 13-23.
2. O.H. Andersson, G. Lui, K.Kangasniemi and J.Juhanoja // J. Mater. Evaluation of the Acceptance of Glass in Bone / Sci.: Materials in Medicine. 1992. Vol. 3. P. 145-150.
3. Морозов А. И. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дисс., к.х.н. М., 2014. 316 с.
4. Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile // Journal American Chemical. Society. 1955. V. 77. № 18. P. 4708-4709.

Применение методов РЭМ и ДСК для исследования изменений надмолекулярной структуры и кристалличности фторполимеров в процессе их растворения/диспергирования в сверхкритических флюидах

Н.В. Садовская^{1,2}, Р.С. Хатинов², А.С.Авилов¹, С. А. Хатинов^{2,3}

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 59

²ООО «НПП «Арфлон», 1-ый Вешняковский проезд, д. 2

³Вятский государственный университет, г. Киров, ул. Московская, д. 36

Фторполимеры отличаются высокой химической стойкостью, лучшей среди пластмасс термо- и морозостойкостью, высокой атмосферостойкостью, биологической инертностью, низкими значениями коэффициентов трения и теплопроводности. Фторопласты получили широкое применение в различных отраслях промышленности, что способствовало созданию их многотонажного производства, которое сопровождается накоплением большого количества отходов, связанных с отсутствием экспрессной, простой и дешевой технологии их переработки.

Известно, что сверхкритические флюиды (СКФ) обладают высокой растворяющей способностью, поэтому с середины 1980-х, когда были созданы установки для их относительно легкого получения, СКФ стали широко использовать для растворения различных материалов. Были проведены экспериментальные исследования и для фторполимеров: установлена растворимость в сверхкритическом CO₂ полифторакрилатов, частичная растворимость полиперфторпропиленоксида, перфторполиэфиров, ряда низкомолекулярных фракций политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1, 2].

В цели настоящей работы входило: расширить методику обработки в СКФ на высокомолекулярные фракции ПТФЭ и сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ), определить условия возможного их растворения/диспергирования. При этом особое внимание уделить изменениям надмолекулярной структуры и кристалличности фторполимеров, возникающим в процессе растворения/диспергирования.

Объекты исследования: Ф4 – образцы блочного спеченного высокомолекулярного ПТФЭ, а также порошок ПН40; AP100, AP200 – образцы Ф4, облученные гамма-квантами Co-60 при температуре выше точки плавления кристаллической фазы дозами 50, 200 кГр; Ф4НТД – образцы низкомолекулярного тонкодисперсного ПТФЭ; Ф4Д – продукт эмульсионной полимеризации ТФЭ; Ф4МБ – сополимер ТФЭ с гексафторпропиленом (ГФП, 7–15%), Ф50 – сополимер ТФЭ с перфторвинилпропиловым эфиром (ПФПЭ, ~2%); Ф4М – сополимер ТФЭ с перфторвинилпропиловым эфиром (ПФПЭ, <1%).

Методы: Обработку проводили в сверхкритических углероде (скCO₂) и перфтороктане (скПФО), давление среды варьировали в интервале 50–100 Мпа. Времена выдержи образцов – от 24 до 48 часов. Морфологию полученных в жидком азоте сколов полимерных образцов, а также порошков и осадков исследовали методом РЭМ. Использовали сканирующий электронный микроскоп высокого

разрешения с автоэмиссионным катодом JSM 7500F фирмы JEOL. Исследования выполняли в режиме вторичных электронов, ускоряющее напряжение варьировали от 2 до 5 кВ, разрешение при этом составляло ≤ 5 нм. Элементный состав определяли методом РСМА: применяли энергодисперсионную рентгеновскую приставку к микроскопу INCA Penta FET-x3 фирмы OXFORD INSTRUMENTS. Для анализа кристаллической структуры полимеров (переходов плавление/кристаллизация) использовали метод ДСК (прибор DSK 204 F1 Phoenix) фирмы Netzsch.

Получены результаты по изменению плотности, пористости, кристалличности, молекулярной массы и надмолекулярной структуры исследуемых фторполимеров после обработки в скCO₂ и скПФО. Проведен анализ структуры и морфологии частиц, выпадающих в осадок, в зависимости от режимов охлаждения и сброса давления в реакционной камере.

Показано, что обработка Ф4 и других гомополимеров ТФЭ (Ф4НТД, Ф4Д) в заданных условиях не приводит к существенному изменению внешнего вида образцов, растворение/диспергирование не наблюдается. Однако плотность снижается в пределах 3–5%, что указывает на увеличение пористости материалов, кристалличность, согласно данным ДСК, увеличивается на 30–50%, молекулярная масса снижается. Кроме того, наблюдаются значительные изменения надмолекулярной структуры: происходит уменьшение толщины (до 100 нм) и протяженности ламелей (Ф4, рис. 1а), формирование ламеллярных сферолитов (диаметром 10–20 мкм) с тангенциальной ориентацией макромолекул (Ф4, рис. 1б; Ф4Д, рис. 1в; Ф4НТД, рис. 1г).

Иная картина наблюдается для образцов Ф4, облученных гамма-квантами Co-60 при температуре выше точки плавления кристаллической фазы. Известно [3], что исходные образцы AP200 имеют центрально-симметричную фибриллярную сферолитоподобную структуру (рис. 2а). После обработки в сверхкритике (в зависимости от ее условий) AP200 может либо частично растворяться/диспергироваться в скCO₂ и при последующем охлаждении кристаллизироваться и выпадать в осадок, при этом образуются частицы порошка размером 0.1–1 мм с пластинчатой сотовой структурой (рис. 2г). Либо растворяться/диспергироваться полностью и при последующей

кристаллизации выпадают в осадок, сформированный однородными наночастицами размером ≤ 100 нм (рис. 2в). Подобным образом ведут себя и сополимеры с ТФА: Ф4МБ и Ф50, которые до обработки в сверхкритике имели также центрально-симметричную сферолитоподобную фибриллярную структуру (рис. 2 б, в).

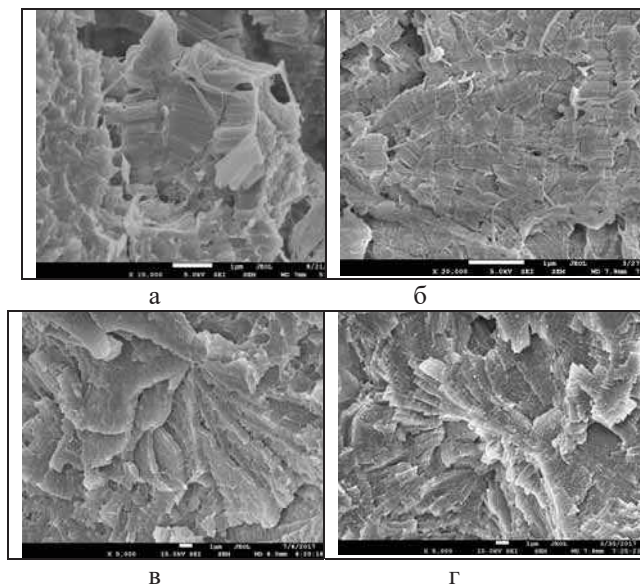


Рис. 1. РЭМ-изображения надмолекулярной структуры полимеров в зависимости от условий “сверхкритической обработки”: а – Ф4 исходный, б – Ф4 (365 °С, 20 МПа, 15 вес. % скПФО, 24 часа, быстрый сброс, кристаллизация при нормальных условиях); в – Ф4Д, г – Ф4НТД (365 °С, 16 МПа, 37 вес. % скСО₂, 48 часов, медленный сброс, кристаллизация в нормальных условиях)

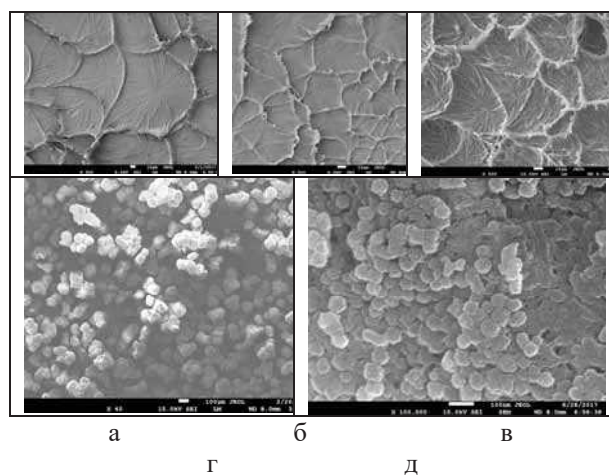


Рис. 2. РЭМ-изображения надмолекулярной структуры полимеров в зависимости от условий “сверхкритической обработки”: а – Ар200 исходный; б – Ф4МБ исходный; в – Ф50 исходный; г – Ар200, масштабная метка 100 мкм (365 °С, 90 МПа, 10 вес. % скСО₂, 24 часа, кристаллизация в скСО₂); д – Ар200, масштабная метка 100 нм (365 °С, 20 МПа 6 вес. % скПФО, 24 часа, быстрый сброс, кристаллизация в нормальных условиях).

Таким образом, основными результатами работы являются следующие: показана возможность растворения/диспергирования фторопласта. Определены условия, при которых предварительно облученный ПТФЭ и сополимеры ТФЭ с ГФП и ПФПЭ практически полностью диспергируются в частицы порошка размером < 100 нм.

Инициирование процессов изменения надмолекулярной структуры и диспергирования облученного ПТФЭ в скСО₂ и скПФО открывает перспективы разработки технологий получения наноразмерных порошков для нанесения покрытий и создания композитов, получения высокопористых материалов и утилизации производственных отходов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»

1. Л.Н. Никитин, М.О. Галлямов, Э.Е. Саид-Галиев, А.Р. Хохлов, В.М. Бузник. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008, ЛП, 3, С. 56–64.
2. Yu. E. Vopilov, L.N Nikitin, G.Yu. Yurkov, E.P Kharitonova, A.R Khokhlov, V.M. Bouznik. *J.of Supercritical Fluids*, 2012, 62, 204–210.
3. S.A. Khatipov, S.A. Serov, N.V. Sadovskaya, E.M. Konova. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, 81, 256–263.

Применение методов РЭМ и РСМА для характеристики частиц приземного аэрозоля

Н. В. Садовская¹, Д.П. Губанова², А.И. Скороход², М.А. Иорданский², А.С. Авилов¹, В.М. Минашкин³

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 59

²Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Москва, Пыжевский переулок, д. 3

³АО ВНИИХТ, ГК Росатом, Москва, Каширское шоссе 33

Как известно [1, 2], благодаря уникальности и изменчивости своих свойств аэрозоль играет активную роль в атмосферных процессах, определяющих состояние экосистемы и приводящих к изменению климата Земли. Эта роль возрастает в условиях крупного промышленного мегаполиса при наличии локальных источников генерации частиц и особого режима воздушных потоков, формируемого плотной застройкой, микроклиматом и рельефом города.

Морфологические характеристики, а также элементный состав аэрозольных частиц существенно зависят от их природы, механизмов образования и последующих процессов эволюции. Поэтому они могут служить своеобразным индикатором городских антропогенных источников. Кроме того, информация о морфологических свойствах важна при моделировании структуры атмосферных аэрозолей и описании процессов их химической трансформации, переноса, эмиссии и осаждения.

В докладе представлены результаты исследования морфологии и элементного состава аэрозольных частиц, содержащихся в приземном слое атмосферы г. Москвы, по данным комплексного сезонного эксперимента по изучению физико-химических свойств приземного аэрозоля, проводимого в ИФА им. А.М. Обухова РАН.

Аэрозольные пробы отбирали на гидрофобные фторопластовые фильтры и фильтры из ткани Петрянова при различных сезонных, синоптических и метеорологических условиях и разной антропогенной нагрузке (включая период локдауна в Москве во время пандемии коронавируса весной 2020 г.).

Морфологию аэрозольных частиц исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM 7500F фирмы JEOL. Элементный состав определяли методом рентгеноспектрального микроанализа. Использовали аналитическую приставку к растровому электронному микроскопу: энергодисперсионный микроанализатор INCA Penta FET-x3 фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Великобритания). Анализатор был оборудован кремний-литиевым детектором с азотным охлаждением, разрешение по углероду составляло 129 эВ. Калибров-

ку детектора осуществляли по излучению CoK_α от эталонного металлического кобальта

Рассмотрены характерные размеры, форма и структура отдельных аэрозольных частиц в приземном слое атмосферы г. Москвы с учетом их химического состава и в сравнении с микрофизическими параметрами аэрозоля. Обсуждаются возможные источники эмиссии частиц в городскую среду, в том числе за счет атмосферного переноса загрязняющих примесей из других регионов.

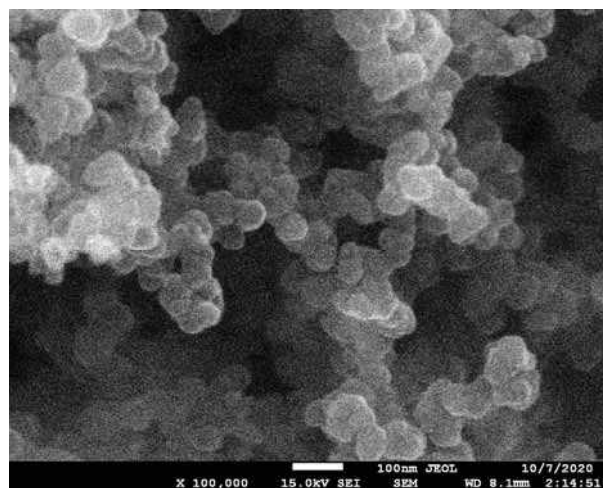


Рис. 1. Наночастицы углеродной пыли, отобранные в период локдауна в Москве во время пандемии коронавируса весной 2020 г. Масштабная метка 100 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН а также при поддержке РФФИ: проекты №№ 19-05-00352, 19-05-50088.

1. J.H. Seinfeld, S.N. Pandis. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, 2 nd Edition. New York: Wiley, USA, 2006, 1232, 2.

2. Л.С. Ивлев, Ю.А. Довгалюк. Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999, 194.

Применение дифракционных картин в сходящемся пучке для определения полярности образцов арсенида галлия

В.А. Сазонов¹, А.С. Приходько¹, Н.И. Боргардт¹, В.Н. Кукин¹, И.П. Казаков²

¹ Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», 124498, г. Москва, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, г. Москва, Россия

Гетероструктуры GaAs/Ge/GaAs, выращенные эпитаксиальными методами, находят применение в качестве топологических изоляторов [1] и нелинейных оптических преобразователей, в которых слои GaAs развернуты на 90° в плоскости подложки.

Для выявления такого разворота необходимо определять полярность слоев GaAs. Эффективным способом определения полярности кристаллических решеток является метод дифракции в сходящемся пучке, основанный на сравнении распределения интенсивностей (узоров) в дифракционных дисках. В [2] для определения полярности в кубическом 3C-SiC использовалась ось зоны [110]. В GaAs ось зоны [110] неприменима вследствие незначительного различия узоров в дисках типа 111 и 002.

В настоящей работе для определения полярности в GaAs проводилось моделирование дифракционных картин в разных осях зоны и результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными.

Гетероструктура со слоями GaAs/Ge/GaAs была выращена на подложке GaAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе Titan Themis 200. Образцы поперечного сечения приготавливались на микроскопе Helios Nanolab 650 методом In-Situ Lift-Out.

Следуя [3], для определения полярности в GaAs использовались оси зоны $[uv0]$. Моделирование серий дифракционных картин в сходящемся пучке осуществлялось в многоволновом приближении в хорошо известном программном пакете EMS. Модель кристалла GaAs строилась с учетом пространственной группы 216, параметра решеток 0,5653 нм и позиций атомов в виде Ga (0, 0, 0), As (1/4, 1/4, 1/4). Серии дифракционных картин рассчитывались при толщинах образца от 50 нм до 200 нм с шагом 1 нм, длине камеры 460 мм, угле сходимости падающего пучка 3,48 мрад и с учетом возбуждения 22 пучков в случае оси зоны [110] и 24 пучков – в осях зоны [100], [210] и [310].

Выбор оси зоны осуществлен путем сравнения узоров в дифракционных дисках типа 002. Для каждой изображения вычислялся коэффициент корреляции Пирсона $\rho(t)$ дисков 002 и $\bar{0}02$, при этом изображение диска $\bar{0}02$ было подвергнуто зеркальному преобразованию.

Полученные графики коэффициентов корреляции представлены на рис. 1. Из него видно, что для осей зоны [100], [110] и [210] коэффициент корреляции принимает значения выше 0,85. Такие значения свидетельствуют о высоком сходстве узоров в дисках типа 002. Коэффициент корреляции для зоны [310] не превышает 0,6 в диапазоне толщин от 50 нм

до 120 нм, что говорит о значительных различиях в узорах дисков и позволяет использовать эту ориентацию для определения полярности кристаллических решеток GaAs.

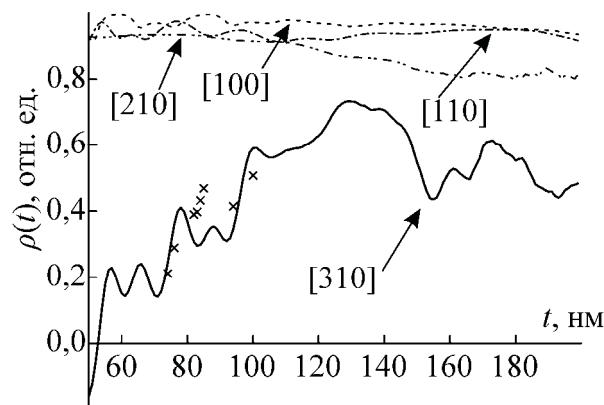


Рис. 1. Кривые коэффициента корреляции Пирсона $\rho(t)$ в разных осях зоны.

Крестиками на рис. 1 отмечены коэффициенты корреляции, посчитанные по экспериментальным изображениям. Имеющиеся различия между экспериментальными и теоретическими величинами коэффициентов корреляции могут быть связаны с присутствующей на экспериментальных изображениях шумовой составляющей и незначительным наклоном экспериментальной дифракционной картины относительно точной ориентации.

На рис. 2 представлены дифракционные картины в осях зоны [210] и [310] при толщине образца 70 нм, демонстрирующие отсутствие различий в узорах в дисках типа 002 в оси зоны [210] и значительные различия в узорах в оси зоны [310].

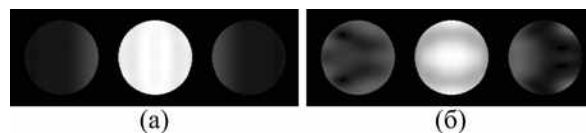


Рис. 2. Расчетные дифракционные картины в осях зоны [210] (а) и [310] (б).

Таким образом, в настоящей работе установлено, что эффективной ориентацией для определения полярности в GaAs является ось зоны [310].

1. D. Zhang et al. *Phys. Rev. Lett.* 111, 156402 (2013).
2. J. Komiyama et al. *J. of Cryst. Growth.* 298, 223 (2007).
3. K. Tanaka et al. *J. of Appl. Cryst.* 48, 736 (2015).

Анализ изменения формы структурных элементов при деформировании

В.Н.Соколов¹, О.В.Разгулина¹, Д.И.Юрковец¹, М.С.Чернов¹

¹ Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова.
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, геологический факультет

В докладе рассматриваются вопросы получения количественной характеристики формы структурных элементов минеральных нано- и микроструктурированных материалов на различных этапах их деформирования. Одним из немногих современных методов непосредственного изучения микро- и наноструктуры является электронная микроскопия высокого разрешения (растровая или сканирующая и просвечивающая). Данный метод позволяет получать изображения исследуемой структуры, а также, в случае использования систем микроанализа, проводить изучение их химического состава. При исследовании применен метод количественного анализа структур по изображениям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), реализованный в специализированном программном обеспечении «СТИМАН» (от английского STructural IMAge ANalysis) [1]. Разработанный авторами программный пакет «СТИМАН», включает модули, обеспечивающие количественную обработку РЭМ-изображений, с целью изучения морфологических особенностей структурных элементов образцов (пор, частиц и поровых каналов), определение интегральных характеристик микро- и наноструктуры, статистическую обработку получаемых данных и т.д.

Известно, что методы РЭМ-исследований справедливо относят к сугубо локальным, что при точечных исследованиях, получении единичного РЭМ-изображения, не позволяет говорить о свойствах исследуемого объекта в целом. С целью преодоления этого ограничения растровой электронной микроскопии в «СТИМАН» анализу подвергаются серии разномасштабных изображений объекта, полученные на разных участках поверхности исследуемого образца или нескольких образцов, относящихся к одному и тому же объекту исследований. В результате анализа получается массив количественных данных о строении объекта, охватывающий все масштабные уровни структурных элементов, составляющих объект изучения. Проведение таких исследований до и после, и на различных этапах деформирования образцов, позволяет выявлять закономерности изменения морфологических параметров структурных элементов, как интегральных для всего объекта изучения, так и в рамках отдельных масштабных уровней структуры.

С целью наиболее полного описания строения исследуемых образцов была использована специальная методика, в рамках которой деформированию подвергался образец сравнительно малых размеров, строение которого возможно достаточно детально описать. Исследования выполнены на природных и модельных мономинеральных образцах глин, которые являются высокопористыми мине-

ральными нано- и микроструктурированными образованиями. Для сохранения естественной структуры влажных образцов, образцы для исследования в РЭМ готовились методом вакуумной морозной сушки [2].

Результаты исследования показали, что при одноосном деформировании без возможности бокового расширения (до давления в 0,6 МПа) в образцах поры различных размерных категорий в процессе сжатия не закрываются монотонно, а имеют различную скорость и порядок закрытия. Даже при отсутствии существенной деформации в строении образца, происходит перераспределение вклада пор различных категорий в общую пористость, которое может быть значительнее, чем сокращение общей пористости. Также было установлено, что в образце под действием нагрузки в первую очередь происходит закрытие наиболее крупных пор, и только после завершения этого процесса происходит деформирование остального порового пространства.

В результате всестороннего сжатия глинистых образцов (до 0,5 МПа) в них формируются отдельные зоны ориентированных структурных элементов. На примере количественного анализа строения природных глинистых образцов ледникового генезиса показано, что в процессе деформирования происходит существенное уменьшение (более чем в 10 раз) вклада макропор (с эквивалентным диаметром >100 мкм) и увеличение вклада крупных (10-100 мкм) и мелких (1-10 мкм) микропор (в 1,3-1,4 раза) в общую пористость грунта. При этом вклад ультрамикропор (<0,1 мкм) и тонких микропор (0,1-1 мкм) практически не меняется, но уменьшается коэффициент формы ультрамикропор, то есть форма таких пор становятся более вытянутой, при этом до конца они не смыкаются. Этот факт указывает на то, что в процессе всестороннего сжатия в образце деформируются все структурные элементы, сложенные минеральными частицами, включая и мельчайшие ультрамикроагрегаты. Также отмечается, что в ходе деформирования макропоры, крупные и тонкие микропоры приобретают более округлую изометричную форму.

В качестве аппаратной базы авторами использовались растровый электронный микроскоп LEO1450VP (Германия), полученный в рамках реализации Программы развития Московского университета.

1. Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2008. № 4. С. 377-382.

2. Лабораторные работы по грунтоведению: уч. пособие. / Под ред. В.Т.Трофимова и В.А.Королёва, изд. 3-е испр. и доп. КДУ Москва, 2017. 654 с.

СЭМ исследование поверхности пленки $(100)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Е.А.Степанцов

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Россия, 119333 Москва, Ленинский проспект, дом 59*

В настоящее время проводится широкий спектр исследований по выращиванию а-ориентированных пленок высоко-температурного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [1-2]. Это обусловлено их высокой перспективностью в плане применения в криогенной электронике. В тоже время качество пленок пока оставляет желать лучшего. В [3] с помощью сканирующего электронного микроскопа показано, что их поверхность покрыта хаотично ориентированными зернами не очень правильной формы. Часто встречаются посторонние включения.

В настоящей работе по методике малоугловой дифракции быстрых электронов исследовано структурное совершенство тонких приповерхностных слоев коммерческих подложек SrLaGaO_4 , ориентации (100), на которых такие пленки выращивались. Как показано на рис. 1, собственно дифракции при отражении электронов от таких подложек не происходит. Картина отражения представляет собой проявление их диффузного рассеяния. Это свидетельствует о том, что приповерхностный слой данных подложек, нарушенный механической обработкой, такой, как резка, шлифовка и т.д., в процессе полировки удален не полностью и остался аморфизированным.



Рис. 1. Картина малоугловой дифракции быстрых электронов от приповерхностных слоев коммерческих подложек SrLaGaO_4 , ориентации (100).

Для устранения этого недостатка исходные коммерческие подложки $(100)\text{SrLaGaO}_4$ были подвергнуты малоугловому ионному травлению в потоке плазмы ионов аргона. Ускоряющее напряжение для их разгона составляло 400 В, величина ток 0,1 Ам, а угол наклона направления данного потока к поверхности подложек выставлялся на уровне 5° . Процесс травления в таких условиях длился 12 часов. В результате данной обработки подложки на снятой от них картине малоугловой дифракции быстрых электронов, как это представлено на рис. 2, четко про-

явились упорядоченным образом размещенные Кичучи-линии. Это свидетельствует о высоком структурном совершенстве приповерхностных слоев подложек.

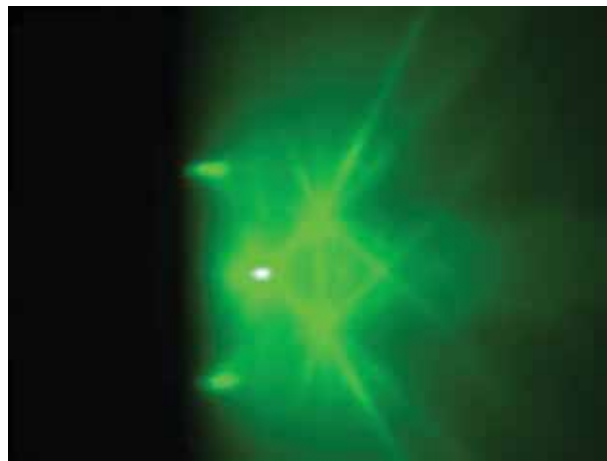


Рис. 2. Картина малоугловой дифракции быстрых электронов от приповерхностных слоев коммерческих подложек SrLaGaO_4 , ориентации (100), дополнительно подвергнутых малоугловому ионному травлению в потоке плазмы ионов аргона.

На обработанных описанным образом подложках методом лазерного импульсного осаждения были выращены а-ориентированные пленки высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. С помощью сканирующего электронного микроскопа SEM - Zeiss Supra 60 VP – EDX проведено исследование морфологии их поверхности. Результаты этой работы представлены на рис. 4.

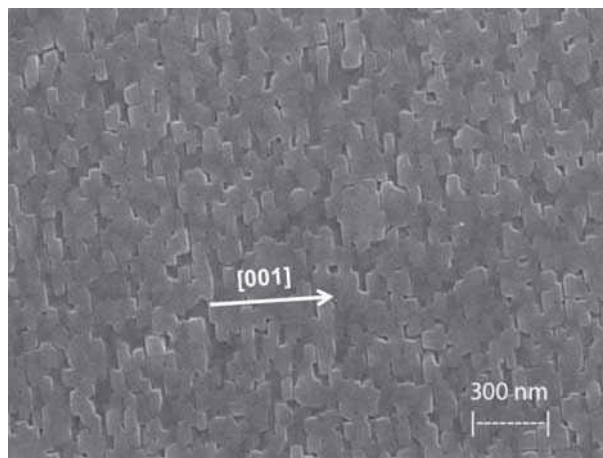


Рис. 4. Морфология поверхности пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, изученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. Исследование проведено с помощью прибора SEM-Zeiss Supra 60 VP – EDX.

Исследование пленки показало, что ее поверхность представляет собой однородную мелкозернистую структуру, состоящую из прямоугольных блоков мозаики, размером порядка $70 \times 200 \text{ нм}^2$, вытянутых вдоль направления, перпендикулярного $[001]$. Посторонние включения на поверхности пленки отсутствуют. Средняя разориентация между данными блоками мозаики оценена по ширине на полувысоте пика $(300)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на рентгенодифракционной кривой $(\theta-2\theta)$ -сканирования, как $0,4^\circ$. По результатам работы можно сделать вывод о том, что в силу неполного удаления в процессе полировки нарушенного приповерхностного слоя коммерческие подложки SrLaGaO_4 , ориентации (100) , не могут использоваться для выращивания эпитаксиальных пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Для решения данной проблемы коммерческие подложки должны подвергаться дополнительной обработке малоугловым

ионным травлением в направленном потоке плазмы из ионов аргона.

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

1. *Y. Shingai, M. Mukaida, A. Ichinose, et al.*. IEEE Transac. Appl. Supercond., v.15, no. 2, pp. 2935-2938, June, 2005.

2. *S. Saini, M. Takamura, M. Mukaida, et al.*. IEEE Transac. Appl. Supercond., v.21, no. 3, pp. 602-605, June, 2011.

3. *Е.А. Степанцов*, Конференция с международным участием «Электронно-лучевые технологии» КЛЭТ-2019, Черногловка, стр. 85, 30 сентября – 3 октября 2019 г.

Фазовая устойчивость нанокристаллов оксида иттрия Y_2O_3 в сверхпроводящем слое YBCO при облучении ионами ксенона.

Е.И. Суворова

Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
Ленинский пр., 59 119333 Москва

Облучение материалов тяжелыми ионами является хорошо контролируемым процессом модификации свойств материалов. Наряду с легированием облучение применяется для создания центров пиннинга магнитных вихрей и повышения плотности критического тока в ВТСП. Для достижения этой цели необходимо выбрать оптимальные энергии ионов и дозы облучения, чтобы максимально сохранить объем сверхпроводящего материала и его структуру.

В коммерческих композитных проводах на основе $YB\Box Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) в качестве легирующей добавки часто используется иттрий, а в процессе получения композитного провода в слое YBCO образуются нанокристаллы оксида иттрия Y_2O_3 размером $5 \times 5 \times 10-20$ нм³. Размеры кристаллов Y_2O_3 сравнимы с длиной когерентности в YBCO, поэтому могут служить эффективными центрами пиннинга. Настоящая работа посвящена исследованию радиационных повреждений, созданных ионами при прохождении композитного провода, и фазовой устойчивости матричного кристалла YBCO с ромбической структурой $Pm\bar{m}m$ и кристаллов Y_2O_3 с кубической структурой Ia . Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) нами было ранее показано [1], что оптимальными являются дозы облучения менее 10^{12} ион/см², превышение которых ведет к необратимой аморфизации ВТСП и снижению критического тока до нуля.

Вопрос о структурной устойчивости появился в связи с тем, что оксид иттрия может существовать в нескольких формах. Наиболее устойчивой при нормальных условиях вплоть до температуры 2705 К является кубическая. При повышении температуры, а также с ростом давления до 12-25 ГПа Y_2O_3 претерпевает фазовые переходы в гексагональную и моноклинную структуры. Моноклинный оксид иттрия может спонтанно образоваться в специфических условиях при воспламенении в газовой фазе или аэрозоле, высокотемпературном окислении наночастиц иттрия. Кроме того, о фазовом переходе из кубической в моноклинную форму при облучении тяжелыми ионами с энергиями порядка 1 МэВ/нуклон сообщалось в ряде работ [2, 3]. Однако, другие исследования не подтвердили фазовых превращений во время и после облучения.

Помимо вопроса о создании центров пиннинга в сверхпроводниках, необходимость исследования возможности фазового перехода в нанокристаллах Y_2O_3 , индуцированном облучением ионами, весьма желательна в отношении механических свойств. Фазовый переход в Y_2O_3 сопровождается увеличением плотности материала с 5.032 до 5.468 г/см³ и

уменьшением молекулярного объема примерно на 8 %.

С помощью ПЭМ исследовали радиационные дефекты в YBCO и Y_2O_3 после облучения ионами Kr и Xe с различными энергиями и нахождение порога электронной тормозной силы Se для формирования ионного трека. Особое внимание было уделено определению структурной устойчивости Y_2O_3 , чтобы установить наличие или отсутствие фазового перехода от кубической к моноклинной форме.

На Рис. 1 показано поперечное сечение композитного провода, облученного ионами Xe с первоначальной энергией 167 МэВ, которая уменьшилась до 101 МэВ после прохождения ионами 2-мкм слоя Ag. Радиационные повреждения – треки ионов – через слой YBCO видны на ПЭМ изображении в виде темных линий. Ряды нанокристаллов Y_2O_3 располагаются вдоль слоя, хотя по ширине 12 мм этого слоя они расположены довольно хаотично. Это согласуется с положением о том, что Y_2O_3 образуются благодаря флуктуациям давления при послойном осаждении YBCO.

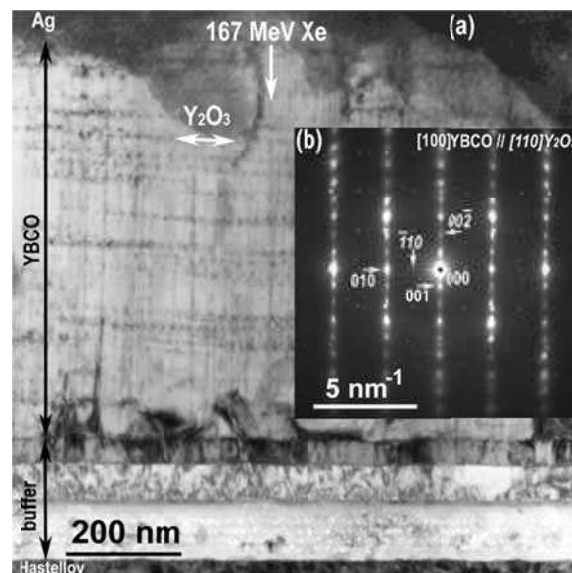


Рис. 1. Поперечное сечение в ПЭМ композита Ag/YBCO/buffer/H $\Box$ stell $\Box$ после облучения ионами 167 МэВ Xe и электронограмма от YBCO и Y_2O_3 . Показаны структура композита, направление движения ионов Xe и ряды нанокристаллов Y_2O_3 в YBCO.

Электронограмма на Рис.1 b свидетельствует, что YBCO и Y_2O_3 сохраняют свою кристаллическую структуру $Pm\bar{m}m$ и Ia , соответственно, и ориентационные соотношения $(001)[100]$ YBCO // $(001)[110]$ Y_2O_3 .

Треки, созданные тяжелыми ионами в зависимости от их энергии, могут быть непрерывными или почти непрерывными, или прерывистыми. Непрерывные и почти непрерывные треки в YBCO, наблюдались в образцах, облученных ионами Хе с энергий 167 МэВ и выше, в то время как только прерывистые треки выявлены после облучения ионами Кг (107 и 45 МэВ) и Хе (77 и 46 МэВ). С помощью моделирования по программе SRIM 2013 [J. F. Ziegler, J. P. Biersack, <http://www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm>], показано, что минимальная тормозная энергия ионов за счет взаимодействия с электронами материала должна быть около 4.7 кэВ/нм для создания повреждений в YBCO и нанокристаллах Y_2O_3 . Например, не удалось выявить радиационных дефектов при использовании ионов Кг с энергией 6 МэВ на поверхности слоя ВТСП (после прохождения пленки Ag). В этом случае тормозная энергия составляла порядка 3.9 кэВ/нм на границе раздела.

Рис.2 показывает СПЭМ (Рис.2а) и ПЭМ (Рис.2с) с высоким разрешением и преобразования Фурье, полученные от матричного кристалла YBCO и нанокристаллов Y_2O_3 . Мы видим, что помимо ориентационного соотношения, выведенного из электронограммы на Рис.1б, существуют еще несколько вариантов, которые можно записать в виде $\langle 101 \rangle (020) Y_2O_3 / [001] (010) YBCO$. Радиационные дефекты в YBCO и Y_2O_3 представляют собой области диаметром 3-5 нм (YBCO) и 5-8 нм (Y_2O_3), в которых исчез контраст от атомных плоскостей, что означает наличие аморфной структуры в этой области по всей толщине образца.

Сравнительный анализ показал, что размеры, распределение и форма нанокристаллов оксида иттрия до и после облучения оставались практически неизменными. Таким образом, в соответствии с ВРЭМ изображением и ВРЭМ дифрактограммой на Рис.2 в облученном образце мы считаем нанокристалл Y_2O_3 с дефектом с аморфной структурой, образовавшимся после прямого попадания иона как один кристалл, а не два кристалла меньших размеров. Очевидно, что повышение дозы облучения образцов выше 10^{12} см^{-2} может привести к увеличению концентрации нанокристаллов с уменьшением их размеров, а в дальнейшем к полной аморфизации образца.

На основе ПЭМ исследований нанокомпозитных ВТСП проводов с YBCO, облученных ионами с разными энергиями в интервале от 0.13 до 0.77 МэВ/нуклон, можно сделать следующие заключения: аморфные поврежденные области (ионные треки) диаметром 5-9 нм (в среднем 8 нм) наблюдались в нанокристаллах Y_2O_3 , для YBCO размер треков несколько меньше и составляет 3.5 нм, при этом электронная тормозная сила была около или выше 4.7 кэВ/нм. Это значение является верхним пределом минимальной электронной тормозной способности для создания повреждений в

YBCO и нанокристаллах Y_2O_3 . Электронограммы и картины преобразования Фурье ВРЭМ изображений из областей, простирающихся на несколько нанометров вокруг треков, показывают, что Y_2O_3 и YBCO сохраняют свои начальные кубическую и ромбическую структуры; фазового перехода из кубической в моноклинную структуру для Y_2O_3 не выявлено при данных условиях облучения.

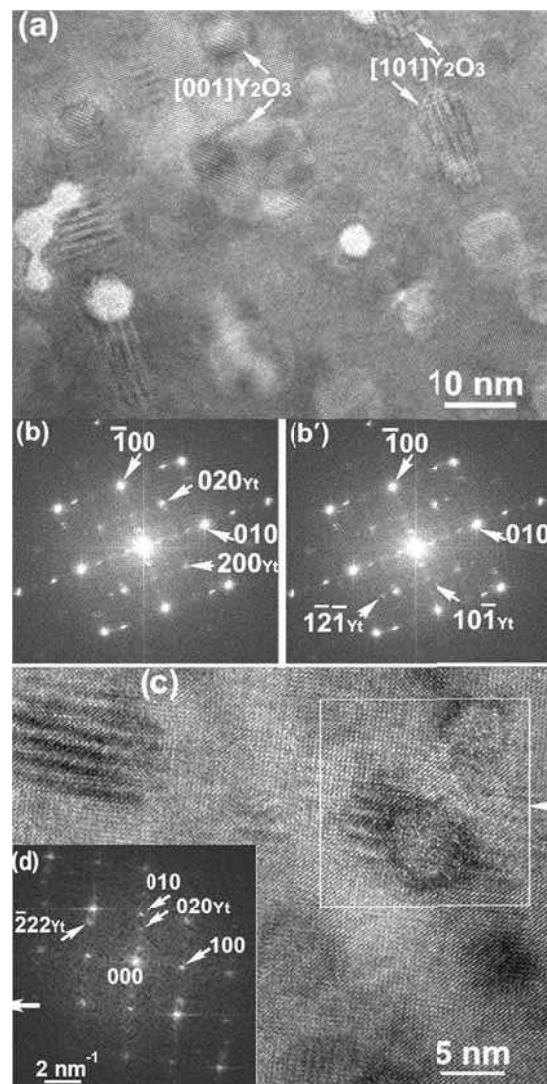


Рис. 2. СПЭМ (в плане) YBCO и Y_2O_3 с радиационными повреждениями после облучения 167МэВ Хе (а), преобразования Фурье (b и b') от YBCO и Y_2O_3 с разными ориентационными соотношениями; ВРЭМ изображение поврежденного нанокристалла Y_2O_3 , через который прошел ион Хе (с) и преобразование Фурье (d).

1. E. I. Suvorova, M. Cantoni, P. A. Buffat, A.Y. Didyk, L. K. Antonova, A.V. Troitskii, G. N. Mikhailova. *Акт М.*, (2014), 75, 71-79.
2. S. Hémon, Ch. Dufour, A. Berthelot, F. Gourbilleau, E. Paumier, S. Bégin-Colin. *Nucl. Instr. Meth. Sect. B*, (2000), 166-167, 339-344.
3. S. Hémon, A. Berthelot, Ch. Dufour, F. Gourbilleau, E. Dooryhée, S. Bégin-Colin, E. Paumier. *Eur. Phys. J. B*, 2001, 19, 517-523.

Необычная трансформация сферических частиц ПММА под действием электронного пучка микроскопа

Н.С. Сухинина¹, В.М. Масалов¹, И.И. Ходос², А.А. Жохов¹, Г.А. Емельченко¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН), 142432 Россия, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо-чистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН), 142432 Россия, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6

Сферические полимерные частицы широко используются для получения фотонных кристаллов [1], в качестве ядер-темплатов при формировании гибридных структур типа «ядро-оболочка» и полых частиц [2]. Полиметилметакрилат (ПММА) является перспективным полимером для практического применения в биомедицинских, оптических, сенсорных, электрохимических устройствах, солнечных батареях [3]. Для биомедицинских применений ПММА является наиболее многообещающим полимером из-за его нетоксичности и биосовместимости. Как отмечалось в работе [4], под воздействием электронного пучка микроскопа полимерные частицы претерпевают усадку, которая, по мнению авторов, связана с их изначальной пористостью. Учёт усадки частиц под действием электронного пучка необходим для корректной оценки их реальных геометрических размеров.

В данной работе проведено исследование термического поведения сферических частиц полиметилметакрилата (ПММА) и их трансформации под действием электронного пучка при исследовании методами электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ).

Сферические частицы ПММА получали эмульсионным способом [5]. В 0,2 % масс. водный раствор персульфата калия, нагретый до 75 °С, добавляли метилметакрилат с растворённым в нём инициатором полимеризации (0,2 % масс. АИБН). Соотношение ММА-вода составляло 1:4-1:15 по массе. Полимеризацию ММА проводили в течение 1 ч при постоянном перемешивании реакционной смеси при помощи магнитной мешалки (500 об/мин), после чего температуру суспензии поднимали на 10-15 °С и выдерживали в течение 1 часа. В зависимости от параметров синтеза величина диаметра полученных сферических частиц ПММА изменялась в диапазоне 180-300 нм, а концентрация частиц в водной дисперсии от 2 до 10 % масс. Для получения частиц ПММА большего размера синтезированные частицы использовали в качестве затравок для дальнейшего дорастивания путём добавления одной или нескольких порций ММА. Персульфат калия удаляли из раствора путём 3-х кратного центрифугирования суспензии с последующим диспергированием частиц в дистиллированной воде с помощью ультразвука.

На рис 1. представлены СЭМ-изображения полученных по описанной выше методике сферических частиц ПММА диаметром ~ 300 нм (рис. 1а) и ~ 440 нм (рис. 1б). Исходные полимерные частицы (рис. 1а) демонстрируют высокую однородность по размерам (отклонение от среднего значения состав-

ляет менее 5 %), что и определяет монодисперсность конечных частиц.

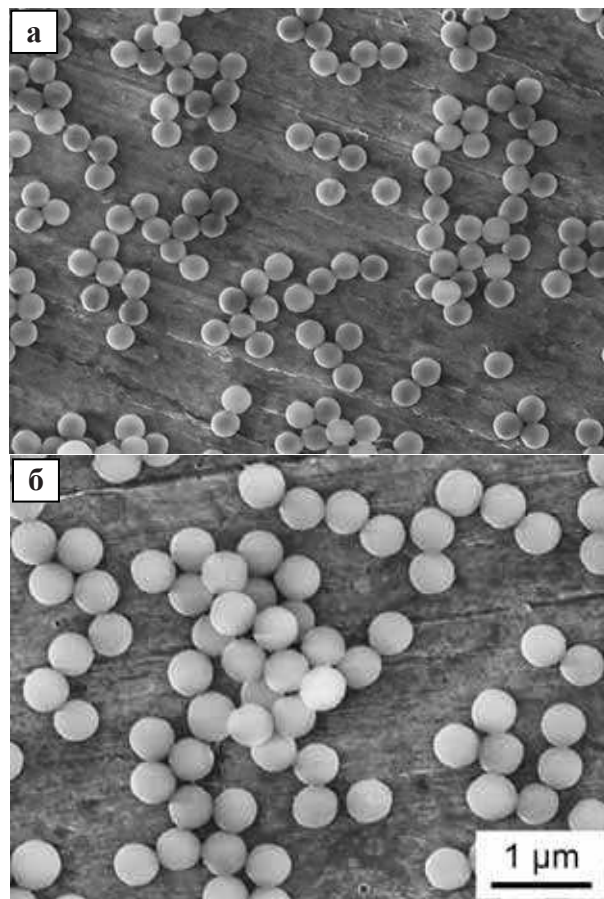


Рис. 1. СЭМ-изображения ПММА-частиц размером ~ 300 нм (а) и ~ 440 нм (б), выращенных из одних затравочных ПММА-частиц последовательным дорастиванием.

При проведении электронномикроскопических исследований частиц ПММА мы наблюдали их усадку под действием пучка электронов, которая, как показали авторы работы [4], зависит от мощности пучка и может достигать величины 20 %. Сферы переставали менять размеры через 1-2 минуты после начала их облучения, после чего сохраняли диаметр независимо от времени выдержки под электронным пучком. Из этого факта можно сделать вывод о том, что при длительном воздействии электронного пучка разложения ПММА не происходит даже в условиях высокого вакуума внутри колонны электронного микроскопа.

Стоит отметить, что авторы работ [6, 7] при определении размеров одних и тех же полимерных частиц разными методами (методом динамического

рассеяния света (ДРС) и методом СЭМ) наблюдали несоответствие полученных результатов. Размеры частиц, определяемые по СЭМ-изображениям, были на 20-25% меньше размеров, полученных с помощью ДРС. Авторы объясняют это тем фактом, что измерение ДРС в отличие от СЭМ учитывает гидродинамический диаметр частиц с вкладом диффузного слоя. Но как показали наши исследования с помощью электронной микроскопии, это несоответствие может объясняться усадкой частиц под действием электронного пучка.

При изучении нами гибридных субмикронных частиц ПММА-SiO₂, где сферические полимерные частицы выступали в качестве «ядер», было обнаружено, что частицы ПММА под воздействием электронного пучка микроскопа демонстрируют необычный тип усадки (рис. 2), при которой изменение объема частицы компенсируется формированием внутренней сферической полости. Из-за высокой скорости протекания процесса усадки, стадии трансформации полимерных ядер удаётся наблюдать при малых плотностях тока.

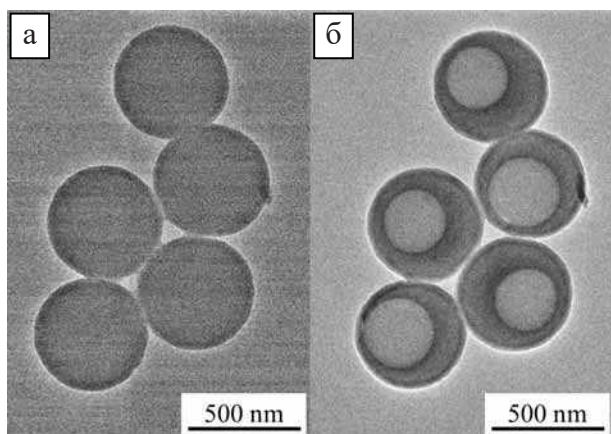


Рис. 2. ПЭМ-изображения частиц ПММА-SiO₂ в начале наблюдения (а) и через 60 с воздействия электронного пучка микроскопа при плотности тока 2 пкА/см² (б).

Для того чтобы оценить пористость исходных полимерных частиц, было проведено исследование их термического поведения. Объектами исследований были отдельные ПММА частицы, плотноупакованные структуры, созданные из них (опалоподобные компакты) и частицы типа «ядро-оболочка» ПММА-SiO₂ (рис. 3). Компакты из ПММА-частиц демонстрируют Брэгговскую дифракцию света (рис. 3а). На рис 3б представлено СЭМ изображение плотной упаковки полимерных частиц в опалоподобной структуре. При этом компакты остаются непрозрачными на просвет вследствие интенсивного рассеяния света на границах заполненных воздухом пор (рис.3в). При нагреве до 200 °С ПММА-компакты демонстрируют устойчивость к разложению и потере веса. Однако размягчение материала начинается при более низких температурах. Нагретые до 160 °С компакты из ПММА-частиц через 15 минут теряют свои фотоннокристаллические свойства и становятся прозрачными (рис. 3г). При этом их линейная усадка составляет 10-12 %, что соот-

ветствует 27-32 % уменьшения объема структуры. Объемная доля пор между плотноупакованными шарами составляет 26 %, а при наличии дефектов упаковки реальных сферических частиц обычно возрастает до 30-31 % [8]. Таким образом, объемная усадка компактов из полимерных частиц соответствует объемной доле пустот между частицами. Т.е. можно сделать вывод о том, что компакты становятся прозрачными вследствие усадки частиц, потери ими сферической формы и заполнения материалом полимера пустот между ними.

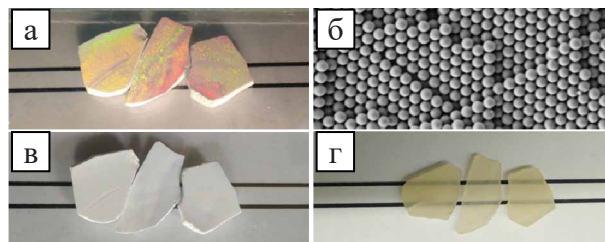


Рис. 3. Фотография компактов из ПММА-частиц (а) и их СЭМ-изображение (б). Демонстрация усадки структур ПММА: исходные компакты при комнатной температуре (в) и после нагрева 160 °С в течение 15 минут (г).

При нагреве компактов выше 200 °С начинается разложение ПММА до мономера с возрастающей скоростью по мере повышения температуры (рис. 4). При температуре 300 °С за 5 часов образец практически полностью испаряется.

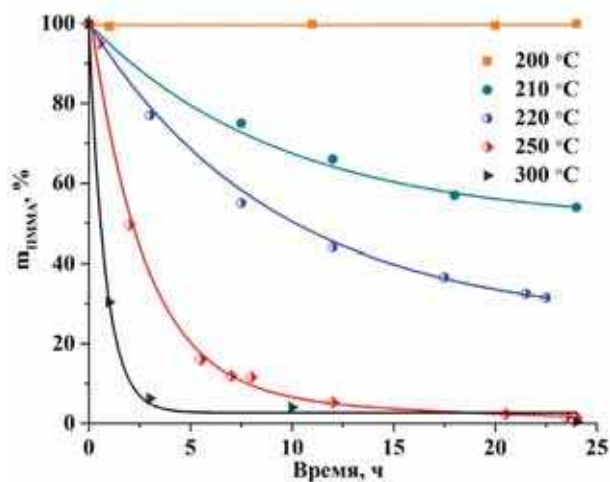


Рис. 4. Зависимости потери веса компактов из частиц ПММА от температуры и длительности нагрева.

Максимальная линейная усадка полимерных частиц без кремнезёмной оболочки под действием пучка электронов большой интенсивности (10 pA/см²) в колонне электронного микроскопа может достигать ~30 %, что соответствует объемной усадке ~ 67 %. Объемная усадка полимерных ядер внутри частиц типа «ядро-оболочка», рассчитанная исходя из размеров образующихся внутренних пустот и усадки SiO₂-оболочки под действием электронного пучка, также составляет ~ 68 % (рис. 5). Это позволяет оценить плотность исходных полимерных частиц. Учитывая, что плотность беспори-

стого ПММА $1,19 \text{ г/см}^3$, плотность исходных ПММА частиц составляет величину не более $0,38 \text{ г/см}^3$.

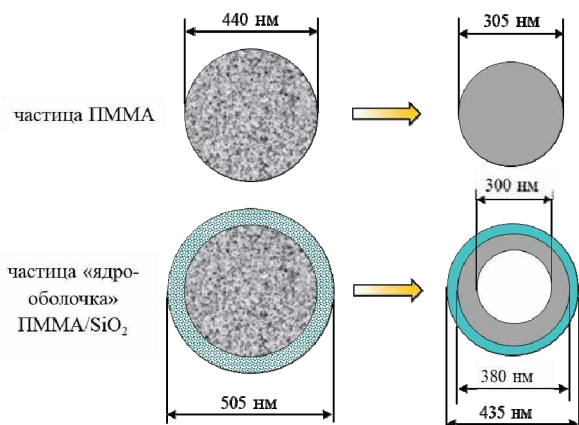


Рис. 5. Схема усадки частиц под электронным пучком микроскопа.

В работе эмульсионным способом синтезированы сферические частицы полиметилметакрилата (ПММА) диаметром $\sim 440 \text{ нм}$. При проведении микроскопических исследованиях частиц типа «ядро-оболочка» ПММА- SiO_2 было обнаружено образование сферических пустот в полимерных ядрах при воздействии электронного пучка в колонне микроскопа. Была исследована термостойкость полимерных частиц в температурном диапазоне $200\text{--}300^\circ\text{C}$ в

течение 24 часов на воздухе. Показано, что потери массы частиц ПММА при нагреве до 200°C включительно не происходит. При нагреве выше 200°C в результате разложения ПММА наблюдается потеря массы полимерных частиц. При температуре 300°C за 5 часов образец практически полностью испаряется. Оценочная величина плотности исходных частиц ПММА составила $0,38 \text{ г/см}^3$.

Работа выполнена в рамках госзаданий ИФТТ РАН (№ 0032-2017-0001) и ИПТМ РАН (№ 075-00355-21-00) с использованием оборудования ЦКП ИФТТ РАН и ЦКП в г. Черноголовке.

1. S. Furumi. J. Mater. Chem. C, 2013, 1 (38), 6003–6012.
2. Y. Bao, C. Shi, T. Wang et al. Micropor. Mesopor. Mater., 2016, 227, 121–136.
3. U. Ali, K.J.A. Karim, N.A. Buang. Polymer Reviews, 2015, 55(4), 678–705.
4. И.В. Немцев, А.В. Шабанов, О.В. Шабанова. Вестник СибГАУ, 2012, 1, 126–129.
5. B.B. Troitskii, A.A. Lokteva, V.N. Denisova, M.A. Novikova, A.N. Konev, I.L. Fedyushkin. J. Appl. Chem., 2016, 89, 1132–1136.
6. S.T. Camli, F. Buyukserin, O. Balci, G.G. Budak. J. Colloid Interface Sci, 2010, 344, 528–532.
7. L. Baissac, C.C. Buron, L. Hallez, P. Berçot, J.-Y. Hihn, L. Chantegrel, G. Gosse. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 40, 183–192.
8. Э.Н. Самаров, А.Д. Мокрушин, В.М. Масалов, Г.Е. Абросимова, Г.А. Емельченко. ФТТ, 2006, 48 (7), 1212–1215.

Электронная микроскопия в палеопалинологических исследованиях

А.В. Титова, В.Ю. Михайловский, С.М. Снигиревский

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

Палеопалинология изучает пыльцу и споры древних растений, позволяя делать выводы о закономерностях развития и расселения древних растений, климатических особенностях прошлых эпох, и является одним из основных методов биостратиграфии.

Растения формируют споры в огромном количестве и после созревания разносятся на большие расстояния ветром, водными потоками или животными. Ввиду этого в ископаемом состоянии сохраняется два вида спор: споры «in situ», или «инситные», то есть оставшиеся в спорангиях материнского растения, и дисперсные споры, то есть споры, отделенные от материнского растения. Это создает большие трудности в морфологической классификации дисперсных спор и определении их принадлежности к тем или иным вымершим растениям, так как даже споры внутри одного спорангия могут сильно отличаться [1].

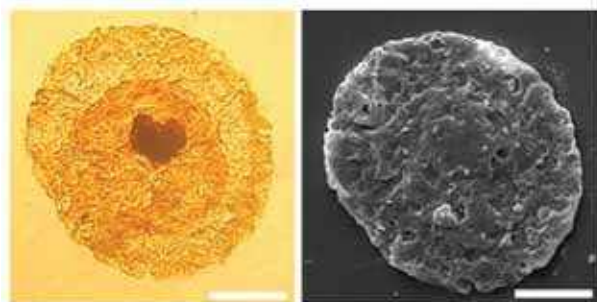
Для того, чтобы приступить к непосредственному изучению миоспор в недатированных горизонтах и установлению их возраста, нужно определить комплексы миоспор, которые могли бы служить руководящими ископаемыми хотя бы для больших отрезков геологического времени. В этом помогает исследование и составление эталонных пыльцевых спектров.

В спорово-пыльцевом анализе получение микроснимков миоспор — важная часть исследования: Электронная микроскопия (ЭМ) позволяет рассмотреть мельчайшие детали структуры спор намного лучше, чем световой микроскоп (см. рисунок 1). Изучение микроструктуры инситных спор, в той степени, в которой это позволяет ЭМ, помогает установить эволюционные тренды в развитии растений, формировании структур, близких к семенам, как например мегагаметофиты.

Рис. 1. Пыльцевое зерно *Potoniesporites* sp. из перми Франции. Слева фотография, сделанная при помощи светового микроскопа, справа — сканирующего электронного микроскопа. Иллюстрации взяты из [2]

Однако практически на протяжении века палинологические исследования проводились преимущественно при использовании светового микроскопа, поэтому большая часть описаний эталонных образцов актуальна только для методов световой микроскопии. Невозможность установления систематического положения миоспоры по данным электронной микроскопии обуславливается тем, что большая часть необходимых для определения основных признаков попросту не видна на изображениях, полученных с помощью электронных микроскопов. К таким характеристикам относится толщина оболочек спор и пыльцы, цвет миоспоры. Осуществление пробоподготовки для ЭМ также может приводить к невозможности проведения дальнейших исследований методами световой микроскопии. Поэтому представляется актуальной задача разработки протоколов пробоподготовки, позволяющая проводить параллельные исследования палеоспор методами световой и электронной микроскопии, а также изучение того, как одни и те же морфологические детали спор могут быть визуализированы методами световой и электронной микроскопии.

- [1] Мейсен, С.В.: Основы палеоботаники. Справочное пособие, Недра, Москва, 1987.
- [2] Zavialova, N.; Tekleva, M.; Polevova, S. and Bogdanov, A.: Electron microscopy for morphology of pollen and spores, RIPOL Classic Press, Moscow, 2018.



Структура сплавов типа Fe-Cu-Nb-Si-B с различной концентрацией меди

Ткачев В.В.¹, Ильин Н.В.¹, Федорец А.Н.¹, Крайнова Г.С.¹

¹Дальневосточный Федеральный Университет, 690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10.

В данной работе для сплавов $\text{FeCu}_{0,2}\text{Nb}_3\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$, $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$, $\text{FeCu}_{1,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$ показана неоднородность структуры по толщине, с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии определены кристаллические фазы.

Согласно проведенной рентгеновской дифракции, для всей серии сплавов характерно наличие двух аморфных гало и заострение первого аморфного пика, что говорит о присутствии небольшой доли разупорядоченной кристаллической фазы. Однако для образца $\text{FeCu}_{1,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$ наблюдается дополнительный кристаллический пик на угле $2\theta=66^\circ$. Все наблюдаемые на рентгенограммах пики соответствуют фазе $\alpha\text{-Fe}$ [1].

Также были получены рентгенограммы с двух сторон каждого из сплавов. На контактной поверхности присутствуют кристаллические пики, которых нет на профилях, полученных со свободной стороны. Отличие профилей рентгенограмм, позволяет говорить о том, что для аморфно - нанокристаллических сплавов характерна стратификация структуры по толщине [2]. Кристаллическая фаза образовывается преимущественно у контактной стороны образцов, при этом, тип этой фазы один и тот же для всех образцов.

На всех растровых электронно-микроскопических (РЭМ) изображениях торцов исследуемых сплавов (Рисунок 1) показана однородная аморфная структура без каких-либо признаков кристалличности.

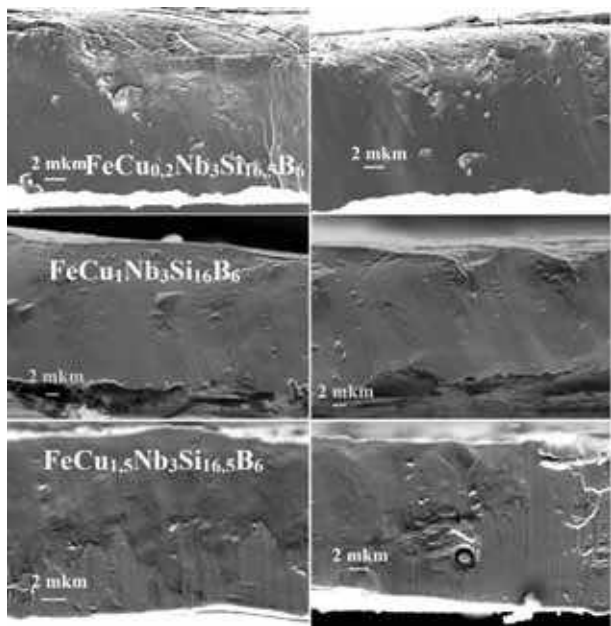


Рис. 1. РЭМ-изображения торцов исследованных образцов в исходном состоянии.

Анализ контраста электронно-микроскопических (ПЭМ) изображений позволил идентифицировать темные пятна в обоих образцах как нанокристаллы размером около 4-8 нанометров (выделены стрелками на Рисунке 2). Для уточнения типа фазы нанокристаллов были получены картины электронной дифракции.

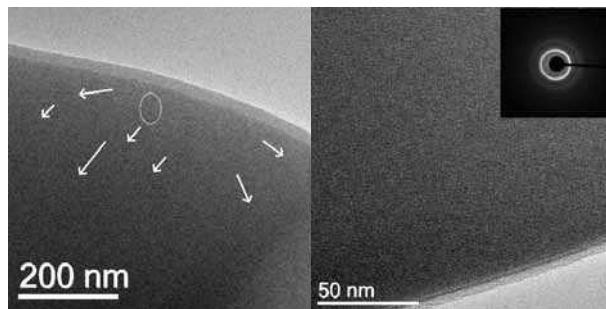


Рис. 2. ПЭМ-изображение образца $\text{FeCu}_{0,2}\text{Nb}_3\text{Si}_{16,5}\text{B}_6$, стрелками выделены нанокристаллические области.

Из представленных картин электронной дифракции и их расшифровки следует, различные сплавы имеют в своем составе различные комбинации нанокристаллических фаз от: Fe_3B и FeSi_2 , до FeB , Fe_2B . Наличие данных фаз подтверждается литературными данными [2].

В данной работе показано, что в сплавах типа Fe-Cu-Nb-Si-B с содержанием меди от 0,2 до 1,5 ат% наблюдается анизотропия структуры по толщине. Сплавы являются аморфно-кристаллическими, размер кристаллических включений колеблется от 5 нм до 2 мкм и имеет сложный фазовый состав из боридов и силицидов железа. При этом элементный состав однороден как в рамках аморфной фазы, так и при сравнении аморфной и кристаллической фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №0657-2020-0005.

1. Н.В.Мушников Магнитные свойства и структура нанокристаллических сплавов типа фанмет с различным содержанием железа / Мушников Н В, Потапов А П., Шишкин Д А., Протасов А В., Головня О А., Щеголева Н Н., Гавико В С., Шуляев, К Ю., Быков В А., Стародубцев Ю Н., Белозеров В Я М: Физика металлов и металловедение, 2015, том 116, № 7, с. 701–708

2. Silveyra J.M. Domain imaging in FINEMET ribbons / J.M. Silveyra, G. Vlasak, P. Svec, D. Janickovic, V.J. Cremaschi // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2010. — Vol. 322. — № 18. — P. 2797-2800. — 10.1016/j.jmmm.2010.04.030.

Исследование Те- и Са-содержащих образований в ходе испытаний реакторных конструкционных сплавов ХН80МТЮ методами электронной микроскопии

И.Н. Трунькин, А.И. Суренков, В.В. Игнатьев, П.Н. Ивлиев, А.В. Овчаров

НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123182, Россия.

В последние годы большой практический интерес вызывают реакторы, использующие расплавы солей фторидов [1]. Наиболее предпочтительными материалами для создания таких реакторов являются никелевые сплавы [2-3]. Одним из перспективных сплавов является ХН80МТЮ, характеризующийся высокой коррозионной стойкостью [3-4].

Исследование фазовых превращений и химических реакций, происходящих в реакторных сплавах в ходе их эксплуатации, является одной из важнейших задач реакторного материаловедения. Такие процессы могут влиять на физические характеристики эксплуатируемых сплавов. Например, диффузия продукта деления теллура из топливной соли в металл по границам зерен приводит к растрескиванию сплава [4]. В связи с большим интересом к жидкосольевым реакторам, особую важность представляют химические реакции, происходящие в ходе испытаний в присутствии топливной соли.

Данная работа посвящена исследованию образца сплава ХН80МТЮ, прошедшего испытание в течение 248 часов при 780 С° в присутствии топливной соли $71,2\text{LiF}-26,8\text{BeF}_2-2\text{UF}_4$. Для исследования процессов теллуровой коррозии в расплав соли добавлялся чистый Те. Помимо Те топливная соль содержала CaF_2 и другие примеси, оставшиеся после очистки. Проведенные исследования методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа позволили обнаружить в области трещин частицы, содержащие Са, Si и О (рис. 1). В соответствии с моделью теллурового охрупчивания в области трещин должен выделяться Те, который не был обнаружен при проведенном РЭМ исследовании.

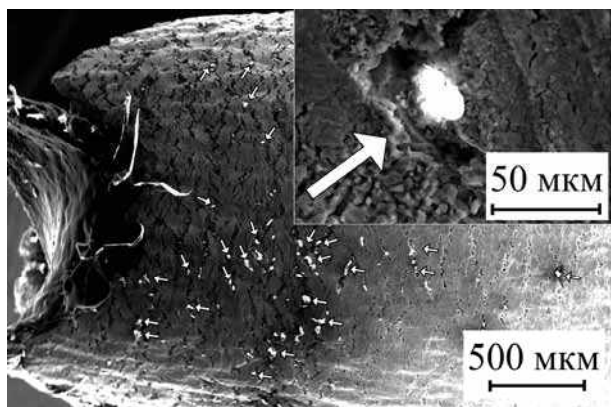


Рис. 1. РЭМ изображение исследуемого образца. Белыми стрелками выделены частицы. На вставке представлено увеличенное изображение частицы в трещине.

Для проведения исследования методами просвечивающей электронной микроскопии с помощью сфокусированного ионного пучка был приготовлен поперечный срез одной из областей, содержащих частицы (рис 2-а). Поперечные срезы были исследованы методами просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с использованием корректора сферических aberrаций в режимах светлого и темного полей. В последнем случае использовался высокоугловой кольцевой детектор темного поля, интенсивность сигнала которого примерно пропорциональна квадрату атомного номера элемента (Z-контраст).

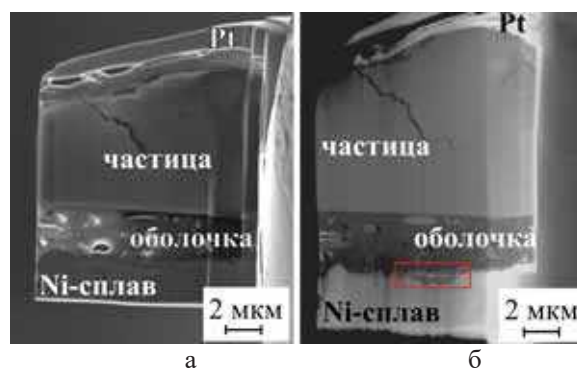


Рис. 2. а – РЭМ изображение полученного поперечного среза; б – ПРЭМ изображение поперечного среза.

Исследование показало, что частица состоит только из Са, Si и О, но на изображении (рис. 2-в) видно наличие неоднородных слоев под частицей. Основная оболочка частицы (2-3 мкм) состоит преимущественно из С, а также О.

На границе углеродной оболочки и Ni-сплава был обнаружен неоднородный слой, наиболее широкая область которого выделена на рис. 2-в прямоугольником и представлена на рис. 3.

Обнаруженный на границе слой крайне неоднороден по составу. Как и основная оболочка, слой содержит С и О, а также U, F, Те, Cr и Мо. В некоторых областях также обнаружено Fe. Таким образом, частица в трещине и ее углеродная оболочка “законсервировали” продукты реакции сплава и топливной соли, сохранив их для исследования.

Обнаруженные U и F представляют собой остатки топливной соли и продуктов её реакции со сплавом, “застывшие” в области трещин. Наличие областей с высоким содержанием Мо или Fe, предположительно, связано с недостаточной гомогенностью сплава ХН80МТЮ. Металлы (Мо, Cr, Al, Ti и Fe), входящие в состав сплава, могут образовывать различные включения.

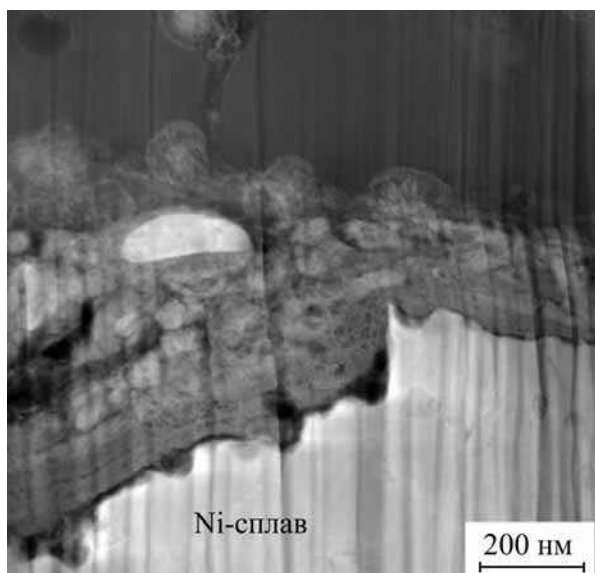


Рис. 3. Увеличенное ПРЭМ изображение слоя, обнаруженного на границе углеродной оболочкой частицы и Ni-сплава.

Процессы теллуровой коррозии сопровождаются образованием различных теллуридов на поверхности сплава, в том числе Cr_3Te_4 . Изначально ожида-

лось образование частиц, содержащих теллурид кальция. В расплаве солей образование кальциевых частиц на поверхности сплава ХН80МТЮ может происходить по реакции восстановления дифторида кальция из расплава в присутствии теллура путем восстановления на трифториде урана. Трифторид урана образуется в реакционном слое по реакции окисления хромового сплава на поверхности.

Таким образом, в ходе работы были исследованы процессы, протекающие на поверхности сплава в присутствии топливной соли, теллуровая коррозия и образование Са-содержащих частиц. Полученные результаты позволяют оценить процессы, которые могут протекать в реакторных материалах при их эксплуатации.

1. В.В. Игнатьев, О.С. Фейнберг, А.В. Загнитько, и др. Атомная энергия, (2012), 112, 3, 157-165.

2. В.В. Игнатьев, А.И. Суренков, И.П. Гнидой. и др. Атомная энергия, (2006), 101, 4, 278-286.

3. В.В. Игнатьев, А.И. Суренков, И.П. Гнидой. и др. Атомная энергия, (2016), 120, 6, 326-330.

4. V. Ignatiev, A. Surenkov. J. Nucl. Mater., (2013), 441, 592-603.

Incoherent-light pulse annealing of nanoporous germanium layers formed by ion implantation

B.F. Farrakhov, A.L. Stepanov, Ya.V. Fattakhov, D.A. Kononov, V. I. Nuzhdin, V.F. Valeev

Zavoisky Physical-Technical Institute FCR Kazan Scientific Center of RAS, 420029, Sibirsky tract 10/7, Kazan, Russia

The study addresses the monocrystalline c-Ge substrates implanted by Ag^+ ions with the energy of 30 keV, irradiation dose of 7.5×10^{16} ion/cm² and annealed by incoherent-light pulse. By scanning electron microscopy and optical spectroscopy measurements it was shown that after ion implantation an amorphous porous Ag:PGe layer of a spongy structure with nanowires on the c-Ge substrate were formed. The spongy pulse light annealed structure of the Ag:PGe layer was not destroyed, however the diameters of nanowires increased by about 1.5 times.

Monocrystalline c-Ge (100) n-type plates 150 mkm thick were selected as substrates. Implantation was carried out by Ag^+ ions with $E = 30$ keV, $D = 7.5 \times 10^{16}$ ion/cm² at current density $J = 8$ mA/cm² using an ILU-3 ion accelerator at room temperature of the irradiated substrate and normal angle of incidence of the ion beam on the irradiated c-Ge surface. The implanted Ag:PGe samples were annealed in air by ILP by special "Impuls-6" equipment with halogen lamps located in a sealed reaction chamber as heating elements (Fig. 1). Annealing of implanted Ge was realized with 1 light pulse, duration 5 s. The power density of the light pulse was 30 W/cm². The surface sample temperature was measured to be near 600 °C.

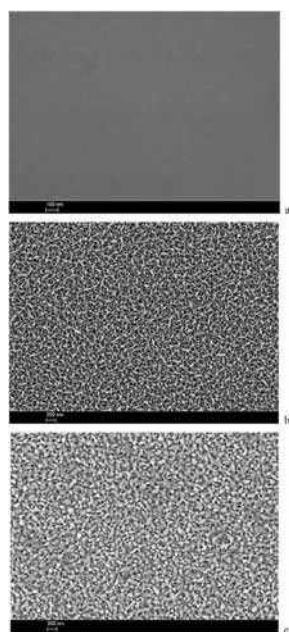


Fig. 1. SEM-images of surfaces (a) c-Ge, (b) c-Ge implanted by Ag^+ ions at $E = 30$ keV, $J = 8$ mA/cm², $D = 7.5 \times 10^{16}$ ion/cm² and (c) and same implanted sample treated by ILP annealing.

The surface morphology of the Ag:PGe samples was studied using Merlin (Carl Zeiss) scanning electron microscope (SEM). Elemental chemical analysis was performed using X-Max energy dispersive (EDX) spectrometer (Oxford Instruments) in the same microscope. Optical reflection spectra were measured by AvaSpec-2048 spectrometer (Avantes) at the normal angle of incidence of the probe and reflected light beam to the surface of the samples through a paired waveguide in the spectral range from 220 to 1100 nm at room temperature.

Fig. 1 shows SEM images of the surfaces for the virgin c-Ge, Ag:PGe layer formed by implantation with Ag^+ ions and the same sample after ILP annealing. The surface of the c-Ge substrate was flat and smooth (Fig. 1a). Ion implantation leads to the formation of an amorphous Ag:PGe layer of a spongy structure consisting of nanowires with the diameter of ~ 29 nm (Fig. 1b), as it was described in detail earlier.

ILP annealing of Ag:PGe sample does not dramatically modify the spongy layer with nanowires (Fig. 1b), only their average diameter size increased by about 1.5 times relative to the implanted surface. Such quantitative dimensional difference could be clearly recognized from the histograms of the nanowire diameter distribution (Fig. 2a and b). To explain the changes of nanowire diameter after annealing, it may be assumed that when the implanted layer with a sponge structure is heated during the interaction with light pulses the individual narrowest nanowires partially melted. After that melted materials sinter together with unmelted nanowires and caused the appearance of nanowires of a larger diameter. Apparently, this process is similar to Ostwald ripening observed usually in a colloidal solution, implanted and lithography prepared materials with nanoparticles, in which after increasing solution temperature smallest particles melt and their constituent material is getterred to enlarge bigger particles. Thus, in the present case of the implanted Ag:PGe layer heating by ILP, such process could occur because the melting temperature for Ge nanoobjects essentially decreases in dependence of their size from the value of melting point corresponding to the bulk material 938°C, which leads to the predominant melting of thinnest nanowires. It should be mentioned that Ostwald ripening mechanism was also used to explain the growth and reconstruction of nonvoids in the electrochemically fabricated meso-porous Ge layers during equilibrium thermal annealing.

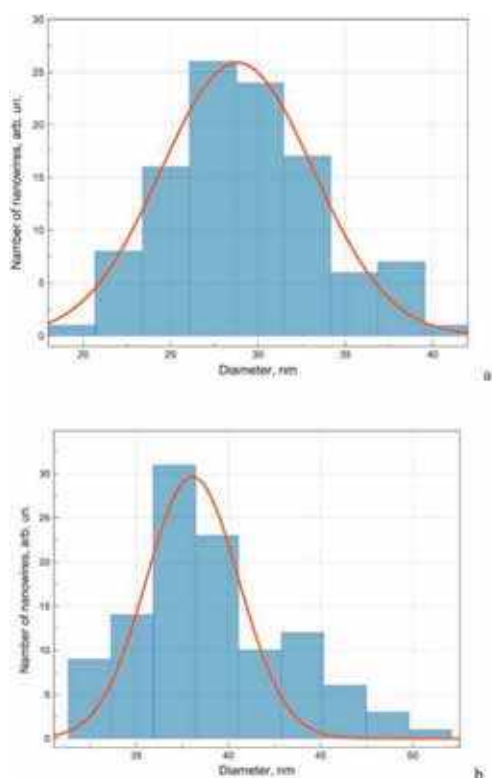


Fig. 2. Histograms of the nanowire diameters for the c-Ge implanted by Ag^+ ions at $E = 30$ keV, $J = 8$ mkA/cm², $D = 7.5 \times 10^{16}$ ion/cm² and the same implanted sample treated by ILP annealing (b).

The optical reflection spectra was measured in the visible range for the qualitative estimation of changes in crystallinity of Ag:PGe sample surface after ILP annealing. Spectra of the virgin c-Ge, Ag:PGe layer formed by implantation with Ag^+ ions and the same sample after ILP annealing are presented in Fig. 3. The reflection spectra of Ge implanted with Ag^+ ions in a wide range of D were described in detail earlier in the work. These data allow concluding that the reflection spectrum of the crystalline surface of the virgin c-Ge substrate (curve 1, Fig. 3) changes after the ion implantation to the reflection characteristic of the implanted amorphous a-Ge layer (curve 2, Fig. 3). For this case, a sharp decrease in the intensity of the reflection bands responsible for the interband transitions and spin orbit interaction in Ge with the maxima at 276 nm and a double peak at 564 nm respectively. Amorphization of the near surface layer of Ge and a decrease in the intensity of the corresponding fundamental optical reflection bands after irradiation with O^+ and Ni^+ ions measured from flat and smooth implanted surfaces were also observed earlier in the works. Additionally,

such intensity decrease in the ultraviolet spectral region is also caused by the formation of a dark PGe layer on the surface of the c-Ge substrate called in a literature as “black Ge”. An intense Rayleigh light scattering takes place from sponge porous structures, which reduces optical reflectance too. As follows from Fig. 3 (curve 3), after ILP annealing the intensity of the band increases at 276 nm in the reflection spectra, that indicates a partial recovery of the Ge crystal lattice in nanowires from the amorphous state. A similar partial recrystallization of the Ge was detected after heating with He-Ne laser amorphous nanowire PGe layers fabricated by electrochemical etching in aqueous solutions and by ion implantation in a vacuum.

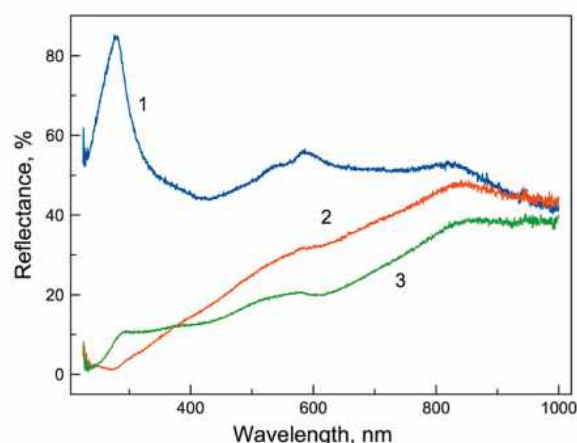


Fig. 3. Optical reflection spectra from various samples: (1) c-Ge, (2) c-Ge implanted by Ag^+ ions at $E = 30$ keV, $J = 8$ mkA/cm², $D = 7.5 \times 10^{16}$ ion/cm² and (3) and same implanted sample treated by ILP annealing.

Thus, the present research discusses the experimental study of c-Ge substrates implanted by Ag^+ ions at $E = 30$ keV, $J = 8$ mkA/cm², $D = 7.5 \times 10^{16}$ ion/cm² and annealed by ILPs. Fast ILP annealing, which gives the achievement against to equilibrium thermal annealing, indicates the practical effectiveness of this technique for the industrial use. It was shown that as a result of ion implantation an amorphous porous Ag:PGe layer of a spongy structure with nanowires is formed on the c-Ge surface. ILP annealing of the implanted samples leads to partial melting and recrystallization of the surface Ag:PGe layer. While the spongy structure of the annealed layer is retained, the diameters of Ge nanowires increase by about 1.5 times.

Структурное исследование промышленных постоянных магнитов на основе сплавов системы самарий-кобальт

Б.Д. Чернышев^{1,2}, А.В. Камынин¹, В.И. Николайчик³, М.Н. Ковальчук³

¹ АО «Спецмагнит» 127238, г. Москва, Дмитровское шоссе, д.58

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
119049, г. Москва, Ленинский пр-т., д.4

³ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН
142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, д.6

Первые исследования соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с переходными металлами датируются 1966 годом [1]. Их результаты позволили сделать вывод о том, что в магнитотвердых материалах (МТМ) на основе данных сплавов реализуются два механизма магнитного гистерезиса: механизм задержки зародышеобразования – роста зародышей доменов обратного знака и механизм задержки смещения доменной стенки на структурных неоднородностях [2].

Первый механизм реализуется в однофазных композициях типа RCO_5 и R_2M_{17} , где R – один или несколько РЗМ из ряда La, Ce, Pr, Dy, Nd и Sm, а M – сочетание Co и Fe в различных соотношениях [2].

МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr (сплавы серии KC25ДЦ [3]) характеризуются механизмом магнитного гистерезиса, основанном на механизме задержки смещения доменной стенки на структурных неоднородностях [4].

В настоящее время сплавы $Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)_{17}$ с кристаллической структурой магнитной фазы Sm_2Co_{17} являются важными промышленными материалами для создания постоянных магнитов, обладающих рекордно высокими значениями магнитных характеристик ($H_{CB} \sim 760 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$, $(BH)_{\max} \sim 225 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-3}$) и остающихся магнитными при повышенных температурах ($T_c \approx 825^\circ\text{C}$).

Достижение максимальных магнитных характеристик обеспечивается специальной процедурой с точным контролированием параметров процесса изготовления и обработки магнитов, что позволяет предположить о формировании в сплавах особой структуры, определяющей эти характеристики.

В МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr оптимальная структура представлена в виде суперпозиции ячеистой и ламельной структур. Ячейки образованы ромбоэдрической фазой Sm_2Co_{17} , которая обогащена железом и имеет размеры порядка 100 нм. Стенки ячеек образованы гексагональной фазой $SmCo_5$, обогащённой медью, а толщина стенки имеет размеры порядка 10 нм. На ячеистую структуру накладывается ламельная, образованная выделениями гексагональной α -фазы Sm_2Co_{17} когерентными ромбоэдрической фазе Sm_2Co_{17} , толщина которых составляет несколько межатомных расстояний [5, 6].

В данной работе методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии было проведено структурное исследование сплавов $Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)_{17}$. Исследуемые сплавы были изготовлены из различных материалов (из исходных чистых компонентов и из вторичного сырья)

и подвержены классическому режиму термообработки, характерной для сплавов марки КС, на базе предприятия АО «Спецмагнит» с целью исследования возможности повторного использования МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr для оптимизации и повышения экономической эффективности серийного производства постоянных магнитов KC25ДЦ.

Анализ химического состава сплавов был выполнен на атомно-эмиссионном спектрометре микроволновой плазмы, разработанном в АО «Спецмагнит». Петли магнитного гистерезиса измеряли в замкнутом магнитном потоке с использованием автоматического гистерезисграфа АМН-50 фирмы «Walker Scientifics»: были определены остаточная магнитная индукция B_r , коэрцитивная сила по намагниченности H_{CI} и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$. До снятия кривой размагничивания в оптимальном состоянии (после полной термической обработки образцов) исследовательские образцы предварительно намагничивали в установке импульсного намагничивания УИН-100 в магнитном поле напряжённостью 4600 кА/м.

Результаты определения химического состава и магнитных характеристик, вычисленных по кривым размагничивания (Рис. 1), представлены в Табл. 1 и 2, соответственно.

Таблица 1 – Химический состав исследованных образцов сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr (% масс.)

Элемент	Sm	Co	Fe	Cu	Zr	Ост.
Чистая плавка	25,49	48,98	16,99	5,78	2,75	0,01
Переплав	25,66	48,51	16,63	5,83	2,83	0,54

Таблица 2 – Магнитные характеристики исследованных образцов сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr

Шихта	$(BH)_{\max}$, кДж·м ⁻³	B_r , Тл	H_{CI} , кА/м
Чистая плавка	215,61	1,08	2100,85
Переплав	212,43	1,06	1949,65

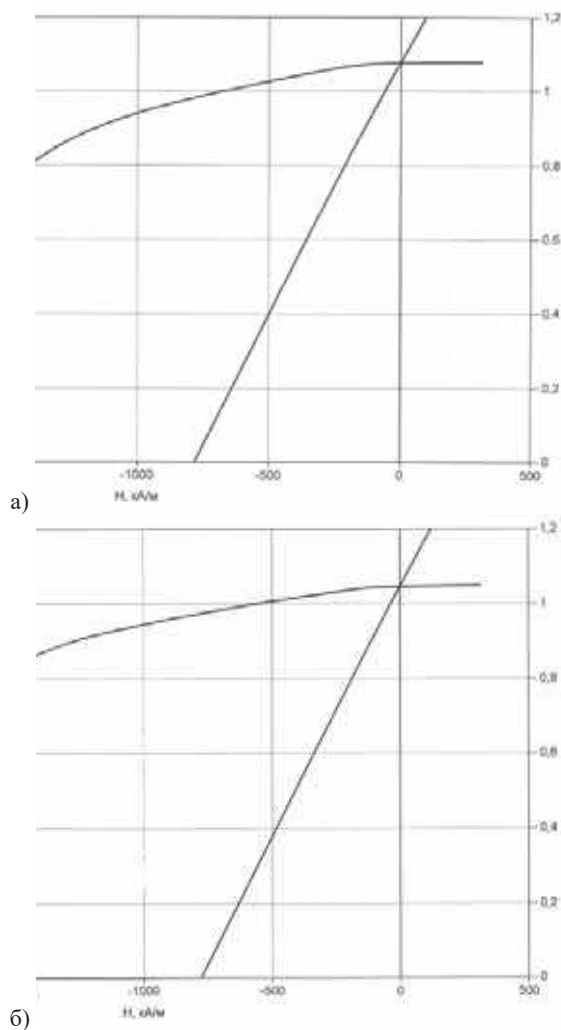


Рис. 1. Кривая размагничивания петли гистерезиса образцов сплава $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$, изготовленных из чистых материалов (а) и вторичных материалов – переплава (б)

Результаты анализа химического состава и магнитных параметров исследованных образцов позволяют сделать вывод о том, что магнитные свойства образцов соответствуют требованиям нормативно-технической документации на магниты марки КС25ДЦ [3].

Исследование профилей рентгеновской дифракции, полученных на дифрактометре ДРОН-4, показало, что сплавы $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$, изготовленные из различных материалов, содержат две фазы. Основная фаза имеет структуру типа 2:17 и ее количество составляет 95-97%. Также присутствует небольшое количество фазы со структурой 1:5. В результате термообработки изменяется структурная модификация фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ с гексагональной на ромбоэдрическую.

В образце, изготовленном из чистых материалов количество фазы типа 2:17 составило 97%, а фазы 1:5 – 3%. Образец, полученный из переплава, содержит 95% и 5% фаз 2:17 и 1:5 соответственно. Профили рентгеновской дифракции для данных образцов представлены на Рис. 2.

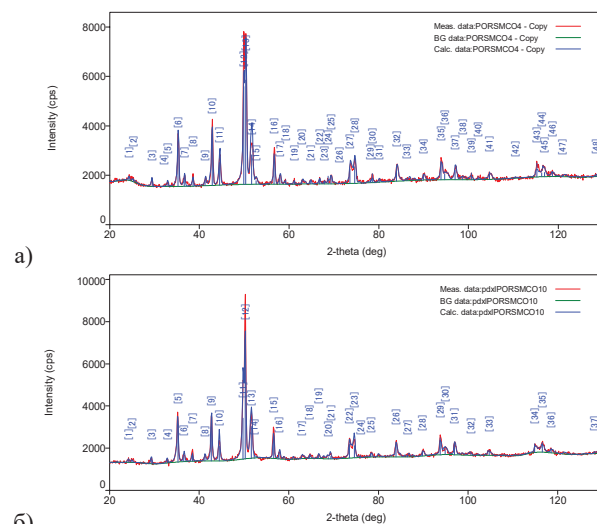
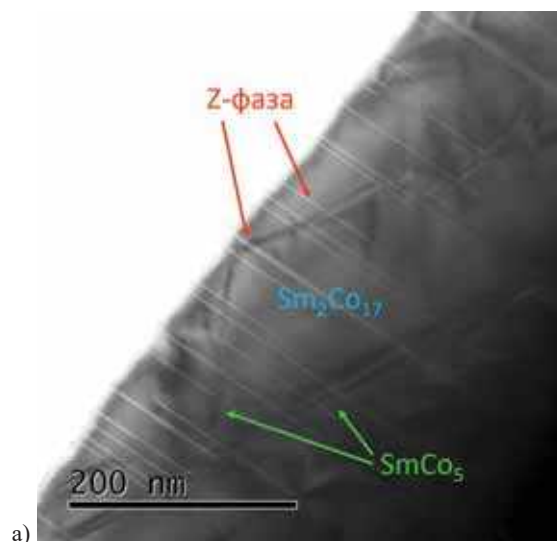
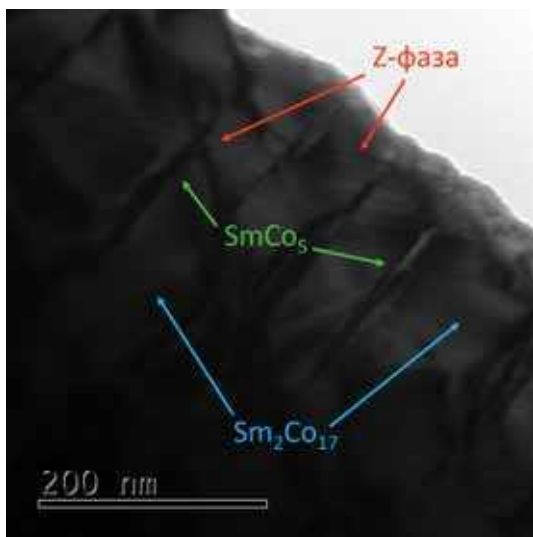


Рис. 2. Профили рентгеновской дифракции образцов сплава $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$, изготовленных из чистых материалов (а) и вторичных материалов – переплава (б)

Электронно-микроскопическое исследование, выполненное на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2000FXII, выявило, что сплавы $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$ являются наноструктурированными (Рис. 3), сформированными из матричной фазы со структурой $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$, содержащей прослойки фазы $\text{SmCo}_5[\text{H}]$ толщиной ≈ 20 нм в межзеренных границах матричной фазы, и очень тонкие прослойки z-фазы, представленной гексагональной фазой $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{H}]$ толщиной ≈ 2 нм. Матричная фаза имеет двойниковую структуру, относительная ориентация зерен матричной фазы и прослоек примесных фаз строго фиксирована.



а)



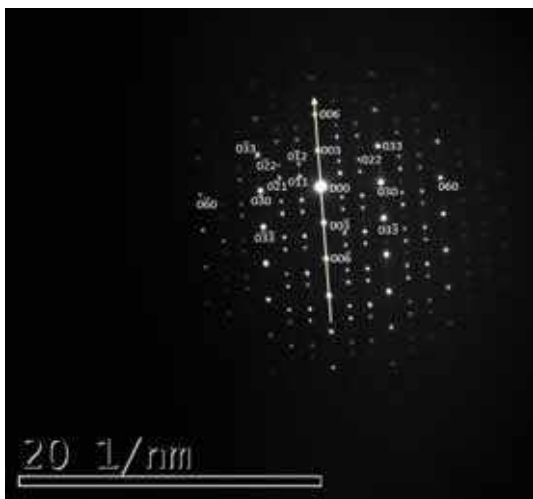
б)

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение сплава $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$, сформированного матричной фазой со структурой ромбоэдрической фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, прослойками фазы SmCo_5 в межзеренных границах и z-фазы, представленной гексагональной фазой $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ для сплавов, изготовленных из чистых материалов (а) и переплава (б)

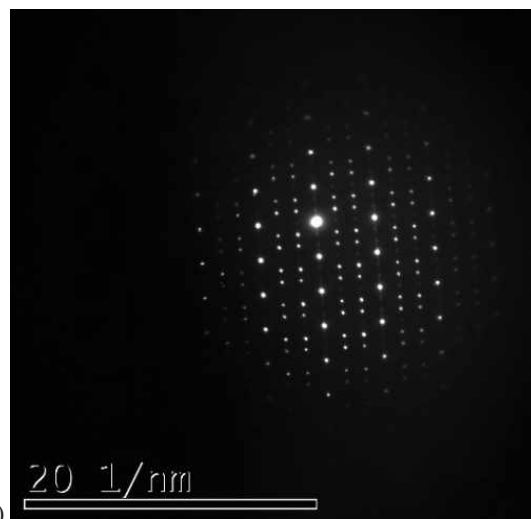
Когерентные включения z-фазы, представляющие собой длинные тонкие пластины толщиной в несколько атомных плоскостей, пронизывают зерна насквозь и имеют кристаллическую структуру схожую с основной ромбоэдрической фазой $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$ обоих образцов исследуемого магнитотвердого сплава.

Наблюдение z-фазы подтверждается не только фотографиями микроструктуры. Так, на дифракционных картинах, представленных на Рис. 4 присутствуют тяжи. Данное размытие характерно для тонких выделений в виде пластин, что полностью соответствует форме выделений исследуемой z-фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{H}]$.

Сходство кристаллической структуры z-фазы и основной магнитной фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$ позволяет z-фазе легко встраиваться в тело зерна, что минимизирует возникающие внутренние напряжения, обусловленные наличием когерентных границ между фазами $\text{SmCo}_5[\text{H}]$ и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$.



а)



б)

Рис. 4. Картины электронной дифракции исследованных сплавов в высококоэрцитивном состоянии, изготовленных из чистых материалов (а) и переплава (б)

Таким образом, высокие значения магнитных характеристик постоянных магнитов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr являются следствием большого удельного магнитного момента фазы со структурой $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и наноструктурированной природы сплавов с наличием выделений примесных фаз, являющихся центрами пиннинга доменных стенок. Сходство химического состава, наблюдаемой микроструктуры, дифракционных картин и магнитных характеристик свидетельствует о потенциальной возможности повторного использования МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr в качестве сырья для серийного производства постоянных магнитов на основе сплава $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$.

1. Magnetic properties of Rare-Earth-Iron intermetallic compounds // K. Strnat, G. Hoffer, A. Ray // IEEE Transactions on Magnetics. – 1966. – V. 2. – P. 489-493.

2. Micromagnetic analysis of pinning-hardened nanostructured, nanocrystalline $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ based alloys / H. Kronmuller, D. Goll // Scripta Materialia. – 2002. – V. 47. – P. 545-550.

3. ГОСТ 21559-76. Материалы магнитотвердые спеченные. Марки. – М.: Издательство стандартов, 1976.

4. Atomic structure and domain wall pinning in samarium-cobalt-based permanent magnets // M. Duerrschnebel, M. Yi, K. Uestuener e.f. // Nature Communications. – 2017. – V. 8. – № 54.

5. Magnetic hardening studies in sintered $\text{Sm}(\text{Co,Cu}_x\text{Fe,Zr})_2$ 2:17 high temperature magnets // Y. Zhang, M. Corte-Real, G. Hadjipanayis // Journal of applied physics. – 2000. – V. 87. – № 9. – P. 6722-6724.

6. Effect of Zr on the microstructure, magnetic domain structure, microchemistry and magnetic properties in $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.10}\text{Zr}_x)_{17}$ magnets // W.M. Gong, R.S. Gao, H.B. Feng e.a. // Journal Of Physics D: Applied Physics. – 2007. – V. 40. – P. 7620-7624.

Микроструктура и свойства быстрозатвердевших сплавов системы Al - Bi для генерирования водорода из воды

В.Г. Шепелевич, Ю.В. Максимов

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, Республика Беларусь

Ограничение запасов органического топлива и его опасность для окружающей среды вызывает вести поиск и освоение альтернативных источников энергии. Одним из перспективных видов топлива является водород, как высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель. При этом наиболее привлекательной является особенность извлечения водорода из воды, запасы которой на Земле не ограничены. Например, электролиз воды, расщепление молекул воды с помощью фотокатализаторов [1,2]. Известен экономически выгодный способ получения водорода из воды [3-5] состоящий в использовании взаимодействия алюминия с водой. Очистить металл от защитной оксидной пленки удастся использованием алюминия, легированного до 5 % галлием, индием и оловом с общей их концентрацией до 5 %. Считается, что данный сплав является перспективным для генерирования водорода. Указанные легирующие добавки в алюминий препятствуют образованию его оксидов, но не принимают участия в реакции и могут использоваться многократно. Однако, мировые запасы галлия и индия ограничены, а сами компоненты не дешевы. Установлено, что применение нанопорошков алюминия способствует генерированию водорода [6], т.е. измельчение микроструктуры способствует получению водорода из воды. Получение алюминия с дисперсными фазами легкоплавких металлов возможно использованием высокоскоростной кристаллизации и более дешевого легкоплавкого компонента висмута, при которой скорость охлаждения жидкой фазы превышает 10^5 К/с. В связи с этим целью данной работы является исследование микроструктуры быстрозатвердевших сплавов системы Al- Bi, содержащих 0,25 - 1,0 ат. % висмута, и изучение возможности их применения для получения водорода из воды.

Сплавы алюминия, содержащие 0,25, 0,5 и 1,0 ат. % висмута, изготовлены сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Прямоугольные образцы с длиной ребер 130, 10 и 5 мм получены литьем в графитовую изложницу. Затем небольшой кусок поликристалла массой $\approx 0,2$ г расплавлялся и инжестировался на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. Капля расплава растекалась по поверхности кристаллизатора и затвердевала в виде фольги толщиной в несколько десятков микрон [7]. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-

3. При исследовании текстуры фольг сплавов алюминия методом обратных полюсных фигур использовались дифракционные линии 111, 200, 220, 311, 331 и 420. [8]. Исследование морфологии внешней поверхности фольги и их поперечного сечения осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP. Для расчета параметров микроструктуры использовался метод случайных секущих [9]. Погрешность измерения ее параметров $\approx 10 - 15$ %.

Изображение участка поперечного сечения фольги сплава Al – 1,0 ат. % Bi представлено на рисунке 1. Наблюдаются светлые дисперсные шарообразные выделения висмута на темном фоне, создаваемом алюминием. По мере перемещения фронта кристаллизации от поверхности A (поверхность контакта расплава с кристаллизатором) к ее противоположной поверхности B диаметр частиц висмута увеличивается, что обусловлено уменьшением переохлаждения жидкой фазы из-за выделения тепла при кристаллизации предшествующих слоев, а, следовательно, уменьшения скорости зарождения центров кристаллической фазы.

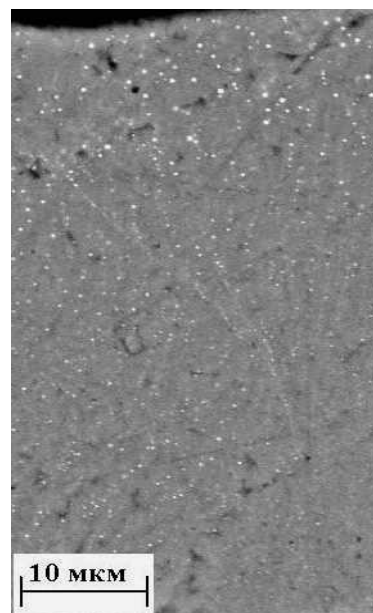


Рис. 1. Изображение микроструктуры поперечного сечения фольги сплава Al – 1,0 ат.% Bi

Зависимости среднего размера частиц d , поверхности межфазной границы S и среднего числа частиц в единице объема N от расстояния до поверхности A приведены на рисунке 2. С увеличением x

средний диаметр монотонно увеличивается, число частиц в единице объема монотонно уменьшается. Зависимость $S(x)$ характеризуется размытым максимумом.

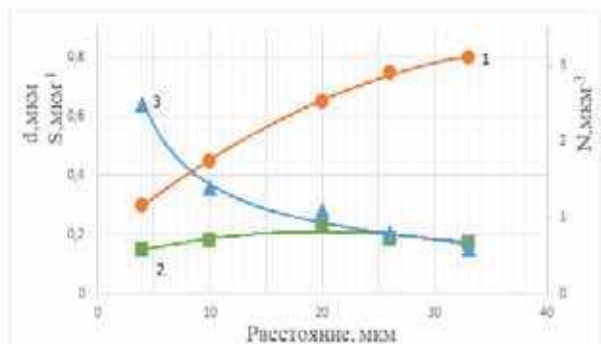


Рис. 2. Зависимости среднего размера частиц $d(1)$, удельной поверхности межфазных границ $S(2)$ и среднего числа частиц в единице объема $N(3)$ от расстояния до поверхности А фольги сплава Al – 0,5 ат. % Bi

Распределение диаметров сечений частиц Bi по размерным группам для сплавов алюминия, содержащих 0,25, 0,5 и 1,0 ат. % висмута представлено на рисунке 3. Максимум в распределении приходится на первую размерную группу от 0 до 0,1 мкм. Частицы этой группы преимущественно находятся в объеме, прилегающем к поверхности А и средней части фольги. Более крупные выделения располагаются в слое, прилегающем к поверхности В.

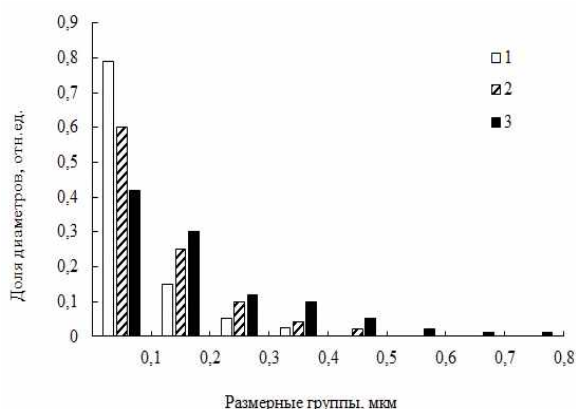


Рис. 3. Распределение диаметров сечений частиц висмута по размерным группам для сплавов алюминия, содержащих 0,25 (1), 0,5 (2) и 1,0 (3) ат. % Bi

Быстрозатвердевшие фольги исследуемых сплавов являются микрокристаллическими. Фольги характеризуются преимущественной ориентацией зерен алюминия. Наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия 111, что указывает на формирование текстуры (111). Такая текстура наблюдалась в фольгах чистого алюминия и других его сплавах [9,10].

Рентгеноструктурный анализ показал, что черный порошок имеет кристаллическую структуру. На

дифрактограмме наблюдаются дифракционные отражения, которые соответствуют соединениям $Al_2O_3 \cdot 5(H_2O)$ и $AlO(OH)$. Образование оксида алюминия происходит в результате реакции $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$, при которой выделяется водород. Дисперсные частицы Bi быстрозатвердевшей фольги играют роль катализатора в протекающей реакции. Массивные образцы сплава того же состава, полученные при скорости кристаллизации 10^2 К/с, не превратились в порошок в течение 15 лет.

Изучено поведение быстрозатвердевшей фольги сплава Al – 0,5 ат. % Bi в воде, налитой в ампулу. Фольга, помещенная в воду при $20^\circ C$, в течение 2 ч исчезает, вызывая появление всплывающих пузырьков водорода. При испарении воды из ампулы сначала образуется желеподобное вещество, а при дальнейшем испарении воды образуется белый порошок. Установлено с помощью рентгеноструктурного анализа, что полученный оксид алюминия имеет аморфную структуру. После просеивание порошка выявился Bi в виде коротких тонких проволочек, которые слипаются между собой и легко разрушаются.

Таким образом, в быстрозатвердевших фольгах алюминиевых сплавов с концентрацией висмута 0,25 – 1,0 ат. % Bi, изготовленных высокоскоростным затвердеванием, выделения висмута имеют шарообразную форму, их диаметр не превышает 1 мкм. В фольгах формируется слабо выраженная текстура (111) алюминия. При наличии дисперсных частиц висмута в алюминии происходит расщепление молекул воды с образованием водорода и оксида алюминия, а висмут имеет форму коротких тонких проволочек.

1. Z. Zou, J.H.K. Sayama., H.Arakowa Nature, 414 (2001), 625-627.
2. O Sakai., Y Jance., R. Yigashinaka., N. Fukawa, J. Physical Society of Japan. (2004). V.73. No 10, 2829-2833.
3. M.J. Woodall, T.Z. Jeffrey, R.A. Charles, Power Generation from Solid Aluminium. Patent US 20080063597.
4. С.П. Мунтян, Г.Ф. Володина, Д.З. Грабко, В.Ф Житарь. Электронная обработка материалов, 2009, №4, 108-112.
5. J.T. Ziebarth, M. J. Woodall, R.A. Kramer. Int. J. of Hydrogen Energy, 2011, 36(9), 5271-5279.
6. Е.И.Школьников, И.Н. Атманюк, А.В. Долженко, И.В. Якилкин Способ активации алюминия для получения водорода. Патент RU 2606449.
7. П.А. Сивцова, В.Г. Шепелевич Быстрозатвердевшие сплавы алюминия с переходными металлами, Минск: РИВШ, 2013, 176.
8. Г.Вассерман, И.Гревен Текстуры металлических материалов, М.: Металлургия, 1969, 654.
9. С.А. Салтыков Стереометрическая металлография, М.: Металлургия, 1976, 272 .

Исследование топографии и химического состава поверхности антифрикционных сплавов методом РЭМ

Т.И. Муравьева, И.В. Шкалей, О.О. Щербакова

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, 119526, Москва, пр-т Вернадского, д. 101, корп. 1

e-mail: muravyeva@list.ru

Актуальной задачей в машиностроении является улучшение антифрикционных свойств материалов, применяемых в узлах трения, например, в подшипниках скольжения. Для этих целей все чаще используют алюминиевые сплавы, которые успешно заменяют дорогостоящие бронзы [1]. Одним из важных направлений исследований является создание подшипниковых узлов для различных условий эксплуатации. Так, увеличение мощности и скорости работы различных силовых агрегатов требует разработки материалов с высокой усталостной прочностью, коррозионной стойкостью в маслах и имеющих хорошие трибологические свойства. Создание новых алюминиевых сплавов, отвечающих этим требованиям, возможно путём научного подбора легирующих элементов [2]. Спецификой антифрикционных сплавов является выделение в процессе трения мягкой фазовой составляющей и формирование (на ее основе) на контактной поверхности защитной пленки вторичных структур.

В настоящей работе был изучен экспериментальный сплав системы Al–20%Sn–5%Si с низким содержанием примесей (менее 0,05% меди, свинца и висмута). Особенностью этого сплава является относительно высокое содержание олова. Предполагается, что такое количество данного элемента будет способствовать выделению большого количества мягкой фазовой составляющей и приведёт к формированию плёнки вторичных структур на контактной поверхности [3]. Исследование этого процесса для данного сплава и было целью настоящей работы. Условия эксплуатации моделировались на трибометре Т-05 по схеме колодка (из исследуемого сплава) – ролик (из стали Ст45). При этом изменением величины давления (0,3 МПа и 0,5 МПа) и скорости скольжения (1 м/с и 2 м/с) задавались различные условия работы.

Поверхности образцов в исходном состоянии и после трибологических испытаний изучались методом СЭМ (FEI Quanta 650, с аналитическим оборудованием EDAX, включающим рентгеноспектральный анализатор). Были использованы режимы вторичных и обратноотражённых электронов, которые позволили получить более полную информацию о состоянии поверхности (четко выявляя топографию и различные фазы, соответственно). Пример полученных СЭМ-изображений (поверхность после трибологических испытаний при минимальном давлении и скорости скольжения) приведен на Рис. 1.

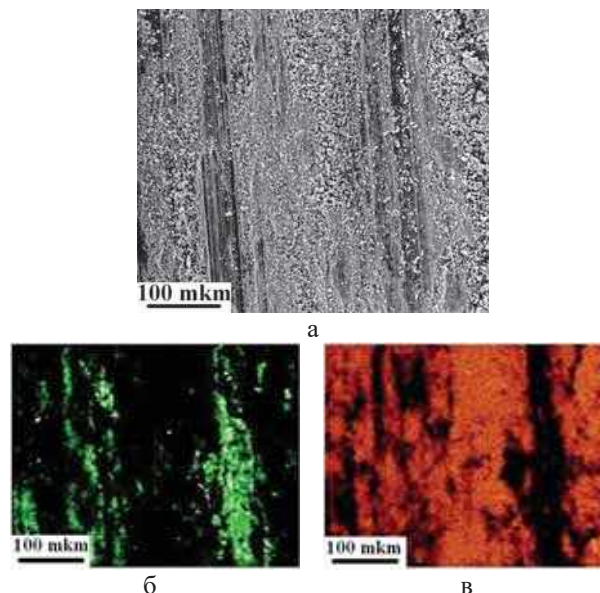


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности колодки из исследуемого сплава после трибоиспытаний при давлении 0,3 МПа и скорости 1 м/с: а – топография (во вторичных электронах), б – картирование по олову, в – картирование по железу.

Из рисунка видно, что на поверхности после трибоиспытаний (уже при малом давлении и скорости) происходит образование рельефа, формирование продольных полос, появление отдельных частиц. Из результатов рентгеноспектрального анализа следует, что на поверхности колодки в большом количестве присутствует железо и кислород. Это свидетельствует о том, что в процессе приработки железо с поверхности стального ролика переносится на колодку. Наличие на поверхности кислорода может объясняться активными окислительными процессами, происходящими в контактной зоне. Эффект самосмазывания проявляется незначительно, что может быть связано с недостаточным разогревом контактных поверхностей для выделения необходимого количества мягкой фазовой составляющей сплава. Увеличение давления и скорости скольжения приводит к повышению температуры в контактной зоне, вследствие чего происходит интенсивное выделение мягкой фазовой составляющей сплава. На Рис. 2. представлено изображение поверхности после испытаний при максимальных условиях.

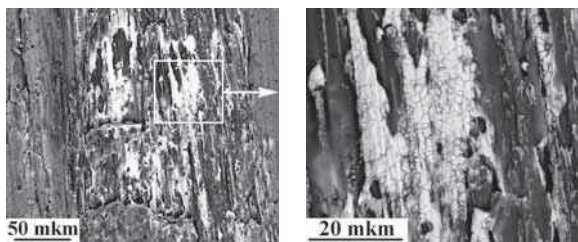


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности колодки из исследуемого сплава после испытаний при давлении 0,5 МПа и скорости 2 м/с

Полученные результаты показывают, что при росте давления содержание олова на поверхности увеличивается. Эффект наблюдается для обеих скоростей (1 м/с и 2 м/с). Железо при этом на поверхности колодки практически отсутствует.

Таким образом, на начальной стадии испытаний при приработке происходит перенос железа с ролика на колодку, а выделение олова незначительно.

При увеличении давления и/или скорости, приводящего к повышению температуры, наблюдается активное выделение мягкой фазовой составляющей. В результате массопереноса и других сложных механических и физико-химических процессов, протекающих в контактной зоне при трении, на ролике формируется пленка вторичных структур, защищающая поверхность от дальнейшего разрушения.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации АААА-А20-120011690132-4).

1. *Н.А. Белов и др.*, *Алюминиевые сплавы антифрикционного назначения*, Москва: изд-во МИСиС, 2016, 222 с.

2. *Н.А. Белов* *Фазовый состав алюминиевых сплавов*, Москва: изд-во МИСиС, 2009, 392 с.

3. *О.О. Щербакова, Т.И. Муравьева, Д.Л. Загорский и др.*, *Физическая мезомеханика*, 2018, 21, № 4, 97-106.

Исследование нанокompозита на основе ядра из гидроксиапатита и магнетита методами сканирующей электронной микроскопии

В.Д.Ширяева¹, Е.Н.Щербакова²

¹ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»,
220141, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ф.Скорины, 36

²Белорусский национальный технический университет
220013, г. Минск, Республика Беларусь, пр-т Независимости, 65

Один из интенсивно развивающихся методов доставки лекарств в клетки это использование малотоксичных наночастиц, способных связывать биоактивные вещества, защитить их от иммунной дегенерации на пути к клетке, тем самым повышая их терапевтическую эффективность. Кроме того, нанонеситель обеспечивает постепенное высвобождение и более продолжительное действие лекарственного вещества, увеличение его биодоступности и стабильности в водной среде, уменьшение токсичности, что позволяет снизить дозу препарата и неспецифическое негативное воздействие на организм. Наночастицы оксидов железа являются перспективными нанонесителями биоактивных соединений. Преимуществом магнитных наночастиц и их композитов является способность при магнитном воздействии перемещать и накапливать в целевом органе лекарственные препараты, иммобилизованные на их поверхности [1-2].

Таким образом, проведенный анализ литературы свидетельствует о том, что нанокompозиты, содержащие в своем составе оксиды железа благодаря своим магнитным свойствам, низкой токсичности и биосовместимости перспективны для биомедицинских применений в качестве инструмента для адресной доставки лекарств.

В данной работе проведены исследования нанокompозита на основе ядра из гидроксиапатита и магнетита, покрытого полиальдегиддекстраном, амидом и серебром - $[(GA)Fe_3O_4]PAD-466Ag$.

Образцы нанокompозита были сформированы осаждением из суспензии на кремниевую подложку и затем высушены при $T=20^\circ C$.

Для исследования образцов использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM6000 (JEOL, Япония). Изображения СЭМ получены в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 15 кВ.

СЭМ - одна из наиболее широко используемых для диагностики наноматериалов и наноструктур методов, имеющая такие преимущества как большая разрешающая способность и глубина резкости; легкость в интерпретации полученных изображений благодаря их трёхмерному представлению; возможность подключения дополнительных приборов для анализа.

На рисунке 1 представлена морфология пленки нанокompозита на основе ядра из гидроксиапатита и магнетита, покрытого полиальдегиддекстраном, амидом и серебром. Из полученного изображения следует, что размеры наночастиц имеют достаточно широкий разброс по величине.

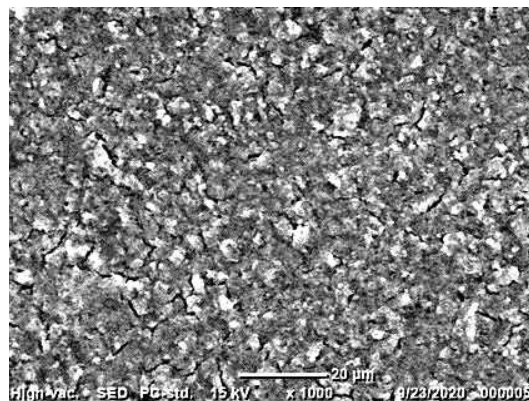


Рис. 1. Морфология нанокompозита на основе ядра из гидроксиапатита и магнетита, покрытого полиальдегиддекстраном, амидом и серебром

С помощью СЭМ был также проведен анализ элементного состава. Предварительно были выбраны интересующие нас элементы из таблицы Менделеева. Осуществлялись 3 варианта анализа: по всему изображению, по выбранной области и в выбранной точке. На рисунке 2 приведен анализ элементного состава, который был проведен по всему изображению.

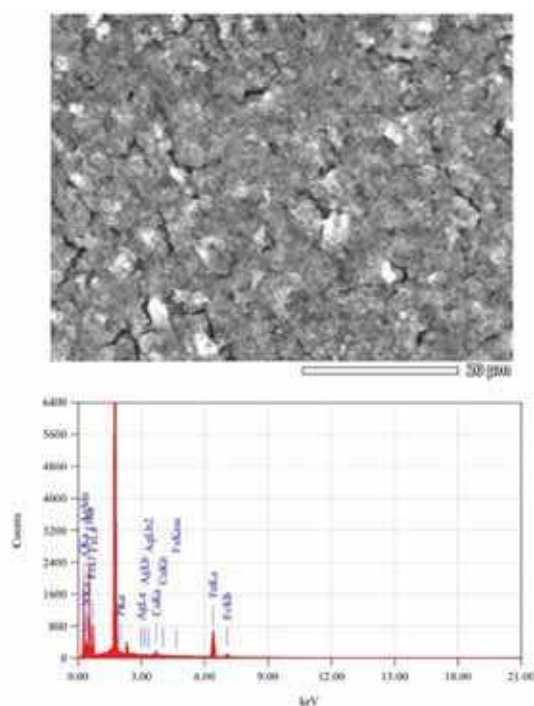


Рис. 2. Анализ элементного состава нанокompозита по всей области

Результаты определения количественного состава нанокompозита, полученные при анализе всей области, приведены в таблице 1.

Табл. 1. Количественный состав нанокompозита, полученный при анализе всей области

Элементы	Массовое содержание, %	Атомное содержание, %
C	31,19	52,24
N	5,00	7,18
O	18,71	23,53
P	1,94	1,26
Ca	2,68	1,34
Fe	39,72	14,31
Ag	0,77	0,14

На рисунке 3 приведен анализ элементного состава, который был проведен в выбранной области.

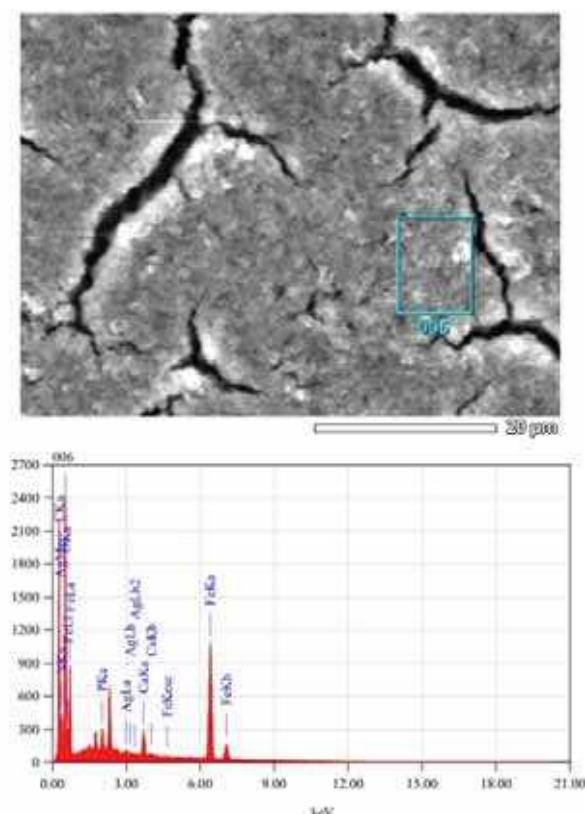


Рис. 3. Анализ элементного состава нанокompозита по выбранной области

Сведения о количественном составе нанокompозита, полученные при анализе выбранной области, приведены в таблице 2.

Как следует из анализа таблиц 1 и 2, наблюдается повышенное содержание железа (массовое содержание составляет 48,25 % на выбранном участке образца и 39,72 % на всей области) и пониженное содержание кислорода (15,3 и 18,71 соответственно) на выбранном участке образца по сравнению со всей областью.

Изменение процентного содержания данных элементов вызвано, по видимому, поверхностной сегрегацией кислорода.

На рисунке 3 приведены результаты анализа элементного состава, который был проведен в точке.

Табл. 2. Количественный состав нанокompозита, полученный при анализе выбранной области

Элементы	Массовое содержание, %	Атомное содержание, %
C	25,70	48,50
N	4,07	6,58
O	15,30	21,68
P	1,93	1,41
Ca	3,50	1,98
Fe	48,25	19,58
Ag	1,26	0,26

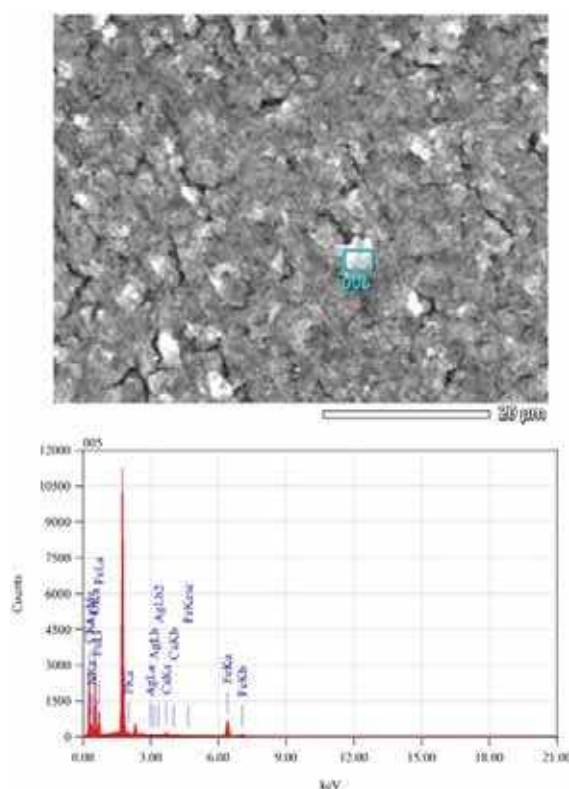


Рис. 4. Анализ элементного состава нанокompозита в выбранной точке

Количественный состав нанокompозита, полученный при анализе в точке, приведен в таблице 3.

Табл. 3. Количественный состав нанокompозита, полученный при анализе в точке

Элементы	Массовое содержание, %	Атомное содержание, %
C	36,82	56,93
N	5,82	7,71
O	18,94	21,99
P	1,66	1,00
Ca	2,18	1,01
Fe	33,79	11,24
Ag	0,79	0,14

Во всех трех случаях были выбраны и обнаружены C, N, O, P, Ca, Fe и Ag. В качестве подложки использовался Si, вследствие чего на спектрах наблюдается большой пик, который определяет его наличие. Изменение процентного содержания элементов, полученных тремя способами, максимум которого наблюдается для железа (около 15 массовых%), свидетельствует о неоднородностях распределения элементов в нанокompозите.

В ходе выполнения работы с помощью СЭМ JSM6000 были исследованы пленки нанокompозита на основе ядра из гидроксиапатита и магнетита,

покрытого полиальдегиддекстраном, амидом и серебром, а также изучены морфология поверхности и проведен качественный анализ элементного состава нанокompозита. Данные исследования являются актуальными, так как нанокompозиты на основе ядра из гидроксиапатита и магнетита находят широкое применение в медицине.

1. А. Н. Еремин [и др.]. Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2018, 54, 1, 7–15.

2. Ж. В. Игнатович [и др.]. Российские нанотехнологии, 2019, 14, 88–94.

Вакуумно напыленные градиентные пленки системы Sb-Te: воздействие пучка в ПЭМ и исследования микроструктуры

В.Ю. Колосов, А.А. Юшков

Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

*E-mail: emlab@urfu.ru

Теллурид сурьмы Sb_2Te_3 рассматривается как перспективный материал для энергонезависимой памяти [1] и термоэлектрических элементов [2]. Также исследуются его свойства как топологического изолятора [3].

Образцы Sb-Te были синтезированы путем последовательного термического напыления в вакуумной камере. Первым напылялся теллур, затем – сурьма. Вещество осаждалось на покрытую углеродом подложку слюды, находящуюся на расстоянии 7 см от тиглей. Градиент толщины создавался с помощью двойной системы масок, **Рис. 1**. Размер окон маски 1 составлял 3 мм, размер окон маски 2 составлял порядка 0,5 мм. Протяженность градиента составляла несколько мкм. Градиентные участки пленки отделялись от подложки на поверхности дистиллированной воды и переносились на стандартные сетки для ПЭМ. Исследования проводились на ПЭМ JEM-2100 (LaB6) в режимах светлого и темного полей, высокого разрешения и микродифракции, в т.ч. до и после воздействия сфокусированным электронным пучком.

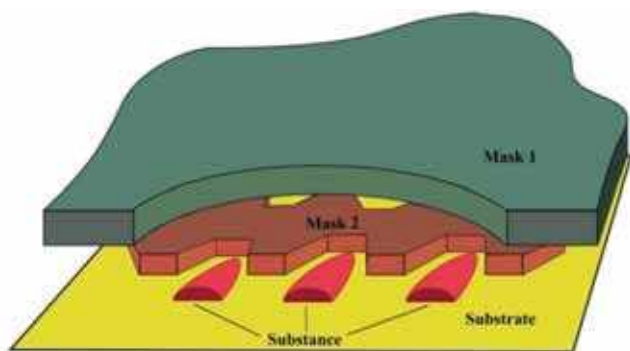


Рис. 1. Схематическое изображение системы масок, применявшейся для напыления образцов пленок Sb-Te.

В начале градиента (наиболее тонкие участки) вещество осаждается в виде округлых островков диаметром 10-35 нм, **Рис. 2 а**. В областях слияния островков в лабиринтную структуру их размер достигает 30-45 нм, **Рис. 2 б**. В большинстве островков наблюдается контрастное округлое ядро диаметром 17-30 нм. В силу особенности получения образцов, можно говорить о формировании наночастиц типа Sb@Te (близкой по виду к типу «ядро-оболочка»). Высота профиля островков составляет 5-10 нм, **Рис. 2 в**.

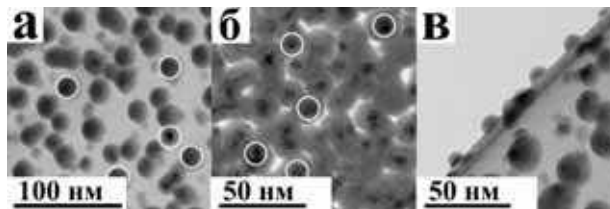


Рис. 2. а – островки Sb@Te в начале градиента толщины (некоторые ядра выделены кругами); б – островки, формирующие лабиринтную структуру; в – островки на сгибе пленки с профилем высоты.

Была проведена съемка лабиринтных структур в пленке в режимах светлого и темного полей, в т.ч. с захватом аморфного гало, **Рис. 3 в, г**. В режиме темного поля заметны протяженные ориентированные структуры, сформированные слившимися кристаллизованными ядрами островков, и кристаллизованные ядра островков в аморфной оболочке, **Рис. 3 д, е**. На снимках с большим увеличением виден переменный контраст в самих ядрах, **Рис. 4 а, б**, их кристаллическая структура, **Рис. 4 в**. Расшифровка кольцевых ЭГ от областей островково-лабиринтных структур выявила присутствие фаз Sb_2Te_3 (ASTM 15-0874, тригональная) и Te (ASTM 04-0554, 01-0714, тригональная), **Рис. 5, Табл. 1**.

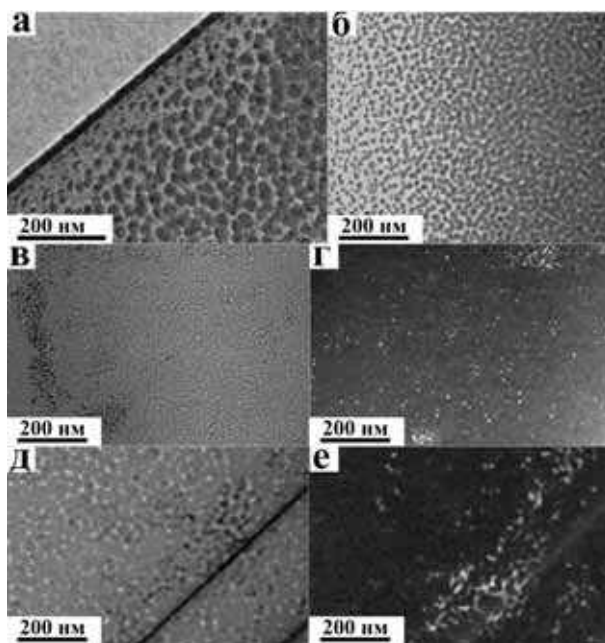


Рис. 3. а, б – ПЭМ-снимки участков островково-лабиринтных структур в образце в областях резких градиентов толщины; в – снимок структуры в режиме с.п., контрастные структуры видны в левой части снимка; г – снимок участка на **Рис. 3 в**, в режиме т.п., ориентированные структуры видны в верхней и нижней частях снимка; д – участок структуры в режиме с.п.; е – участок на **Рис. 3 д** в режиме т.п., структуры образованы ядрами островков.

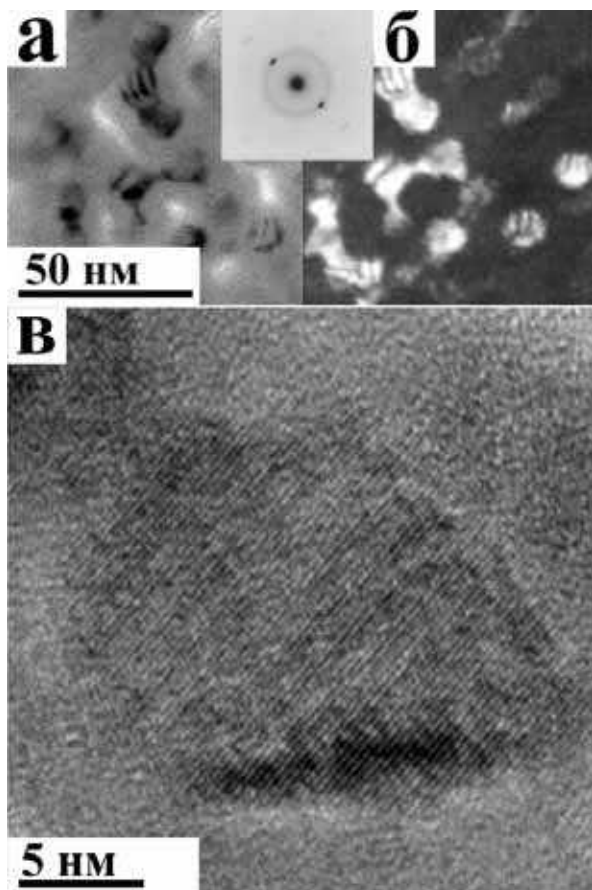


Рис. 4. а – снимок участка лабиринтной структуры в режиме светлого поля; б - снимок участка на **Рис. 4 а** в режиме темного поля (от ближайшего яркого рефлекса ЭГ на врезке), выявляющий кристаллические ядра островков; в – снимок прямого разрешения ядра с видимой кристаллической решеткой и аморфной оболочкой частицы.

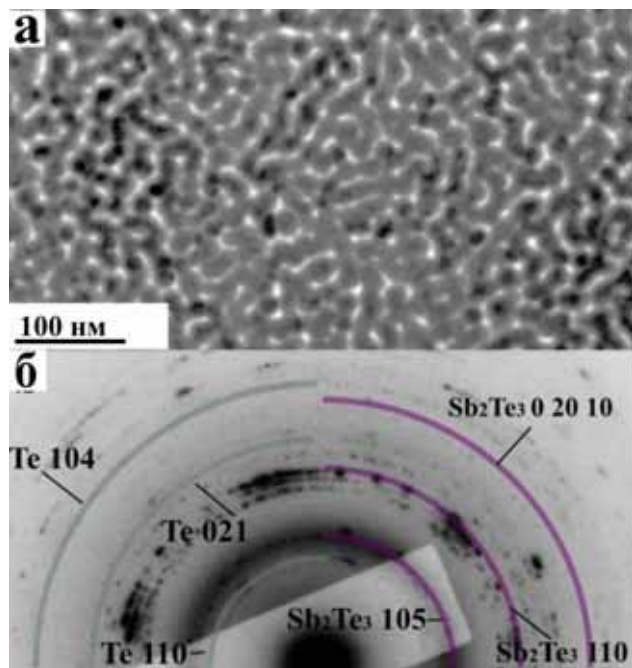


Рис. 5. а – область пленки с островково-лабиринтной структурой; б – кольцевая ЭГ соответствующей области с характерными проиндексированными кольцевыми рефлексами фаз Sb_2Te_3 и Te (выделены дугами справа и слева) (Табл. 1).

В образце пленки Sb-Te воздействие электронным пучком ПЭМ производилось в островково-лабиринтных областях вблизи начала градиента толщины. Экспонирование производилось пучком максимальной достижимой яркости, при плотности тока порядка 10 MA/m^2 , в течение примерно 1 мин.

В первом случае, **Рис. 6 а**, воздействию был подвергнут монокристаллический (по данным ЭГ, **Рис. 6 б**) участок структуры. Воздействие привело к изменению контраста многих островков в зоне действия пучка, **Рис. 6 в**, зоны наибольших изменений выделены прямоугольниками (контрастно выделяются ядра островков). Также воздействие привело к небольшому изменению кристаллографической ориентировки участка, **Рис. 6 г**.

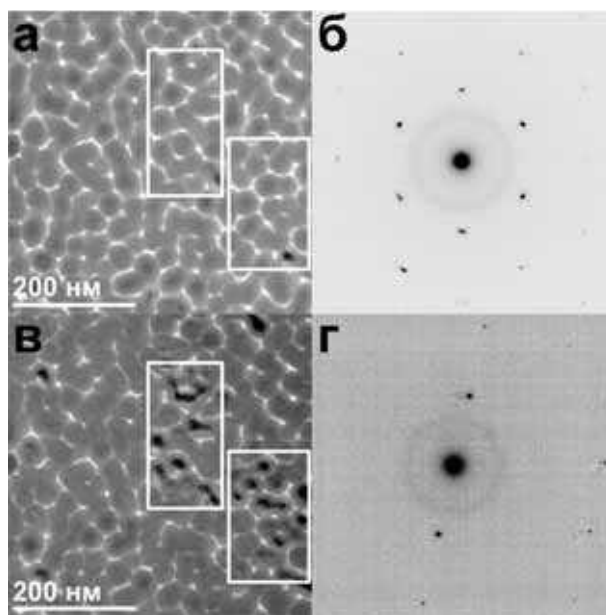


Рис. 6. а — ПЭМ-снимок участка островково-лабиринтной структуры в пленке образца Sb-Te до воздействия пучка; б — ЭГ участка на **Рис. 6 а** до воздействия; в — снимок участка на **Рис. 6 а** после воздействия пучка, заметны изменения контраста островков (особенно — в выделенных прямоугольниками областях); г — ЭГ участка после воздействия.

Во втором случае экспонировался поликристаллический участок, **Рис. 7 а**. Заметно ослабление контраста островков, что может указывать на их истончение, ср. области в прямоугольниках на **Рис. 7 а, б**. Также отмечено уменьшение наноканалов между островками (некоторые отмечены стрелками), частичное слияние островков — возможное следствие плавления и растекания вещества под пучком.

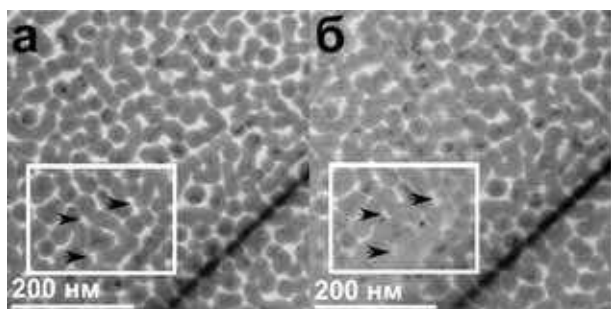


Рис. 7. а — ПЭМ-снимок участка островково-лабиринтной структуры в пленке образца Sb-Te до воздействия пучка; б — снимок участка на **Рис. 7 а** после воздействия пучка, заметны изменения контраста островков (ср. области снимков, выделенные прямоугольником) и стирание границ между ними (указаны стрелками).

Табл. 1. Идентификация рефлексов фаз Sb₂Te₃ и Te на кольцевой ЭГ от образца Sb-Te на **Рис. 5 б**.

№	D, 1/нм	d изм., Å	Инт-сть наблюдаемая, %	d теор. Sb ₂ Te ₃ , Å	hkl Sb ₂ Te ₃	Инт-сть теор. Sb ₂ Te ₃ , %	d теор. Te, Å	hkl Te	Инт-сть теор. Te, %
1	5,07	3,94	20				3,860	100	20
2	6,57	3,04	30	3,157	015	100			
3	8,37	2,39	40	2,330	0 -1 10	39	2,351	102	37
4	8,82	2,27	50						
5	9,16	2,18	50	2,196	0 -1 11		2,228	102	31
6	9,45	2,12	60	2,132	110	35	2,087	111	11
7	10,01	2,00	20	2,003	0 0 15	7	1,980	003	8
8	10,83	1,85	20	1,855	1 -1 14	2	1,835	201	20
9	11,18	1,79	20	1,797	-1-19	2	1,781	112	7
10	12,87	1,55	20	1,573	0 2 10	11	1,616	202	12
11	13,47	1,49	20				1,479	113	13
12	14,58	1,37	20	1,360	125	15	1,383	104	7
13	15,85	1,26	20	1,266	1-3 10	11	1,257	301	4
14	18,62	1,07	10				1,078	303	1
15	19,85	1,01	10	1,010	1-45	7	1,010	205	2

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 19-32-90255, 20-02-00906.

1. B. Liu, Z. Song *et al.*, Sov. Microelectronic Engineering (2005), 82, 168-174.
2. Z. Xiao, K. Kisslinger *et al.*, Microelectronic Engineering (2018), 197, 8-14.
3. J. Kampmeier, C. Weyrich *et al.*, Journal of Crystal Growth (2016), 443, 38-42.

Секция 3.

Сканирующая зондовая микроскопия и зондовая
наноитография

Наномемристор на основе электрохимического оксида титана, сформированного методом зондовой литографии

В.И. Авилов, Д.А. Сухаревич, В.А. Смирнов

Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
347922, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2

Мемристорные структуры часто получают путем осаждения оксидных пленок с помощью методов, которые широко используются в производстве микроэлектроники, таких как атомное слоевое осаждение, химическое осаждение из газовой фазы, импульсное лазерное осаждение или магнетронное распыление [1]. Несмотря на то, что эти методы используются для изготовления высококачественных тонких пленок, эти методы являются дорогими и используют высокий/сверхвысокий вакуум. Кроме того, при напылении частицы с высокой энергией могут проникать в нижележащие слои, вызывая межфазное перемешивание материалов, что отрицательно сказывается на характеристиках конечных мемристорных устройств. Высококачественные тонкие оксидные пленки также могут быть изготовлены путем анодирования, низкотемпературного, недорогого и невакуумного электрохимического процесса, который позволяет выращивать оксиды регулируемого состава и свойств на поверхности пленок металлов и полупроводниковых эпитаксиальных слоев [2].

Нанолитография методом локального анодного окисления (ЛАО) с использованием сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) является одной из перспективных лабораторных технологий прототипирования элементов оксидной электроники, позволяет прецизионно формировать оксидные наноструктуры, проявляющие мемристорный эффект (способность структуры переключаться между высокоомным (HRS) и низкоомным (LRS) состояниями) [2-6]. Целью данной работы является изготовление и исследование мемристора на основе наноструктуры оксида титана.

Формирование мемристоров проводилось на подложке кремния, содержащей слой оксида кремния (рис. 1,а). Для этого методом магнетронного напыления осаждалась пленка титана толщиной около 20 нм (рис. 1,б). Затем проводилось формирование структур нижних контактных электродов (рис. 1,в) путем травления пленки титана методом фокусированных ионных пучков (ФИП) с помощью растрового электронного микроскопа Nova Nanolab 600. После этого с помощью сканирующего зондового микроскопа СЗМ Solver P47 Pro и кантилевера марки NSG11 с проводящим платиновым покрытием методом локального анодного окисления проводилось формирование оксида титана толщиной 3,6 нм (рис. 1,г) на поверхности структур нижних контактных электродов. На заключительном этапе выполнялось формирование структур верхних контактных электродов (рис. 1,д) методом ионноостимулированного осаждения (ИСО) углерода с помощью

растрового электронного микроскопа Nova Nanolab 600.

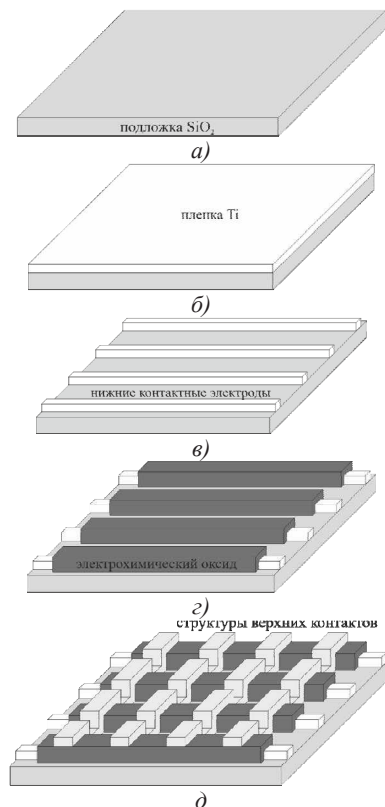


Рис. 1. Технологический процесс формирования массива мемристорных структур: исходная подложка (а), осаждение пленки титана (б), формирование структур нижних контактных электродов (в), формирование оксида титана (г), формирование структур верхних контактных электродов (д).

В результате был получен кроссбар-массив мемристоров с латеральными размерами 230×180 нм, образующихся на пересечении соответствующего нижнего и верхнего электрода (рис. 2).

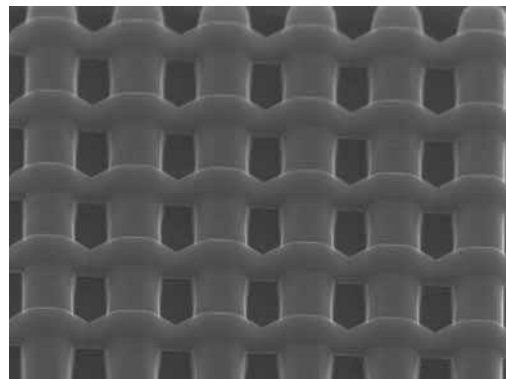


Рис. 2. РЭМ-изображение кроссбар-массива мемристорных структур.

Исследование характеристик сформированных мемристоров проводилось путем измерения вольтамперной характеристики между соответствующими нижним и верхним электродом (рис. 3).

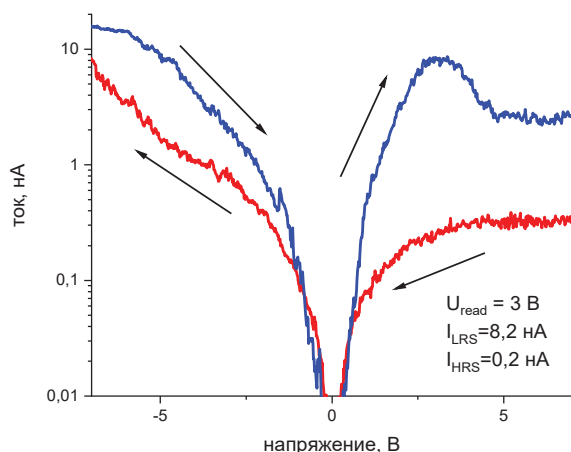


Рис. 3. Вольтамперная характеристика мемристорной структуры

В результате экспериментальных исследований наноструктуры оксида титана (рис. 3) было показано, что полученные структуры проявляют мемристорный эффект без предварительного проведения операции формовки и переключаются между состоянием с высоким и низким сопротивлением при напряжении ± 7 В. При этом ток через структуру в состоянии HRS составляет около 0,2 нА, а в состоянии LRS – около 8,2 нА, отношение токов в состоянии LRS и HRS составляет около 40.

В результате 500 циклов измерения вольтамперных характеристик в диапазоне ± 7 В была показана стабильность мемристорного эффекта, полученного на поверхности наноструктуры оксида титана. Анализ полученных результатов показал, что при напряжении чтения 2 В ток через структуру в состоянии HRS находится в диапазоне от 0,015 до 0,04 нА, а в состоянии LRS в диапазоне от 0,08 до 0,45 нА (рис. 4).

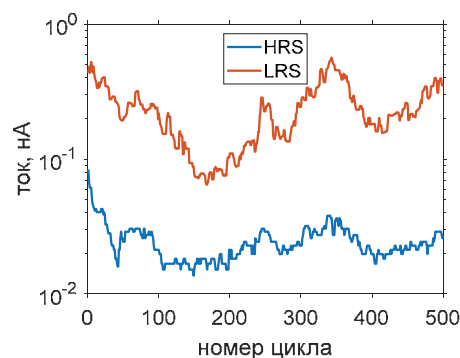


Рис. 4. Исследование резистивного переключения мемристорной структуры

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов элементной базы нанoeлектроники с применением зондовых нанотехнологий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-29-03041 мк и гранта Президента Российской Федерации № МК-767.2020.8.

1. D. Ha Sieu, S. Ramanathan. Journal of Applied Physics, 2011, Vol. 110, 071101, 1-20.
2. В.И. Авилов, О.А. Агеев, А.С. Коломийцев, Б.Г. Коноплев, В.А. Смирнов, О.Г. Цуканова. Известия высших учебных заведений. Электроника, 2014, № 2 (106), 50–57.
3. V.I. Avilov, O.A. Ageev, B.G. Konoplev, V.A. Smirnov, M.S. Solodovnik, O.G. Tsukanova. Semiconductors, 2016, V. 50. № 5. 601–606.
4. V.I. Avilov, O.A. Ageev, A.S. Kolomiitsev, B.G. Konoplev, V.A. Smirnov, O.G. Tsukanova. Semiconductors, 2014, Vol. 48, № 13, 1757–1762.
5. O.A. Ageev, N.I. Alyab'eva, B.G. Konoplev, V.V. Polyakov, V.A. Smirnov. Semiconductors, 2010, V. 44, Is. 13, 1703–1708.
6. V.I. Avilov, O.A. Ageev, Y.F. Blinov, B.G. Konoplev, V.V. Polyakov, V.A. Smirnov, O.G. Tsukanova. Technical Physics, 2015, V. 60, № 5, 717–723.
6. О.А. Агеев, Алябьева Н.И., Коноплев Б.Г., Поляков В.В., Смирнов В.А. Известия высших учебных заведений. Электроника, 2010, № 2 (82), 23–31.

Механические испытания нанообъектов с помощью атомно-силовой микроскопии

А. В. Анкудинов

ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 194021 Россия, Санкт-Петербург, Политехническая 26

В атомно-силовой микроскопии (АСМ) важен контроль пространственных компонент силы взаимодействия АСМ зонда с объектом или соответствующего ей вектора смещения «идеального кантилевера» [1]. Эта информация востребована не только при механических испытаниях нанообъектов, но и для реализации воспроизводимых манипуляций частицами, слабо закрепленными на подложке, при изучении рельефа трехмерных объектов, например, шероховатости вертикальных стенок углублений, в измерениях локального пьезоотклика от сегнетоэлектрического образца.

В АСМ силу взаимодействия зонд - образец детектируют по реакции кантилевера, несущего зонд. Обычно определяют только компоненту силы взаимодействия перпендикулярную плоскости кантилевера. Для этого в динамических АСМ режимах (бесконтактный и прерывистого контакта) измеряют изменения параметров резонанса кантилевера, а в статических и квазистатических АСМ режимах (контактному и гибриднему) отклонение кантилевера в ответ на вертикальное перемещение образца.

Для получения информации о трехмерных векторах силы взаимодействия с образцом и смещения зонда АСМ требуется измерять не менее трех независимых параметров деформации кантилевера. В принципе, доступны несколько вариантов сигналов отклика кантилевера, характеризующих деформацию в выбранной на нем точке измерений, а также соответствующих им методов: вертикального отклонения методом интерферометрии (И), углов изгиба и кручения методом оптического рычага (ОР), величины механического напряжения пьезорезистивным методом (ПР). Например, измеряя методом ПР отклонение кантилевера в двух точках на нем, можно определить проекции силы в плоскости изгиба, а регистрируя дополнительно методом ОР угол кручения в какой-то из выбранных точек можно выявить компоненту силы перпендикулярную этой плоскости. Аналогично можно комбинировать методы И и ОР. Однако, комбинация методов И и ПР позволяет определять проекции силы только в плоскости изгиба. Полностью автономным для измерения всех компонент силы является только метод ОР.

Ранее [1], применяя только метод ОР для определения всех трех компонент силы, мы исследовали, каковы две оптимальные точки измерений на кантилевере. Было доказано, что одна должна находиться в месте проекции вершины зонда на плоскость консоли, а положение другой рассчитывается аналитически и зависит от

направления силы. Оставался неизученным вопрос, в каких вариантах использования методов (1), (2) и (3) положение обоих оптимальных точек измерений на кантилевере не зависит от направления силы взаимодействия.

В докладе мы разбираем этот вопрос для комбинированных схем, совмещающих попарно методы И, ОР, ПР, и спаренных схем каждого из этих методов. Рассмотрена методика расчета оптимальных положений точек измерений на кантилевере. Показано, что в пяти из шести возможных случаев положение этих точек зависит от направления действующей силы. Исключением является спаренный метод ПР, с двумя пьезорезисторами, расположенным в месте крепления консоли на чипе и на свободном конце, в месте проекции острия на плоскость консоли.

Используя метод ОР, проведен эксперимент по картированию силы взаимодействия зонд-образец и вектора смещения «идеального кантилевера», данные измерений удовлетворительно согласуются с расчетами [1].

В докладе обсуждаются также: 1. Модель статического взаимодействия кантилевера атомно-силового микроскопа (АСМ), контактирующего с образцом, учитывающая: защемлен зонд или скользит по поверхности образца, геометрические и механические характеристики образца и кантилевера, их взаимное расположение; экспериментальная проверка модели [2]. 2. Способ повышения точности наномеханических измерений в АСМ, фильтр коррекции сигналов контактной жесткости и деформации, измеряемых на образце с развитым рельефом в квазистатическом режиме поточечной регистрации силового квазистатического взаимодействия зонда кантилевера с образцом [3]. 3. Улучшенный метод испытаний подвешенного нанообъекта на изгиб; алгоритм определения длины пролета наномостика, наноконсоли, условий их закрепления, опирающийся на результаты расчетов в рамках теории Эйлера-Бернулли изгиба балки, консоли с варьируемыми граничными условиями [4].

Доклад иллюстрируется примерами АСМ исследований живых клеток и гидросиликатных наносвитков.

Работа поддержана грантом РФФИ 19-13-00151

1. А.В. Анкудинов, А.М. Минарский. ЖТФ, (2021), 91, 6, 1043–1056
2. A.V. Ankudinov. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, (2019), 10, 6, 642–653
- 3 A.V. Ankudinov. Semiconductors, (2019), 53, 14, 1891–1899
4. А.В. Анкудинов, М.М. Халисов. ЖТФ, (2020), 90, 11, 1951–1957

Структурные исследования наночастиц целлюлозы методами атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа

А.А. Атаханов, А.С. Кулумбетов, Б.Н. Мамадиёров, М.М. Кузиева, Н.Ш. Ашуров, С.Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН РУз,
100128, г. Ташкент, ул. А.Кадирий, дом 7 «б», факс: +99871-241-21-60, e-mail: a-atakhonov@yandex.ru

Целлюлоза самый распространенный полимер на планете и имеет большой потенциал как наноматериал, что объясняется ее возобновляемостью и нанофибриллярной структурой, многофункциональностью и способностью самоорганизоваться в четкую архитектуру.

Снижением размерности частиц целлюлозы под воздействием химических, физических и механических факторов воздействия протекают необратимые изменения их физико-химических и эксплуатационных свойств, которые будут способствовать расширению сферы их применения и созданию новых материалов с уникальными свойствами [1-4].

Представляет большой научный и практический интерес исследование и установление взаимосвязи между размером и свойствами наночастиц целлюлозы.

Проведены структурные исследования наночастиц целлюлозы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеноструктурным анализом (РСА).

РСА может быть использован при изучении целлюлозы, для определения тонкой структуры кристаллизованной части, геометрического расположения кристаллитов, их размеры, формы, дефектность кристаллитов, размеры и содержание субмикроскопических пор или неоднородностей [5-8]. Одной из концепций строения целлюлоз является представление о них как о полимере, состоящем из двух фаз: кристаллической с той или иной степенью дефектности и аморфной, которую рассматривают на основе представлений об идеальном расплаве [9].

Образцы наночастиц целлюлозы были получены согласно [10].

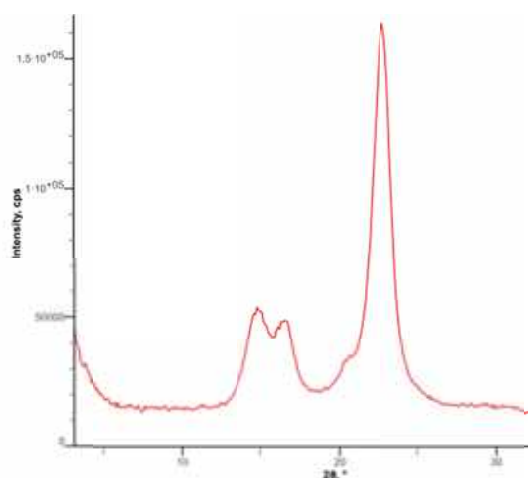


Рис.1. Дифрактограмма наночастиц целлюлозы

Целлюлоза состоит из кристаллических и аморфных областей, которые на рентгенограмме

отражаются как резкие рефлексы, соответствующие кристаллам и размытая аморфным областям.

Рентгеновские дифрактограммы показали, что для изученных образцов в рассмотренном интервале углов рассеяния на фоне аморфного гало имеется три кристаллических максимума.

Характерной особенностью элементарной ячейки является то, что плотность рассеивающих атомов максимальна в плоскости (002), соответственно пик (002) отличается с наибольшей интенсивностью. Кроме указанного максимума наблюдаются также частично наложенные друг на друга пики с индексами (101) и (10-1), которые располагаются при углах 14.85 и 16.58. Кристаллофизические расчеты дают следующие величины межплоскостных расстояний: $d_{101}=0,596$ нм, $d_{10-1}=0,534$ нм, $d_{002}=0,392$. Результаты расчетов приведены в табл.1

Табл.1. Структурные параметры наноцеллюлозы

Параметры	Кристаллические рефлексы		
	101	10-1	002
$2\theta, ^\circ$	14.85	16.58	22.68
Межплоскостное расстояние d, Å	5.96	5.34	3.92
Ширина пика на 0.5 высоты β , рад.	0.0209	0.0209	0.0235
Размер кристаллита l, Å	38	82	64
Степень кристалличности (по интенсивности 002)	0.96		
Степень кристалличности (по площади)	0.83		
Толщина аморфной прослойки, Å	15.05		
Большой период L, Å	79.21		
Размер элементарной ячейки: $a \div b \div c$, Å $\beta, ^\circ$	8,34÷10,49÷7,92 95.8		

На основе рентгеновских дифрактограмм, по формуле Дебая-Шеррара, рассчитаны размеры наночастиц целлюлозы, которые равны 30-100 нм по длине и 6-12 нм по ширине.

АСМ является одним из широко применяемых методов исследований для изучения морфологии и структуры нанокomпозиционных материалов [8,11]. Методом АСМ также были исследованы размер и степень кристалличности наночастиц целлюлозы. Полученные данные подтверждают и дополняют исследования РСА. В частности, АСМ – исследованиями выявлено, что по распределению большое количество наноцеллюлозы имеет размерность 79-93 нм.

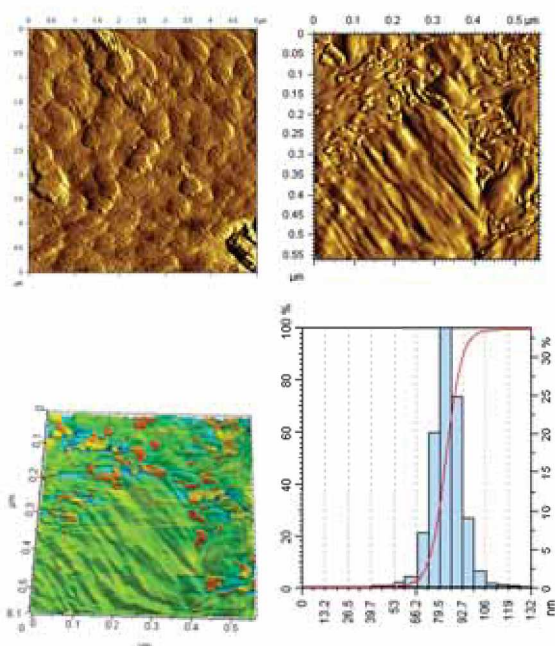


Рис. 2. АСМ-снимки наноцеллюлозы и распределение по размерам

Переход целлюлозы в наноцеллюлозу при кислотном гидролизе можно описать известной моделью, предложенной Долметчем [12], которая объясняется явлением, наблюдаемым при деструкции целлюлозы, а также сочетанием ее высокой кристалличности с некоторыми дислокациями. Согласно этой модели, макромолекулы (также как и в модели Ниссана) являются сложными, которые называются мицеллярными макромолекулами (рис.2).

Как видно из данных атомно-силовой микроскопии при кислотном гидролизе аморфные участки целлюлозы удаляются и остаются мицеллярная структура. Поскольку глюкопиранозное звено целлюлозы имеет конформацию кресла ${}^4C_1$, то принадлежащие ему гидроксильные группы лежат в экваториальной плоскости, в которой находится большинство атомов целлюлозной молекулы, поэтому внутри-молекулярные и межмолекулярные водородные связи цепочек лежат в одной квази-листовой плоскости. Это дает основание представить структурную организацию микрофибриллы в виде стопки таких листов.

В рамках моноклинной кристаллической ячейки β -целлюлозы все центральные цепочки объединяются между собой в квазиплоский лист, а угловые цепочки формируют соседний, параллельно ориентированный лист. Расстояние между центрами этих листов составляет около 4 Å. Межлистовые взаимодействия осуществляются за счет более слабых водородных связей типа C-H...O, число которых в целлюлозном остатке достигает 14. Не последнюю роль в этом играют и ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Очевидно, что проникновение химических реагентов и воды наиболее легко осуществляется в межлистовые пространства, перпендикулярно оси a кристаллической ячейки. Поскольку внутрилистовая

водородная связь существенно превышает межлистовые, создаются предпосылки для формирования микропористой структуры, образующейся между листовыми нанофибриллами. Расчет показывает, что эти микропоры являются щелевидными и они могут занимать пространства между бинарными листами, образованными соответственно центральными и угловыми цепочками кристаллической ячейки β -целлюлозы.

Расчеты данных АСМ также показали, что степень кристалличности наночастиц целлюлозы варьируется около 83%, что согласуется с данными РСА.

Кроме того, проведенные расчеты по данным АСМ-исследований показали, что наночастицы целлюлозы имеют высокие показатели Модуля Юнга (до 135 GPa).

Таким образом, методом АСМ и РСА исследована структура наночастиц целлюлозы, полученной кислотным гидролизом хлопковой целлюлозы. Рассчитаны степень кристалличности, структурные параметры и исследована морфология, размер частиц целлюлозы и распределение по размерам частиц.

Список литературы

1. A.Subhedar, S.Bhadauria, S.Ahankari, H.Kargarzadeh. Nanocellulose in biomedical and biosensing applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021, v. 166, p.587-600
2. M.C.N.Picot-Allain, M.N.Emmambux. Isolation, Characterization, and Application of Nanocellulose from Agro-industrial By-products: A Review. *Food Reviews International*, 2021, v.37, issue 6
3. A.A. Атаханов. Получение, структура, свойства и технология производства хлопковой, микрокристаллической и наноцеллюлозы: автореф...дис.док.тех.наук. – Ташкент.: 2016. – 83 с.
4. A.A. Atakhanov, A.A. Kholmuminov, B.N. Mamadiev, I.K.Turdikulov, N.S. Ashurov. Rheological Behavior of Nanocellulose Aqueous Suspensions. *Polymer Science - Series A*, 2020, 62(3), стр. 213–217
5. M. Ioelovich. Practical WAXS method for determination of distortions and sizes of cellulose crystallites. *Scientific Israel – Technological Advantages*, 2018, v.20, 3, p.3-11.
6. A.A.Atakhanov, B Mamadiyrov, M. Kuzieva, S.M. Yugay, S. Shohobutdinov, N.S.Ashurov, M.Abdurazakov. Comparative studies of physicochemical properties and structure of cotton cellulose and its modified forms. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, 3, p. 5–13
7. S. I. Lazareva, O. A. Kovaleva, D. N. Kononova, and N. N. Ignatova Thermal, X-Ray Structural and Microscopic Studies of the Effect of Transmembrane Pressure on the Crystallographic and Surface Parameters of OFAM-K and OPMN-P Nanofiltration Membranes // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2021, Vol. 15, No. 2, pp. 277–284. DOI: 10.1134/S1027451021020087

8. G. N. Gubanova, T. E. Sukhanova, M. E. Vylegzhanina, V. K. Lavrentiev, K. A. Romashkova, A. A. Kutin, T. P. Maslennikova, and S. V. Kononova Analysis of the Surface Morphology, Structure and Properties of Polyamidoimide Nanocomposites with Tubular Hydrosilicates // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2017, Vol. 11, No. 5, pp. 1022–1032. DOI: [10.1134/S1027451017050275](https://doi.org/10.1134/S1027451017050275)
9. В.В. Петрова Рентгенография целлюлоз: Учеб. пособие. Петрозаводск, 1994. 38 с.
10. A. Atakhanov, I. Turdikulov, B. Mamadiyrov, N. Abdullaeva, I. Nurgaliev, S. Rashidova. Isolation of nanocellulose from cotton cellulose and computer modeling of its structure. Open Journal of Polymer Chemistry, 2019, 9, p.117-129
11. M.T. Postek, A. Vladar, J. Dagata, N. Farkas, B. Ming, R. Wagner, A. Raman, R.J. Moon, R. Sabo, T.H. Wegner and J. Beecher Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals // Meas. Sci. Technol. 22, 2011, pp.10, doi:[10.1088/0957-0233/22/2/024005](https://doi.org/10.1088/0957-0233/22/2/024005)
12. Г.А. Петропавловский Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Ленинград: Изд-во Наука, 1988. – 300 с

Получение и исследование структурных характеристик пленок оксида титана

Н.Ш. Ашуров, С.М. Югай, У.А. Абдуллаев, Н.Р. Ашуров, С.Ш. Рашидова

Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при НУУЗ, 100128, г.Ташкент, ул. А.Кадыри 7б,
E-mail: anss72@mail.ru

Аннотация.

Получены наноразмерные пленки оксидов титана и исследованы их структурные характеристики методами рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопией, а также изучены его оптические свойства. Показано влияние условий процесса получения пленок оксидов титана на размер, форму и структуру.

Введение

В последнее время среди известных преобразователей солнечной энергии в электрическую зарекомендовали себя ячейки на основе перовскитов. Простота технологии изготовления, легкость и высокие конверсионные показатели (более 20 %) лежат в основе готовности их коммерциализации.

Одним из ключевых компонентов разнообразных рецептов на основе перовскита являются полупроводники n-типа. В качестве последнего наиболее успешное применение нашли оксиды титана.

В настоящей работе были получены пленки на основе оксида титана и проведены исследования структурных характеристик методами рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопией, а также были изучены оптические свойства, по которым была оценена энергия запрещенной зоны.

Материалы и методы

Структурные исследования проводились методами рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопией (АСМ). Рентгеноструктурный анализ был проведен с помощью дифрактометра ДРОН-3М. с монохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ -излучением с длиной волны $\lambda=1.542 \text{ \AA}$. Рабочее напряжение составляло 22 кВ, сила анодного тока 12 мА.

Исследование атомно-силовой микроскопией проведены на сканирующем зондовом микроскопе Agilent 5500 при комнатной температуре в полуконтактной моде. В работе применялись кремниевые кантилеверы жесткостью 9.5 Н/м с частотой 162 кГц. Максимальная область сканирования на АСМ по X и Y составляет $1 \times 1 \text{ мкм}^2$, по Z – 1 мкм.

УФ спектроскопические исследования проведены на приборе SPECORD 210, имеющий точность фотометрии UV с дихромат калием, в соответствии с $\text{Ph.Eur} \leq 0.01$. Параметры измерения были следующими: спектральный диапазон измерения 250-1000 нм, щель 1 нм, скорость сканирования 1 нм в секунду.

Результаты и обсуждение

Диоксид титана является полиморфным соединением и имеет кристаллические структуры: брукит, рутил, анатаз, колумбит, бадделит и котунит [1].

Брукит имеет ромбическую кристаллическую решетку. Атомы кислорода в бруките образуют искаженную четырехслойную (топазовую) плот-

нейшую упаковку, слои параллельны (100) [2]. Атомы титана находятся в октаэдрических пустотах. Каждый октаэдр TiO_6 имеет общие ребра с двумя соседними.

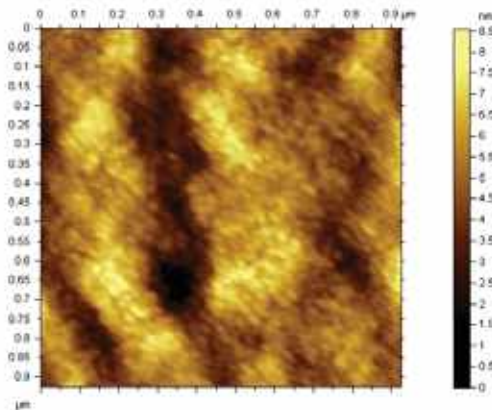
Рутил и анатаз имеют тетрагональную кристаллическую решетку [3]. Атомы титана в ячейке рутила расположены по вершинам и в центре элементарной ячейки, атомы кислорода – по диагоналям базисных плоскостей и по перпендикулярным к ним диагоналям, проходящим через центр ячейки, а колумбит имеет орторомбическую сингонию.

Рентгеноструктурные исследования показали, что полученные нами пленки оксида титана имеют смесь двух кристаллических полиморфов оксида титана, рутила и анатаза, соотношение которых, зависит от условий получения. В зависимости от условий получения пленки оксида титана, на дифрактограммах наблюдается рост характерных пиков кристаллов со структурой анатаза.

Как видно из экспериментальных данных на дифрактограммах образцов в рассмотренном интервале углов рассеяния имеется четыре кристаллических максимума. Наиболее интенсивный максимум наблюдаемый при значении угла $2\theta=35,5^\circ$, относящийся к кристаллографическому рефлексу рутила, является одним из полиморфов оксида титана.

Проведенная идентификация по профилю кривых рассеяния и по вычисленным параметрам кристаллической решетки позволяет считать, что из имеющегося многообразия полиморфных кристаллических модификаций оксидов титана, мы имеем дело с рутилом и анатазом.

АСМ исследование оксида титана показали, что полученный оксид титана представляет собой наночастицы сферической формы, размеры которых находятся в области от 10 нм до 40 нм с шероховатостью до 10 нм (рис.1.).



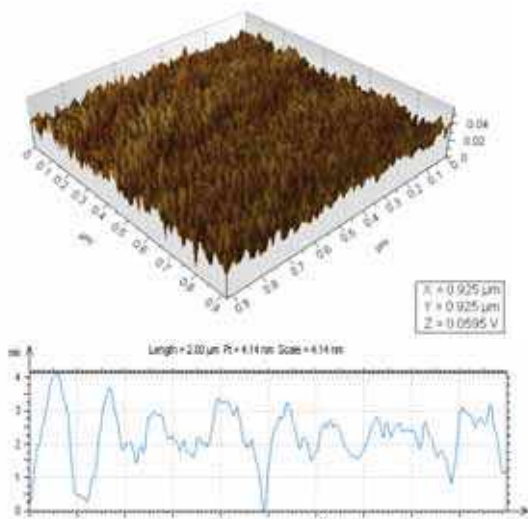


Рис 1 Топография поверхности и профиль сечения пленок оксида титана, снятых с помощью силового микроскопа AFM Agilent 5500 в полуконтактном режиме.

Как видно, из данных атомно-силовой микроскопии в пленке оксида титана наблюдается узкое распределение наночастиц по размерам и они имеют шероховатость в диапазоне до 8 нм, с высокой степенью покрытия, которая играет важную роль при создании солнечных ячеек с высокими конверсионными показателями.

Исследование спектров УФ и оптического диапазона показали, что у пленок оксида титана наблюдаются полосы поглощения характерные к несвязывающим O_2p и $Ti3d$ электронным переходам, которые находятся в области 300-900 нм (рис.2.).

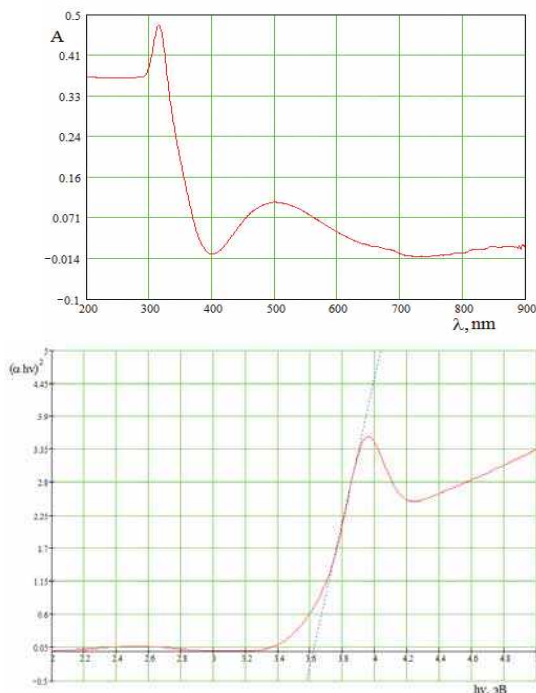


Рис.2. УФ и Оптические спектры и энергии запрещенной зоны пленок оксида титана

По данным УФ и оптической спектроскопии были построены зависимость по Мунку [4] и по линейной части была оценена энергия запрещенной

зоны, которая для пленок оксида титана находится 3,5-3,8 эВ.

Заключение

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа определены межплоскостные расстояния и сингонии элементарных ячеек. Показано, что полученные пленки оксида титана имеют смесь двух кристаллических полиморфов рутила и анатаза, соотношение которых зависит от условий получения. Методом атомно-силовой микроскопии были оценены размеры, форма и распределение кристаллов оксида титана по размерам. Также были исследованы оптические свойства и оценена энергия запрещенной зоны, которая находится 3,5-3,8 эВ.

Список литературы

1. А.М. Молодец, А.А. Голышев, Ю.М. Шульга Полиморфные превращения наноструктурированного анатаза (TiO_2) при воздействии высоких давления ударного сжатия // Журнал технической физики, 2013, том 83, вып.7., с. 100-105.
2. Chen X. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications / X. Chen, S.S. Mao // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107, № 7. – P. 2891-2959.
3. Ulrike Diebold The surface science of titanium dioxide // Surface Science Reports. – 2003. – V. 48, № 5-8. – P. 53-229.
4. Lin, H. et al. Size dependency of nanocrystalline TiO_2 on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. Appl. Catal. B-Environ. 68, 1–11 (2006).

Электросиловая микроскопия тонких пленок фуллерит-серебро

Л.В. Баран

Белорусский государственный университет, 220030, г. Минск, пр. Независимости, 4, Беларусь

Наноструктуры серебра и композиты на его основе обладают уникальными оптическими свойствами, связанными с эффектом локализованного поверхностного плазмонного резонанса, который широко используется в биомедицине, материаловедении, криминалистике и других областях для обнаружения и идентификации сверхмалых количеств вещества [1-3]. Оптические свойства данных структур определяются как размером и формой структурных элементов, так и окружающей средой металлических частиц.

Целью настоящей работы является исследование методами атомно-силовой микроскопии размера наночастиц серебра, локальных электрических свойств пленок и однородности распределения металла в матрице фуллерита при совместном осаждении пленок на подложки из окисленного монокристаллического кремния.

Тонкие пленки фуллерит-серебро толщиной 100 нм получены из совмещенного атомно-молекулярного потока атомов Ag и молекул C_{60} методом резистивного испарения в вакууме. В качестве подложек использовались окисленные монокристаллические кремниевые пластины с ориентацией поверхности (001). Атомная доля серебра в пленках составила 4%. Морфология пленок исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro в амплитудно-модуляционном режиме. Использовались суперострые зонды висцерного типа с радиусом кривизны кончика иглы 1-3 нм. Для исследования локальных электрических свойств образцов в режиме электросиловой микроскопии применялся двухпроходный метод исследования [4]. При проведении измерений устанавливались кремниевые кантилеверы с проводящим покрытием TiN толщиной 35 нм. Расстояние от зонда до поверхности на втором проходе составляло $dZ = 10$ нм (напряжение смещения 1 В) в методе электросиловой микроскопии и $dZ = 50$ нм (напряжение смещения 3 В) в методе емкостной микроскопии.

Методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV установлено, что пленки фуллерит-серебро рентгеноаморфны. Размер частиц серебра, которые имеют вид темных включений на АСМ-изображении, полученном в режиме регистрации фазового сдвига, составляет 5-10 нм (рис. 1б).

На рис. 2 приведена морфология поверхности чистых пленок фуллерита и серебра, полученных в тех же условиях, что и при совместном осаждении. Как показал анализ рис. 2, размер структурных элементов чистых пленок больше, чем в совместно осажденных пленках C_{60} -Ag, и составляет 40-60 нм для фуллерита и 25-40 нм для серебра. Таким образом, при совместном осаждении атомы серебра препятствуют росту крупных частиц фуллерита.

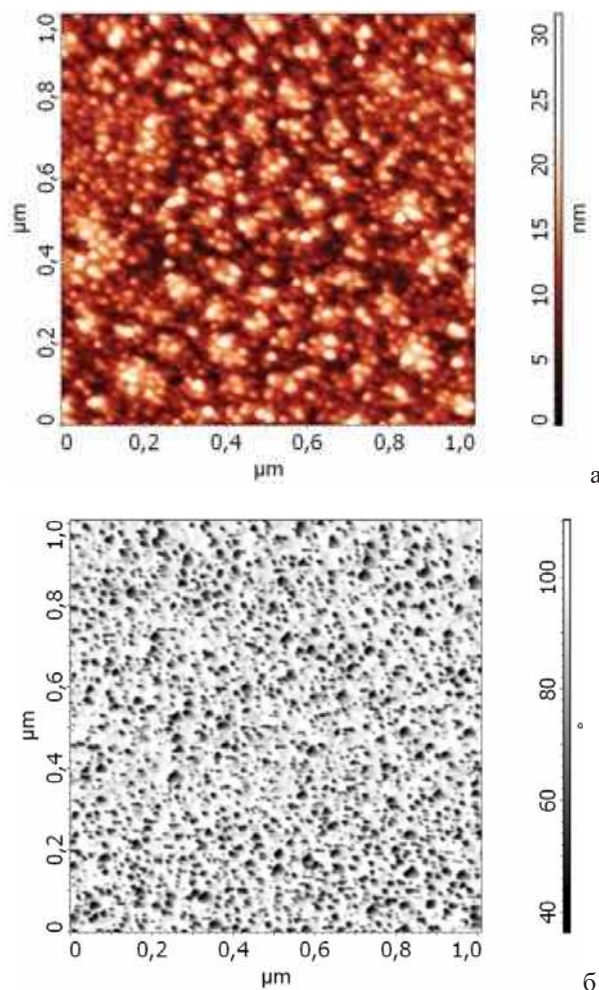


Рис. 1. АСМ-изображения пленок фуллерит-серебро: а – амплитудно-модуляционный режим; б – режим регистрации фазового сдвига.

Для исследования локальных электрических свойств образец устанавливался на подложку с пружинным контактом. Для исключения влияния рельефа поверхности на результаты исследования использовалась двухпроходная методика. В процессе сканирования производилась следующая процедура. На первом проходе сканируемой строки определялся рельеф поверхности по полуконтактному методу. На втором проходе зонд отводился от поверхности образца на расстояние dZ . С помощью пьезодрайвера зонд приводился в колебательное состояние на резонансной частоте ω , между зондом и образцом подавалось постоянное напряжение смещения U_0 и (или) переменное напряжение $U_1 \cdot \sin(\omega t)$, и осуществлялось повторное сканирование. Зондовый датчик двигался над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф поверхности образца. Регистрируя изменения фазы или амплитуды колебаний зонда в процессе сканирования, получали соответственно пространственные распределения электрического поля или емкости вблизи поверхности исследуемого образца.

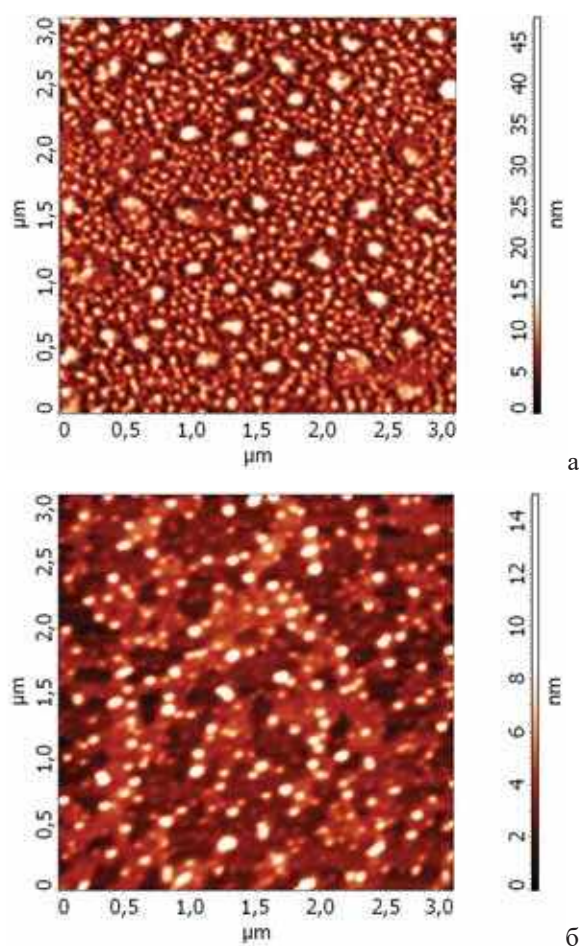


Рис. 2. АСМ-изображения пленок фуллерита (а) и серебра (б).

Методом электросиловой микроскопии установлено неоднородное распределение сигнала, пропорционально емкости системы зонд-пленка и градиенту электрических сил вблизи поверхности пленок фуллерит-серебро (рис. 3), что свидетельствует о формировании фаз с различной проводимостью.

На ЭСМ-изображении распределения сигнала, пропорционального емкости системы зонд-пленка, можно выделить три характерных оттенка: яркие области, соответствующие участкам с большой емкостью (фуллериту), области серого цвета, обладающие меньшей емкостью, которые соответствуют фуллериту с внедренными частицами серебра, и области черного цвета, соответствующие частицам чистого серебра. ЭСМ-изображение сигнала, пропорционального градиенту электрических сил вблизи поверхности образцов, коррелирует с распределением емкости системы зонд-пленка.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при конденсации из совмещенного атомно-молекулярного потока Ag и C₆₀ на окисленные кремниевые подложки пленки фуллерит-серебро с атомной долей металла 4% имеют нанокристаллическую структуру с латеральным раз-

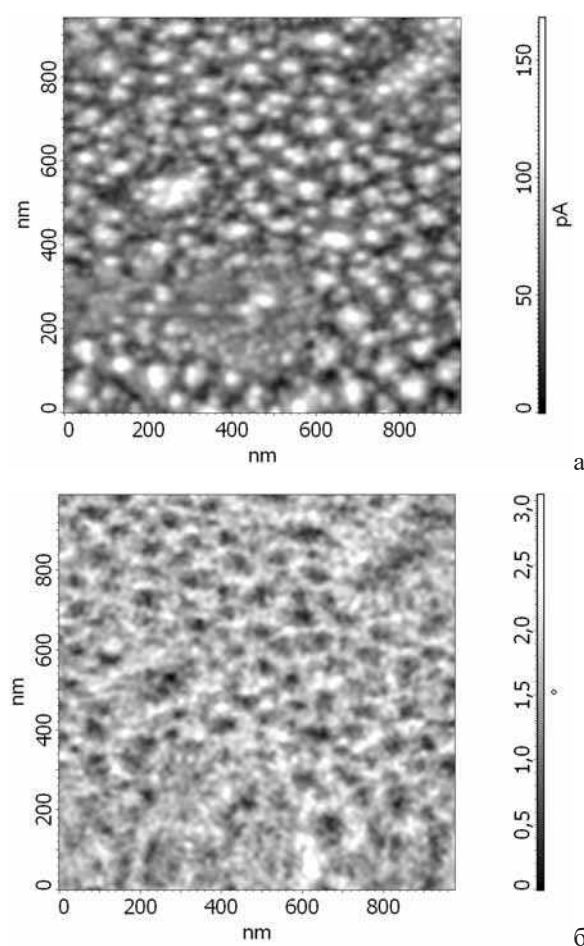


Рис. 3. ЭСМ-изображения распределения сигнала, пропорционального емкости системы зонд-пленка фуллерит-серебро (а) и градиенту электрических сил вблизи поверхности образца (б).

мером частиц 5-10 нм, при этом локальные электрические свойства неоднородные, что свидетельствует о формировании фаз с различной проводимостью. Полученные наноструктуры могут быть использованы в качестве активных поверхностей в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

1.К.В. Гирель, А.В. Бондаренко. Доклады БГУИР, 2014, 8, 5-10.

2.Е.А. Дурович, Е.Г. Евтушенко, О.В. Сенько, Н.А. Степанов, Е.Н. Ефременко, А.В. Еременко, И.Н. Курочкин. Вестник Российского государственного медицинского университета, 2018, 6, 27-34.

3.Д.В. Якимчук, Е.Ю. Канюков, С.Е. Демьянов, В.Д. Бундюкова, А.В. Дейнак, И.И. Макоед, Г.М. Арзуманян, Н.В. Дорошкевич, К.З. Маматкулов, В. Сиваков. Приборы и методы измерений, 2017, 8, 3, 228-235.

4.В.Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004, 144 с.

Создание микродоменных структур методом атомно-силовой микроскопии в He-имплантированных оптических волноводах на LiNbO_3

Я.В. Боднарчук, Р.В. Гайнутдинов, Т.Р. Волк

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, 119333

Регулярная сегнетоэлектрическая доменная структура является нелинейной средой, позволяющей реализовать нелинейно-оптическое преобразование частоты оптического излучения в режиме фазового квазисинхронизма (QPM). Характеристики QPM преобразования определяются периодом структуры.

Актуальной задачей является QPM преобразование в волноводной геометрии. В качестве практически перспективных волноводов рассматриваются оптические волноводы, сформированные методом имплантации ионов He^+ [1, 2] в кристаллах LiNbO_3 (рис.1а). He^+ -имплантация является неинвазивным воздействием, вследствие чего оптические свойства волноводного слоя He^+ - LiNbO_3 практически идентичны свойствам объемного LiNbO_3 . Для нелинейного преобразования излучения ближнего ИК диапазона требуются доменные структуры с периодами микро- и субмикроскопического масштабов. Одним из методов создания таких структур является запись доменов полем зонда атомно-силового микроскопа (AFM).

Представлены результаты AFM записи доменов в планарном оптическом волноводе He^+ - LiNbO_3 , сформированном на полярной (001) поверхности конгруэнтного кристалла LiNbO_3 путем облучения He -пучком с энергией 450 keV (рис.1). Рассчитанная с помощью программы SRIM эффективная толщина волновода $H \approx 1 \mu\text{m}$ (рис. 1b).

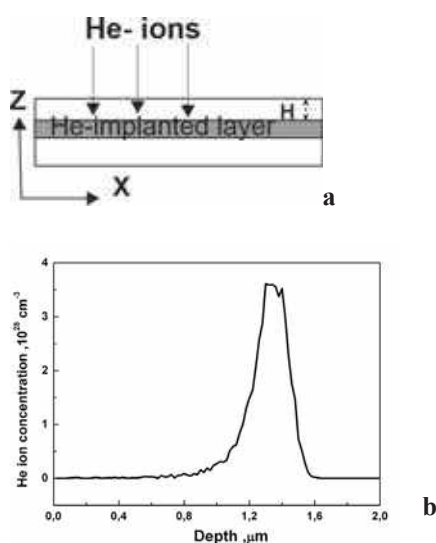


Рис.1. Схема создания оптического волновода методом имплантации He^+ (а) и распределение имплантированных ионов He^+ вдоль оси Z (b), рассчитанное для энергии He -пучка 450 keV с помощью программы SRIM.

AFM запись доменов проводилась при временах экспозиции $t_p = (10 - 1000) \text{ ms}$ и напряжениях поля зонда $U_t = (10 - 50) \text{ V}$. В приближении поля точечного заряда под зондом AFM оценка эффективной глубины T_d записанных доменов дает величину $T_d \approx (2 - 4) \mu\text{m} > H$; таким образом, домены проникают через толщину волновода, контактируя с имплантированным слоем. Методами векторной и растровой литографии записывались одиночные домены и 1D доменные структуры. Все структуры устойчивы в реальном времени. Рис. 2 иллюстрирует PFM изображения доменов на поверхности (001).

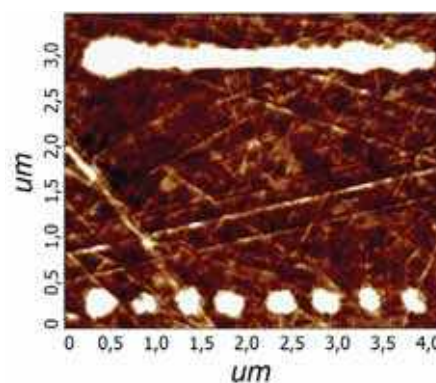


Рис. 2. PFM изображения записанных доменов; $U_t = 50 \text{ V}$, $t_p = 100 \text{ ms}$ при записи расстояния между точками записи 100 nm и 500 nm (верхний и нижний ряды, соответственно).

На рис. 3 представлены экспозиционные характеристики диаметра D записанных доменов $D(U_t)$ (при $t_p = \text{const}$) и $D(t_p)$ (при $U_t = \text{const}$). $D(U_t)$ с удовлетворительной точностью описывается линейной функцией; $D(t_p)$ характеризуется экспоненциальной зависимостью. Эти характеристики AFM записи доменов в He^+ - LiNbO_3 качественно сходны с результатами AFM записи в тонких кристаллах LiNbO_3 [3] и пленках LiNbO_3 , формирующих волноводный сэндвич LNOI [4]. Сходство обусловлено неинвазивностью метода He -имплантации [1, 2].

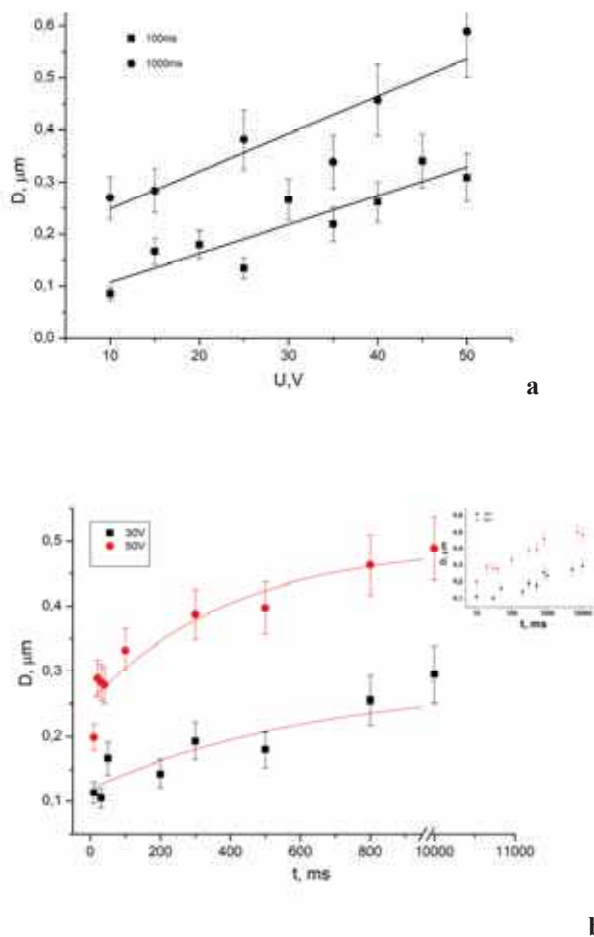


Рис. 3. Экспозиционные зависимости диаметра D записанных доменов. а - зависимости $D(U_t)$ для $t_p = 100$ и 1000 ms; сплошными линиями показана линейная аппроксимация; б – зависимости $D(t_p)$ для $U_t = 30$ и 50 V (нижняя и верхняя кривые); на вставке $D(t_p)$ в полулогарифмическом масштабе.

На рис. 4 представлены пьезоэлектрические петли гистерезиса, измеренные методом PFM спектроскопии в интервале длительностей импульса $t_p = (10 - 1000)$ ms с интервалом между импульсами $\Delta t = 10$ ms. Наблюдается уменьшение величины остаточной поляризации P_{rem} с ростом частоты, при $t_p < 500$ ms. Уменьшение t_p с частотой характерно для сегнетоэлектриков [4] и качественно объясняется эффектами пиннинга доменных стенок на точечных дефектах. В обсуждаемом случае возможен дополнительный вклад пиннинга на структурно нару-

шенном слое, сформировавшемся в результате Не-имплантации.

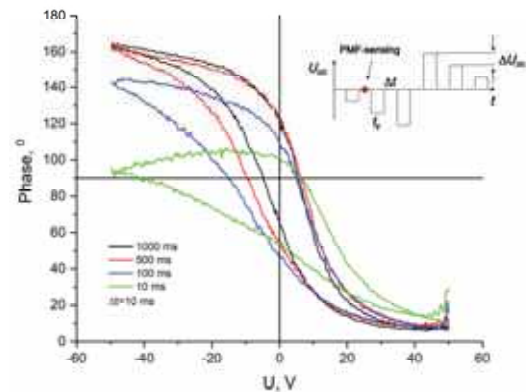


Рис. 4. Пьезоэлектрические петли гистерезиса, полученные в интервале $t_p = (10 - 1000)$ ms.

В [6] показано, что динамика доменов при AFM записи определяется условиями контакта формирующихся доменных стенок с металлической подложкой [6]. Предполагается, что в обсуждаемом здесь случае $\text{He}^+ - \text{LiNbO}_3$ волновода стационарность и регулярность записанных доменов (рис. 2) обусловлены повышенной проводимостью аморфизированного Не-имплантированного слоя.

1. P. D. Townsend, P. J. Chandler, and L. Zhang, Optical Effects of Ion Implantation, 1994, Cambridge University Press.
2. F. Chen, Laser Photon. Rev. 2012, 6, 622.
3. T. Volk and M. Woehlecke, Lithium Niobate (Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching), 2008, Springer.
4. R. V. Gainutdinov, T. R. Volk and H. H. Zhang, Appl. Phys. Lett. 2015, 107, 162903.
5. A. K. Tagantsev, L. E. Cross, and J. Fousek, Domains in Ferroic Crystals and Thin Films, 2010, Springer, New York.
6. R. Gainutdinov and T. Volk. Crystals 2020, 10, 1160.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента № МК-1675.2021.1.2.

Исследования эластомерных композитов с наполнителями на основе диоксида кремния

Ю.В. Корнев, Х.Х. Валиев, А.Н. Власов, Ю.Н. Карнет, Н.А. Семенов

ФБГУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва 125040, Ленинградский проспект 7

Эластомерные композиты – перспективные конструкционные материалы, изделия из которых широко востребованы и применяются в автомобильной, авиационной, космической, нефтеперерабатывающей и др. промышленности. При создании эластомерных композитов, конструкций и изделий из них существенное внимание уделяется вопросам экологии, а также повышению экономической эффективности и энергоэффективности при их производстве. В связи с этим, разработка новых типов упрочняющих высокодисперсных наполнителей для полимерных композиционных материалов, в том числе и природного происхождения, обеспечивающих требуемый баланс механических свойств композитам и имеющих преимущества перед существующими решениями, является актуальной задачей.

Развитие представленного направления исследований включает разработку принципов создания композитных материалов на основе полимерных и эластомерных матриц и нового класса наноструктурированных минеральных наполнителей природного происхождения различного строения (например, шунгит, диатомит, галлуазит, продукты переработки рисовой шелухи и др.), а также исследование особенностей механического поведения и эффектов упрочнения в таких композитах с целью направленного регулирования их свойств.

Предложенные авторами новые технологии и исходные материалы для получения упрочняющих наполнителей эластомерных композитов, отличаются от существующих упрочняющих наполнителей (например, техуглерода и коллоидной кремнекислоты) [1-3], меньшими затратами при получении, экологической безопасностью и, путём контроля параметров их структуры, позволяют обеспечить эластомерным композитам требуемый комплекс свойств [9-11].

В ходе работ по получению высокодисперсных упрочняющих наполнителей природного происхождения для эластомерных композитов в ИПРИМ РАН разработана технология получения высокодисперсных наполнителей методом сверхтонкого измельчения исходного сырья [9]. Наилучшие результаты были получены с применением в качестве исходного сырья продуктов переработки рисовой шелухи с содержанием аморфного диоксида кремния до 99,9%.

Так же отмечается, что исходные размеры частиц продуктов переработки рисовой шелухи составляет порядка 300 мкм. Исходные частицы имеют пористую слоистую структуру.

После измельчения продуктов переработки рисовой шелухи отмечается значительное уменьшение размеров частиц, установлено, что частицы способ-

ны к сильной агломерации. Размеры отдельных частиц составляют несколько десятков нанометров.

Полученные высокодисперсные наполнители вводились в эластомерные композиты на основе сополимера бутадиена и стирола.

На следующем этапе работы проводилась оценка параметров структуры эластомерных композитов с частицами наполнителя как микро- так и субмикронных размеров, а также, с модифицированной (с повышенной концентрацией функциональных групп) поверхностью с добавлением агента сочетания. Данные эксперименты важны с точки зрения исследования взаимосвязей структура-свойства для полимерных композитов и их учёта при создании математических моделей для прогнозирования механических свойств данного класса материалов.

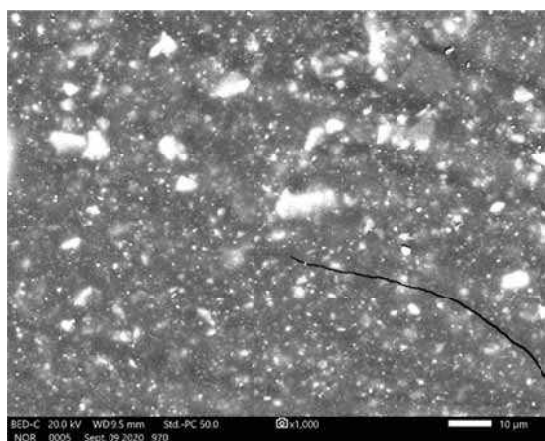
Эксперименты проводились на полевом эмиссионном растровом (СЭМ) электронном микроскопе JSM-6700F. Микрофотографии СЭМ представлены на рис.1 а, б, в.

Для количественной оценки степени распределения частиц наполнителя в составе эластомерных композитов, изображения, полученные методом электронной микроскопии (рис. 1), были обработаны с применением программного пакета SPIP. На изображениях электронной микроскопии по специальным алгоритмам SPIP, были выделены частицы наполнителей и определены их размеры. Пример результатов обработки изображений представлены на рис. 2 и в таблице 1.

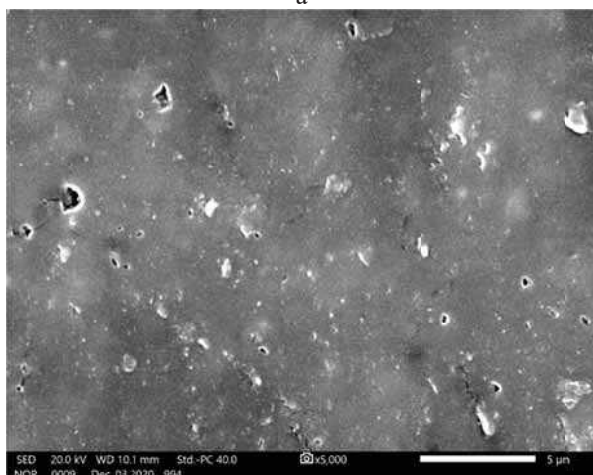
Исследование поверхности этих образцов проведено также на атомно-силовом микроскопе (АСМ) easyScan (Nanosurf, Швейцария), работавшего в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре с дополнительным использованием моды фазового контраста (рис. 3 - 4).

Из представленных данных на рисунках 1- 4 и в таблице 1 видно, что при уменьшении размеров частиц наполнителя, отмечается заметное уменьшение размеров включений (агломератов частиц) в объёме эластомерной матрицы, что говорит о лучшем распределении частиц наполнителя в объёме эластомерной матрицы (см. в сравнении образец 1 и 2).

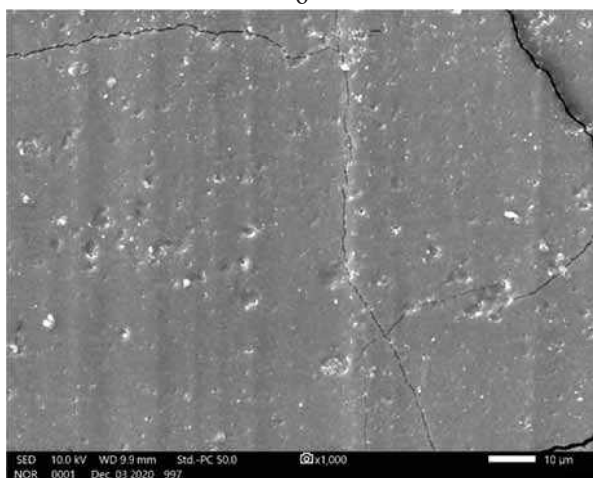
Так для образца 3 (наполненного субмикронными частицами наполнителя) отмечается уменьшение средних размеров агломератов до значений порядка 30 нм с исходных 184, полученных для образца 1 (наполненного микроразмерными частицами наполнителя). Это приводит к существенному улучшению упруго-прочностных свойств образца 2, по сравнению с образцом 1. Так, для образца 2, по сравнению с образцом 1 отмечается увеличение прочности в 5 раз, напряжение при удлинении 300% в 1,5 раза [12].



а



б



в

Рис. 1. Микрофотографии, полученные с применением сканирующего электронного микроскопа, структуры эластомерных композитов с различными наполнителями: а – микродисперсный аморфный диоксид кремния (образец 1), б – субмикродисперсный аморфный диоксид кремния (образец 2), в – субмикродисперсный аморфный диоксид кремния с увеличенной функциональностью поверхности, в составе композита также применяется агент сочетания (образец 3).

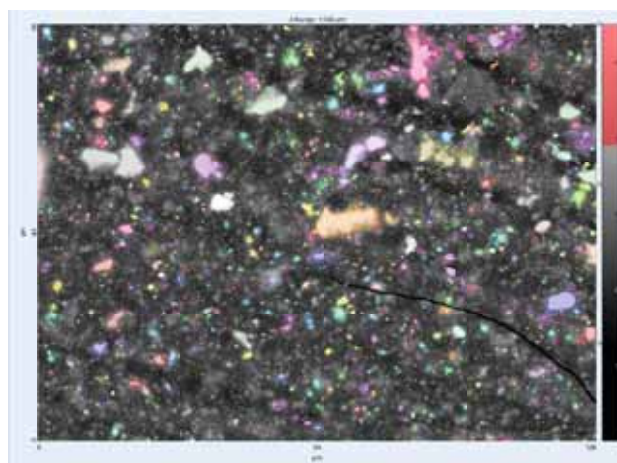


Рис. 2. Микрофотографии, полученные с применением сканирующего электронного микроскопа, структуры эластомерных композитов после обработки в программном пакете SPIR, выделены частицы наполнителя: микродисперсный аморфный диоксид кремния (образец 1).

Таблица 1. Результаты обработки микрофотографий, полученных с применением сканирующего электронного микроскопа, структуры эластомерных композитов с различными наполнителями.

Параметр / № образца	Размер включений, нм	Расстояние между включениями, нм
Образец 1(2)		
Минимальный размер	37	141
Максимальный размер	9532	3652
Среднее значение	184	459
Образец 2 (3)		
Минимальный размер	7	13
Максимальный размер	940	1268
Среднее значение	28	87
Образец 3 (6)		
Минимальный размер	37	115
Максимальный размер	4948	3870
Среднее значение	205	619

Однако, отмечается и заметное увеличение относительного удлинения при разрыве до более чем 700%. Данная особенность свойств – высокие значения прочности при высоком относительном удлинении – для образца 2 может говорить, с одной стороны, об очень хорошем диспергировании наполнителя в составе эластомерной матрицы (подтверждается данными табл. 1), но, с другой стороны, при этом,

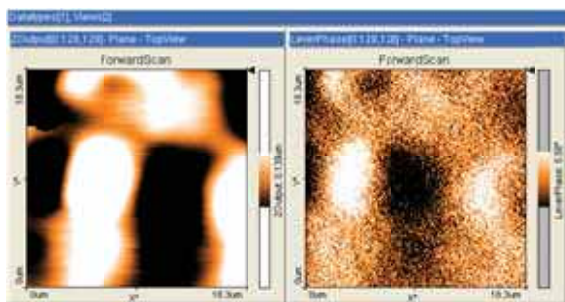


Рис. 3. АСМ снимки структуры поверхности промышленного синтетического бутадиен – стирольного каучука СКС-30 АРК, с наполнителем из микро-структурированного аморфного диоксида кремния (слева – топография, справа – фазовый контраст). Сканы 18,3 x 18,3 мкм.

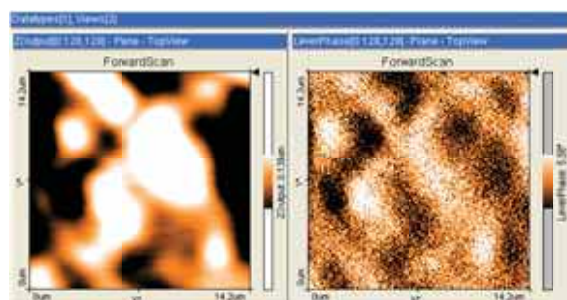


Рис. 4. АСМ снимки структуры поверхности промышленного синтетического бутадиен – стирольного каучука СКС-30 АРК, с наполнителем из нано-структурированного аморфного диоксида кремния (слева – топография, справа – фазовый контраст). Сканы 14,2 x 14,2 мкм.

имеется слабое взаимодействие наполнитель – эластомерная матрица, поверхность аморфного диоксида кремния взаимодействует с эластомерной матрицей в основном за счёт физических сил адсорбции, которые заметно слабее, например, химических связей. При изготовлении образца 6 данная особенность была учтена, была проведена дополнительная функционализация поверхности частиц, а затем, при смешении, добавлен агент сочетания (TESPT). Теоретически, такая комбинация позволяет создавать прочные химические связи наполнитель-эластомерная матрица между частицами аморфного диоксида кремния и карбоцепными эластомерными матрицами. В данной работе этого удалось достичь на практике, в ходе эксперимента.

В ходе исследования эластомерных композитов методом электронной микроскопии и АСМ, показано заметное влияние параметров структуры эластомерных композитов на комплекс их механических свойств. Показана эффективность применения направленного контроля размеров исходных частиц аморфного диоксида кремния, полученного из возобновляемого сырья (рисовой шелухи), в сочетании с функционализацией поверхности данных частиц и применения их в качестве перспективного упрочняющего наполнителя для создания композитов с комплексом высоких упруго-прочностных свойств.

Работа выполнена по теме государственного задания в ИПРИМ РАН на период 2019-2021 г. г. Номер гос. регистрации: АААА-А19-119012290177-0.

1. Ю.Г. Яновский. Наномеханика и прочность композиционных материалов, (2008), М.: ИПРИМ РАН, 179 с.
2. А.Н. Власов, Д.Б. Волков-Богородский, Ю.Г. Яновский, Ю.В. Корнев, Ю.Н. Карнет. Сборник трудов Всероссийской конференции «Механика и наномеханика структурно-сложных и гетерогенных сред. Успехи, проблемы, перспективы», (2015), М.: ИПРИМ РАН, 219-225.
3. Jean-Baptiste Donnet. Black And White Fillers And Tire Compound, Rubber Chem. Technol., Rubber reviews, (1998), 71, 323-334.
4. X. Liu, X. Chen, L. Yang, H. Chen, Y. Tian, Z. Wang Res. Chem. Intermed. (2016), 42, 893-913.
5. Nwosu-Obieogu Kenechi, Chiemenem Linus, Adekunle Kayode. American Journ. Materials Synthesis and Processing. (2016), 1(3), 32-36.
6. И.А. Морозов. Механика композиционных материалов и конструкций, (2009), 15, 83 – 93.
7. H.H. Valiev, A.N. Vlasov, Yu.V. Kornev. et al. Composites from Renewable and Sustainable Materials. London: Intechopen, (2019), 39-50.
8. H.H. Valiev, A.N. Vlasov, V.V. Vorobiev, Yu.N. Karnet, Yu.V. Kornev, O.B. Yumashev. Characterizations of Some Composite Materials. London: Intechopen, (2019), 15-25.
9. Yu.V. Kornev, O.V. Boiko, D.V. Guskov, N.A. Semenov. Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal. (2016), 3 (7), 189-200.
10. Ю.В. Корнев, П.Е. Семенов, Н.А. Семенов, Ю.О. Соляев, Х.Х. Валиев. XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Сб. Трудов. (2019), 1433-1435.
11. O.K. Garishin, V.V. Shadrin, Yu.V. Kornev. Materials Physics and Mechanics. (2019), 42, 445-454.
12. Yu.V. Kornev, N.A. Semenov, A.N. Vlasov, Kh.Kh. Valiev. Journal of Physics: Conference Series, 1942, (2021), 012031. doi:10.1088/1742-6596/1942/1/012031.

Исследование методами АСМ и ПЭМ структурно-морфологических параметров наночастиц селена и серебра, стабилизированных графт-сополимерами варьируемой ТОПОЛОГИИ

С.В. Валуева, М.Э. Вылегжанина, К.А. Митусова, А.В. Якиманский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН
Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., 31

Амфифильные молекулярные щетки (графт-сополимеры) – особый вид привитых сополимеров с регулярно привитыми узко дисперсными боковыми цепями – привлекают большой интерес из-за их уникальных химических и физических свойств. Активное развитие этого направления стало возможным благодаря последним достижениям в области контролируемой/“живой” (псевдоживой) полимеризации [1]. Амфифильные молекулярные щетки с гидрофобной полиимидной (ПИ) основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК) (Рис. 1) при

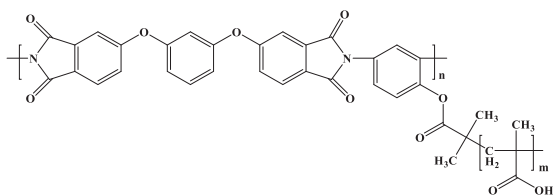


Рис. 1. Структура графт-сополимера.

высоких значениях степени полимеризации m боковых цепей и плотности их прививки Z , проявляют способность инкорпорировать в гидрофобную часть лекарственных препараты/агенты за счет гидрофобных взаимодействий. Это позволяет использовать их в качестве наноконтейнеров при адресной доставке [2-4]. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали гидрофобные наночастицы селена (Se^0) или серебра (Ag^0) в нуль-валентной форме, обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), УФ/видимой спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было проведено сравнительное исследование графт-сополимеров с боковыми цепями ПМАК, загруженных наночастицами Se^0 или Ag^0 , при варьировании параметров m или Z .

На Рис. 2 представлены АСМ-изображения поверхности пленок, полученных из водных растворов свободного графт-сополимера при $m = 120$ (а, б) и соответствующих гибридных селен- (в, г) и серебро-содержащих (д, е) наносистем при массовом соотношении ν концентраций селена (или серебра) и графт-сополимера равном $\nu = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-сополимер}} = 0.05$. Данные АСМ демонстрируют существенные изменения в морфологической картине пленки при переходе от свободного графт-сополимера к графт-сополимеру, загруженному наночастицами селена или серебра. Так, для свободного графт-сополимера наблюдаются протяженные ассоциаты сложной морфологии: внутри ассоциатов визуализируются «зерна» диаметром $150 \div 200$ нм, связанные между собой «перетяжками» длиной до 400 нм. «Перетяж-

ки» представляют собой жгутики из нескольких распрямленных и переплетенных макромолекул графт-сополимера. В случае селеносодержащей наносистемы Se^0 /графт-сополимер наблюдается совсем иная морфологическая картина: четко визуализируются плотные сферические наноструктуры диаметром 50-100 нм, фрагментарно образующие кольцевые ассоциаты размером ~ 200 -400 нм. Характерными элементами морфологической картины серебро-содержащей наносистемы Ag^0 /графт-сополимер так же являются кольцевые ассоциаты размером ~ 200 -400 нм, диаметр индивидуальной сферы составляет 40-80 нм.

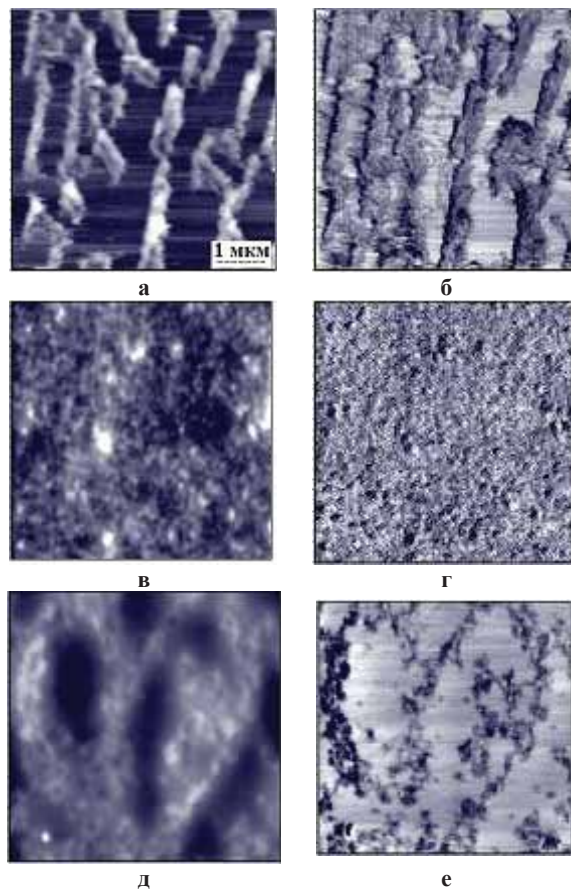


Рис. 2. АСМ-изображения (размер скана 5x5 мкм) поверхности пленок, полученных из водных растворов свободного графт-сополимера при $m = 120$ (а, б), гибридных наносистем Se^0 /графт-сополимер (в, г) и Ag^0 /графт-сополимер (д, е) при $\nu=0.05$; а, в, д – топография поверхности, б, г, е – контраст латеральных сил.

Сравнение АСМ изображений фрагментов поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов селеносодержащих наносистем Se^0 /графт-сополимер с разной степенью полимеризации m боковых цепей и плотностью прививки Z (Рис. 3) по-

казывает существенную разницу в размерах сформировавшихся на поверхности подложки **сферических** наноструктур (Рис. 4). При этом четко прослеживается тенденция уменьшения размеров наноструктур D_{ACM} при увеличении параметров m и Z , что кардинально отличалось от ситуации, наблюдаемой для свободных щеток (Рис. 4 а, б). Кроме того, переход от свободных графт-сополимеров к селен-содержащим наносистемам сопровождался гиперхромным эффектом (Рис. 5).

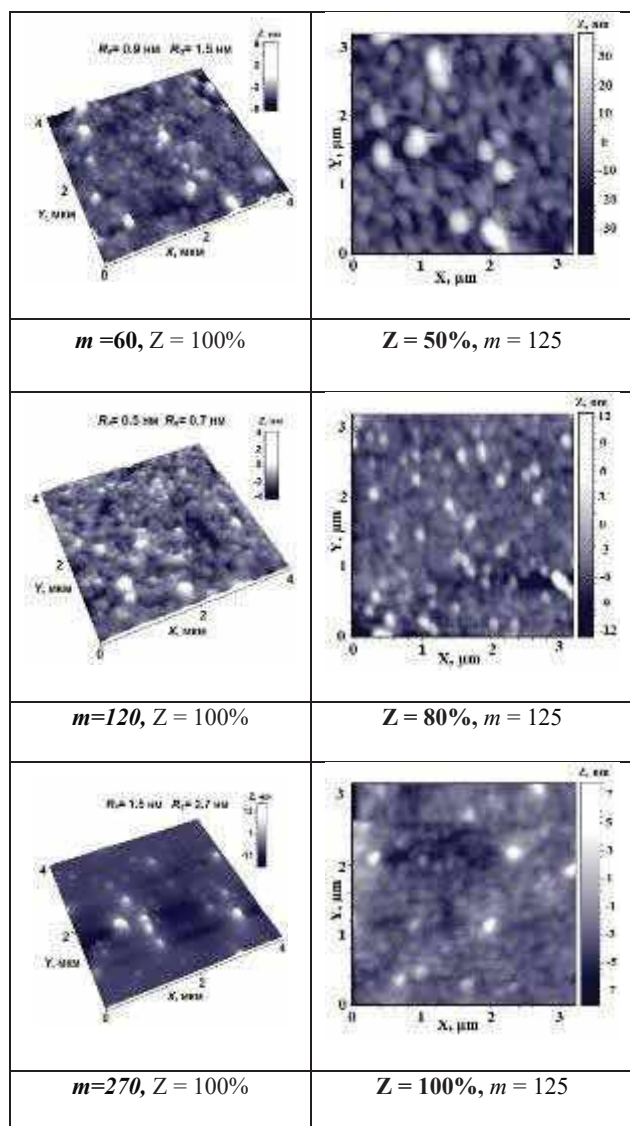
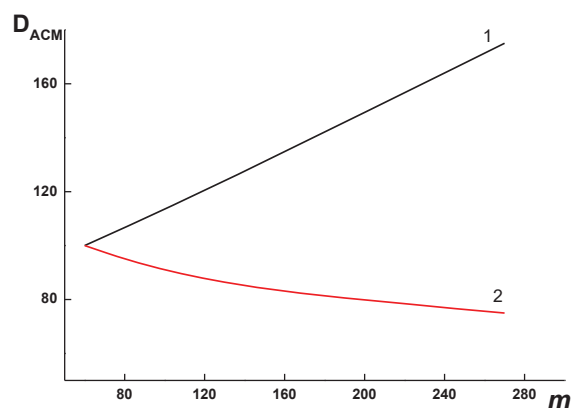
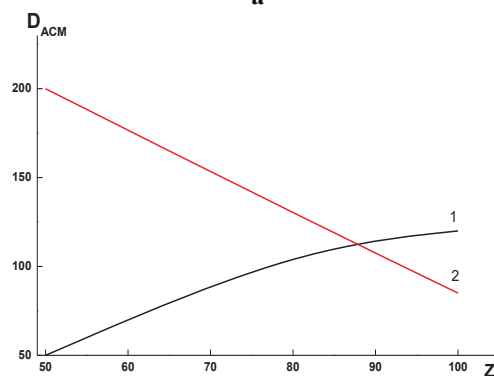


Рис. 3. АСМ-изображения (размер скана 3х3 мкм) поверхности пленок, полученных из водных растворов гибридных наносистем Se^0 /графт-сополимер при варьировании параметров m и Z [3, 4].



а



б

Рис. 4. Зависимость размеров, определенных методом АСМ для пленок, полученных из водных растворов графт-сополимеров (кривая 1) и наносистем Se^0 /графт-сополимеров (кривая 2): а – при варьировании параметра m ($Z=100\%$) [4]; б – при варьировании параметра Z [3].

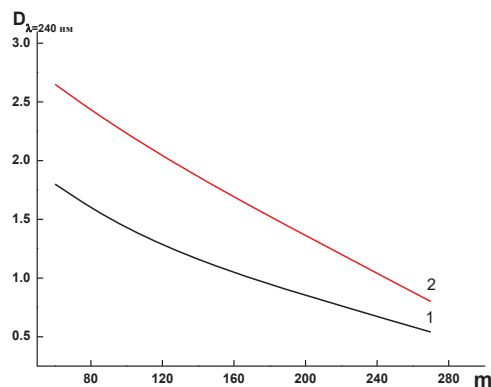


Рис. 5. Зависимость величины оптической плотности D при $\lambda = 240$ нм от параметра m для графт-сополимеров (кривая 1) и для соответствующих наносистем Se^0 /графт-сополимер (кривая 2) [4].

На **Рис. 6** представлены микрофотографии наносистем Ag^0 /графт-сополимер, полученные методом ПЭМ, демонстрирующие влияние степени полимеризации m боковых цепей графт-сополимера на размер и структурные особенности серебросодержащих наноструктур. Так, при увеличении

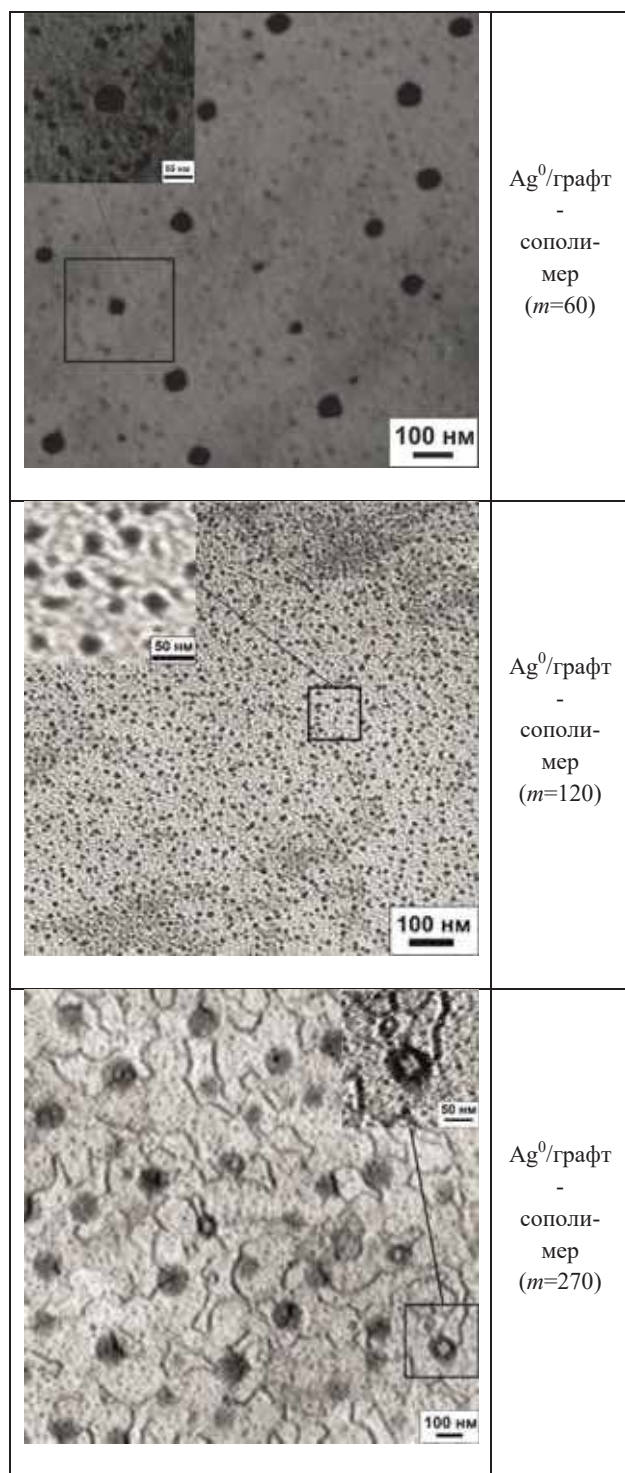


Рис. 6. Микрофотографии (данные ПЭМ) наносистем Ag⁰/графт-сополимер при варьировании параметра m .

параметра m возрастает вклад более крупных сферических объектов диаметром от 15 до 100 нм, а вклад «фракции» меньших размеров ($D_{\text{ПЭМ}} = 5-10$ нм) уменьшается. Кроме того, изменяется характер ассоциации наноструктур и их плотность упаковки. Для наносистемы Ag⁰/графт-сополимер при $m=60$ наблюдаются дискретные сплошные сферы с достаточно узким распределением по размерам в пределах одной «фракции» ($D_{\text{ПЭМ}} = 35-45$ нм (I «фракция» ~25%) и $D_{\text{ПЭМ}} = 5-10$ нм (II «фракция» ~75%)). При $m=120$ нм отдельные наноструктуры диаметром 15-25 нм (I «фракция» ~65%) соединены друг с другом «тяжами» длиной ~40-60 нм. При максимальном значении степени полимеризации боковых цепей ($m=270$) четко визуализируются плотные сферические наноструктуры диаметром 80-100 нм и частично заполненные сферы ($D_{\text{ПЭМ}} = 80-100$ нм) с оболочкой, декорированной НЧ серебра. В этом случае также наблюдается «тяжевой» характер ассоциации более крупных наноструктур (I «фракция» ~85%). Изменения в характере ассоциации наноструктур и в морфологической картине пленки при возрастании параметра m были подтверждены так же методом АСМ.

Таким образом, в настоящей работе показано влияние топологии графт-сополимеров и природы наночастицы на структурно-морфологические, размерные и спектральные параметры сформировавшихся наносистем.

1. D.M. Ilgach, T.K. Meleshko, and A.V. Yakimansky. Polym. Sci. Ser. C., 2015, 57, N 1, 3-19.
2. S.V. Valueva, M.E. Vylegzhanina, and T.K. Meleshko et al. Russian Journal of Applied Chemistry, 2020, 93, N 1, 89-98.
3. S.V. Valueva, T.E. Sukhanova, M.E. Vylegzhanina, T.K. Meleshko. J. Tech. Phys., 2020, 65, No. 9, 1403-1410.
4. С.В. Валуева, М.Э. Вылегжанина, К.А. Митусова и др. Журнал «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», 2021, №4, 3-11.

Разработка технологии формирования элементов и устройств МЭМС на основе использования метода динамической силовой литографии

В. С. Второва, С. А. Терскова

ГАОУ АО ДО «Региональный Школьный Технопарк» г. Астрахань, ул. Анри Барбюса, д. 7

В настоящее время во всем мире технология микроэлектромеханических систем (МЭМС) очень актуальна востребована, и перспективна [1]. Устройства, изготовленные по такой технологии, весьма функциональны и надежны, они находят широкое применение в самых разных областях: от потребительской до военной и аэрокосмической сфер деятельности. Бесспорными преимуществами технологий по изготовлению устройств МЭМС являются простота, надежность, массовость. Однако, несмотря на достоинства, сегодня у таких методов формирования МЭМС имеются существенные недостатки: недостаточная разрешающая способность, контроль большинства технологических операций, дороговизна и сложность используемого научного оборудования.

Мы предлагаем решение данной проблемы на основе использования современных методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [2]. Достоинства нашего метода по формированию устройств МЭМС в небольшой себестоимости, точности позиционирования, изготовления и быстроте формирования элемента, а также возможности изготовления единичных, уникальных функциональных структур [3].

На первом этапе нашей работы мы изучали научную литературу, которая посвящена изготовлению МЭМС устройств. Также мы провели анализ наиболее перспективных методов, по изготовлению устройств и элементов МЭМС. На следующем этапе мы подробно изучили технологию СЗМ, которая является одним из самых мощных современных методов исследования свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением [4]. В СЗМ существует возможность выбора метода динамической силовой литографии (ДСЛ). Суть такой методики заключается в том, что зонд вступает в точечное физическое взаимодействие с поверхностью исследуемого образца, которое определяется специальным графическим шаблоном. Для начала мы опробовали метод ДСЛ на тестовом образце (фотобумага). Для этого, в средствах графического проектирования мы разработали специальный графический шаблон в виде одного из ключевых элементов МЭМС (шестерни), представленный на рис. 1. Каждый пиксель такого шаблона, это графический код физического взаимодействия СЗМ-зонда с поверхностью образца. Черный пиксель – воздействие есть, оранжевый – нет. Также пиксель определяет параметры такого взаимодействия (глубина и время воздействия в точке).

На данном этапе мы обрабатывали технологию и оптимальные технологические параметры для переноса изображения с графического шаблона на поверхность фотобумаги.

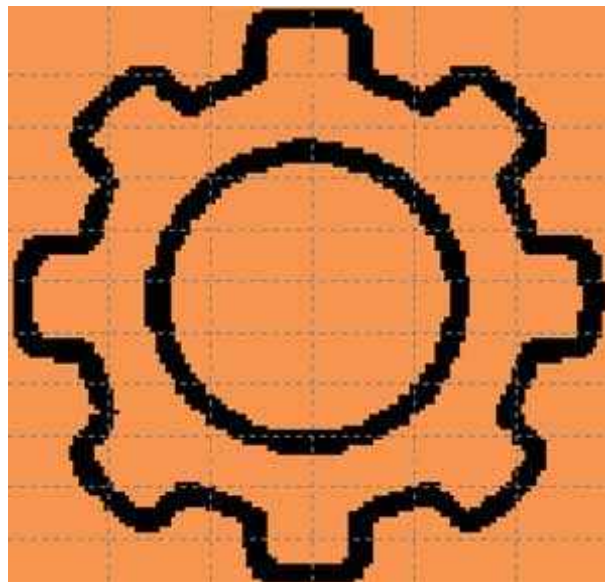


Рис.1. Разработанный графический шаблон шестерни

Таким образом, на данном этапе мы оценили возможности метода, выбрали оптимальные его технологические параметры, а также основные принципы и особенности. Также были оценены минимально возможные размеры получаемой структуры.

На следующем этапе, в качестве подложки мы использовали гетероструктуру Si/SiO₂/Ti, с толщиной пленки титана 20 нм, структурная схема которой показана на рис. 2.

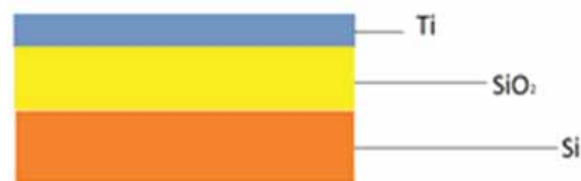


Рис.2. Изображение структурной схемы используемой подложки Si/SiO₂/Ti

После чего, используя уже отработанные технологические параметры (Глубина воздействия 100 нм, время воздействия в точке 100 нс), мы провели профилирование поверхности согласно заданному шаблону методом ДСЛ, как показано на рис. 3.

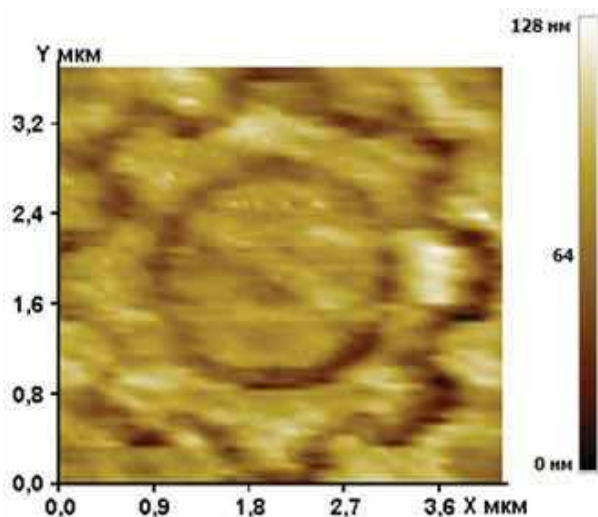


Рис.3. АСМ-изображение сформированного профиля поверхности

После чего, мы отвели зонд и в область взаимодействия нанесли каплю 5% NaOH, вновь подвели зонд до контакта капли и подали напряжение 2В. В результате получилась электрохимическая реакция $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, итогом которой стало протравливание под поверхностью пленки Ti. Таким образом спрофилированная поверхность отделилась от SiO_2 . После чего мы дождались полного высыхания капли.

Далее мы вновь подвели зонд, подали небольшое напряжение (0.5В), и благодаря статическим силам, сформированная шестерня «прилипла» к поверхности зонда, и была перенесена на свободную поверхность, как показано на рис. 4.

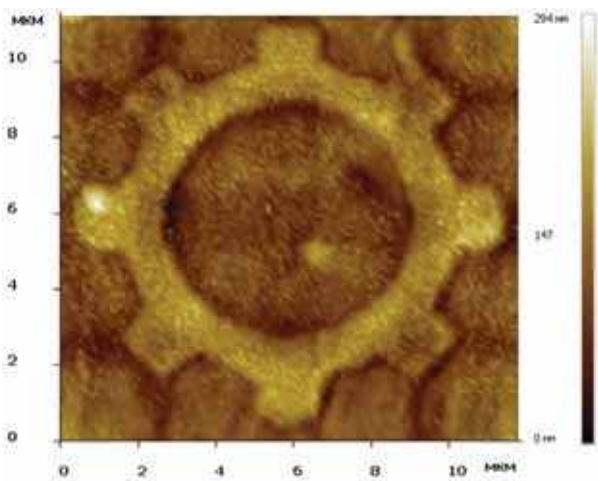


Рис.4. АСМ-изображение сформированного элемента МЭМС

Полученные научные и экспериментальные результаты подтверждают возможность практического применения разработанного технологического маршрута для формирования элементов МЭМС для создания полноценных систем микро- и наномехатронических на основе использования метода ДСЛ.

[1] Ю.А.Чаплыгина. Нанотехнологии в электронике.- М.:Техносфера,2005.

[2] Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. – М.: Техносфера, 2006.

[3] Агеев О.А., Коноплев Б.Г., Поляков В.В. и др. Зондовая фотонно-стимулированная нанолитография структур на основе пленки титана. Микроэлектроника. 2007.

[4] Коноплев Б.Г., Агеев О.А., Коломийцев А.С. и др. Модификация зондов для сканирующей зондовой микроскопии методом фокусированных ионных пучков. Микроэлектроника. 2012.

Структурно-морфологические особенности нанокомпозитов на основе термостойкого полиамидоимида (ПАИ) с силикатными Na-Mg наночастицами

Г.Н. Губанова¹, D.Timpu², Э.Н.Корыткова³, Н.Н.Сапрыкина¹, С.В.Кононова¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр. 31, В.О., Санкт-Петербург, 199004, Россия

² "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Aleea Gr. Ghica Voda, 41A, Iasi 700487, Romania

³ Институт химии силикатов им. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, д.2 Санкт-Петербург 199034, Россия

Разработка новых композиционных материалов с улучшенными характеристиками путем направленного введения наночастиц в полимерную матрицу является актуальной проблемой современного материаловедения [1]. Синтетические волокнистые гидросиликаты ленточно-цепочечного строения являются эффективными модификаторами полимеров наряду с углеродными и гидросиликатными нанотрубками [2]. Целью данной работы является изучение и анализ морфологии новых композиционных пленок мембранного назначения на основе полиамидоимида (ПАИ), содержащего в диаминном компоненте карбоксильные группы диаминобензойной кислоты, и волокнистых наночастиц трехрядного гидросиликата (ТГС) $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$.

На рис. 1а приведены изображения синтезированного трехрядного гидросиликата, полученные методом просвечивающей микроскопии. Помимо трехрядных гидросиликатов со средним с диаметром от 10 до 100 нм и длиной 0.05–0.2 мм, наблюдаются также небольшое количество (2–3%) волокон двухрядного гидросиликата - амфибола длиной 0.2–0.5 мм и толщиной от 10 до 50 нм, которые четко идентифицируются на рентгенограммах синтезированного гидросиликата (Рис.1б).

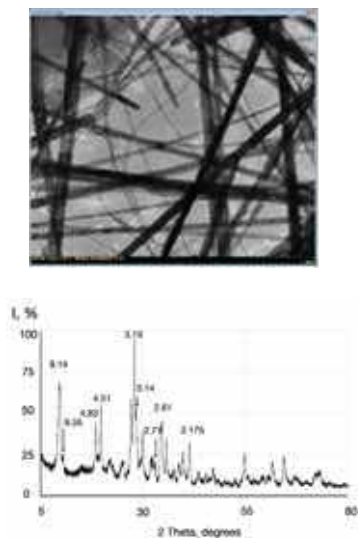


Рис.1. СЭМ-изображения волокнистого Na-Mg трехрядного гидросиликата $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$: видны примеси волокон амфибола (а) и дифрактограмма ТГС (стрелками отмечены рефлексы, характерные для амфиболов).

Морфологические особенности пленки ПАИ и композитов ПАИ-ТГС, сформированных при различных способах удаления растворителя, были изучены методами атомно силовой (АСМ) и сканиру-

ющей электронной (СЭМ) микроскопии. Исследовались как свободные (сформированные на границе полимер-воздух) поверхности пленок, так и их сечения. На рис. 2 представлены типичные изображения поверхности пленки ПАИ (топография поверхности – а и изображение в режиме фазового контраста – б).

В данной работе непористые пленки были сформованы на поверхности неорганической подложки (стекло) с последующим удалением растворителя при воздействии температуры (максимальная температура прогрева не превышала 150 °С). Обладая большим сродством к растворителю N-метил-2-пирролидону, макромолекулы полимера ПАИ-С, содержащие карбоксильные группы в повторяющемся звене, увлекаются за ним в той мере, в которой позволяет вязкий полимерный гель с образовавшейся уже структурой. Последнее обстоятельство хорошо объясняет наличие «кратеров» наблюдающихся на 3D – изображении (рис.2а - врезка), равномерность распределения которых иллюстрируется изображением поверхности пленки ПАИ, полученным в режиме фазового контраста (рис.2б). Сформованные непористые пленки ПАИ содержат значительное количество воды и растворителя, высокая скорость удаления которых не позволяет выявить подлинной морфологии поверхности изучаемых пленок. Следовательно, изменив условия формирования пленок ПАИ, в частности, скорость удаления растворителя, можно ожидать соответствующие изменения морфологии ее поверхности.

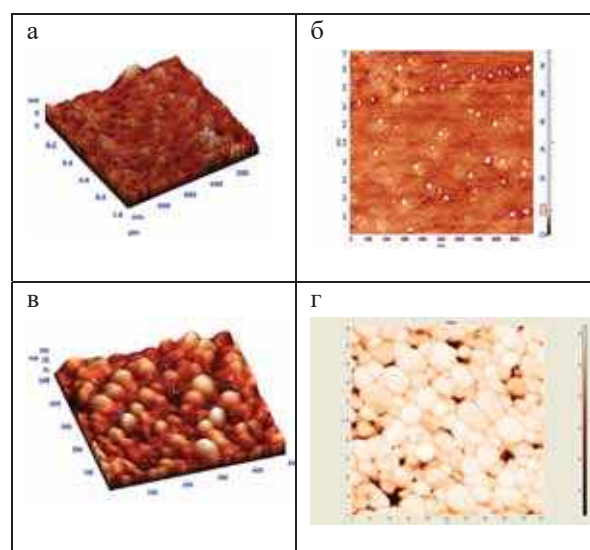


Рис.2. Трехмерные АСМ изображения поверхности пленок ПАИ(а), ПАИ-НТ(в); изображение поверхности а в режиме фазового контраста ПАИ(б), ПАИ-НТ(г).

Следует ожидать, что введение нанотубулярных частиц, размеры которых существенно меньше, чем размеры ТГС, может снизить скорость выделения летучих продуктов и минимизировать их влияние на морфологию поверхности. На рис. 2в приведено 3-D изображение поверхности пленки ПАИ с НТ (средний размер внешнего диаметра НТ – 25 нм, внутреннего – 13 нм, длина до 500 нм) и изображение поверхности в режиме фазового контраста. Снижения скорости выделения растворителя из полимера позволило выявить подлинную текстуру (надмолекулярной структуры) данного полиамидоимида. Как можно видеть из рис.2в, на поверхности образца ПАИ-НТ регистрируется текстура с ориентированными вдоль определенного направления «цепочек» из полимерных доменов. Интересно, что подобная цепочечная морфология организации доменов наблюдается на низкотемпературных сколах исходной пленки ПАИ (рис.3 – изображение топографии поверхности поперечного сечения). В силу высокой прочности данного материала, не всегда удастся получить сколы, нормальные к свободной поверхности. Приведенная на рис.3 топография, вероятно, относится к сечению, отличающемуся на некоторый угол от нормального. Как можно видеть, макромолекулы ПАИ образуют агрегаты «цепочечного» типа, ориентированные в определенном направлении (как и на рис.4 а) и разделенные между собой зазорами, размеры которых можно оценить на основании линейной профилограммы (рис.4б – врезка).

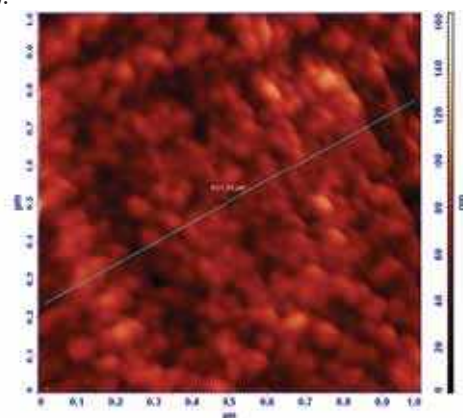


Рис.3. Топография низкотемпературного скола пленки ПАИ

Изображение, полученное в режиме фазового контраста, выявляет наличие следов растворителя и во внутренних слоях полимера (Рис. 2г), количество которого значительно ниже, чем на поверхности, приведенной на рис. 2б.

Как известно, для аморфных полимеров наиболее часто используется доменная модель надмолекулярной упаковки макроцепей. В пределах такого домена прослеживается ближний порядок, выраженный в параллельном расположении цепей, принимающих складчатую конформацию [3]. Размеры домена и порядок укладки макромолекул в нем зависят от химического состава полимера и конформации макромолекул. Можно предположить, что наблюдаемые на рис.3 «зерна», организованные в

ориентированные в определенном направлении цепочки, представляют собой домен, размеры которого можно определить на основе данных АСМ.

На рис. 4б приведена гистограмма распределения «зерен-доменов» по размерам. Как можно видеть, размеры «зерен» изменяются в пределах от 10 до 80 нм с максимумом распределения в интервале с 20-25 нм, что можно объяснить тем, что обрабатываются изображения, не лежащие в одной плоскости.

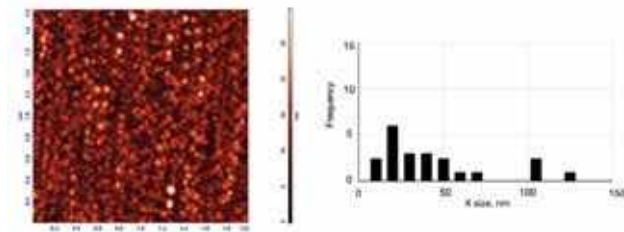


Рис.4 Топография поверхности пленки ПАИ-НТ и гистограмма распределения по размерам доменов на площади сканирования 2х2 мкм.

Средний размер домена, по данным АСМ, составляет 25 нм. Каждая молекула ПАИ, исходя из значений характеристической вязкости, состоит примерно из 50 мономерных звеньев. Следовательно, учитывая размер домена, можно предположить, что он образован из двух макромолекул ПАИ, соединенных посредством водородных связей в области карбоксильной группы COOH -. Толщину домена определяет количество таких жестких бинарных образований, равное приблизительно 20, исходя из оценки размеров домена по данным АСМ.

При формовании пленки из раствора ПАИ домены укладываются в более крупные цепочечные агрегаты, ориентированные вдоль направления передвижения ракельного ножа. В свою очередь цепочные агрегаты образуют пространственную сетку, за счет водородных связей.

Ведение ТГС в матрицу ПАИ кардинально меняет картину рентгеновской дифракции: в малых углах появляется рефлекс при угле $2\theta = 2.09^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию $d = 42.1 \text{ \AA}$ и характеризует мезоморфное упорядоченное состояние матрицы композита. Причиной такой инверсии, вероятно, является структурирование полимерной матрицы при формировании пленок, вследствие преимущественной ориентации доменов вдоль волокон ТГС. Предполагается, что структура самого домена мезоморфна вследствие параллельно уложенных в нем участков макроцепей [3]. На основании рентгеновских данных, был сделан вывод о повороте доменов жесткоцепного полиимида как целого и преимущественной ориентации их осей при одноосном растяжении. В нашем случае фактор регулярной параллельной укладки волокнистого наполнителя со значительными (до 0.2 мкм) продольными размерами может привести к преимущественной ориентации доменов, что требует дальнейшего исследования.

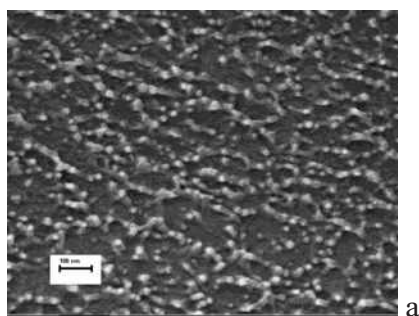
Результаты, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, могут дать дополнительную информацию о морфологических особенностях

исследуемых объектов. На рис. 5 приведены изображения низкотемпературных сколов пленок ПАИ и ПАИ-ТГС. Как можно видеть из рис.5а домены, ориентированные в плоскости пленки образуют своеобразные «гексагоны», между которыми располагаются ориентированные перпендикулярно плоскости пленки пачки доменов, что более отчетливо наблюдается на рис. 5б, где домены образуют своеобразное ожерелье вокруг дефекта в полимере.

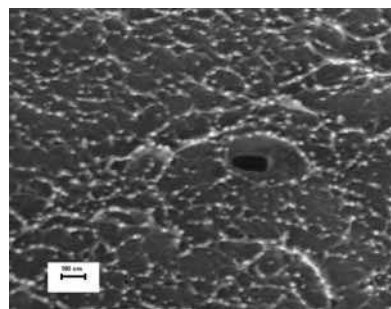
При формировании пленки ПАИ-ТГС из раствора N-метилпирролидона протяженные нановолокна Na-Mg гидросиликата ориентируются вдоль передвижения ракельного ножа (что сопровождается образованием геля), задавая тем самым цепочечную организацию доменных образований вокруг ТГС (Рис. 5в).

Как можно видеть из рис. 5г, ТГС-нановолокна в матрице ориентированы параллельно друг другу, наноккомпозит характеризуется хорошим распределением волокнистого нанонаполнителя вследствие наличия карбоксильных групп в полимере, способных образовывать водородные связи с гидроксильными группами на поверхности трехрядного волокнистого гидросиликата. На основании микрофотографий низкотемпературных сколов композита ПАИ-ТГС, полученных методом СЭМ, размеры доменов варьируются в интервале от 21 до 41 нм, что находится в хорошем соответствии с данными АСМ.

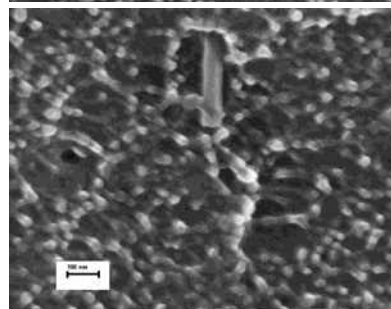
Анализ данных СЭМ позволил сделать вывод, что в исследуемом полимере ПАИ прослеживается своеобразная структурная иерархия. Домены, ориентированные в плоскости пленки, образуют гексагоны или соты, окружающие неорганические включения. Соты совокупно с доменами, лежащими параллельно плоскости пленки, образуют, в свою очередь, пространственную сетку за счет водородных связей. Частота сетки водородных связей и определяет высокие значения физико-механических характеристик и стабильность их значений в широком диапазоне температур.



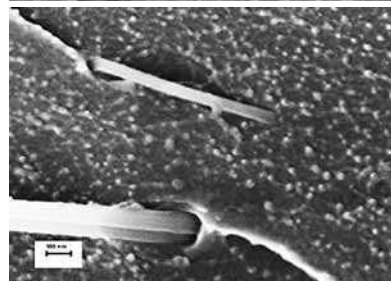
а



б



в



г

Рис.5 СЭМ- изображение низкотемпературных сколов пленок ПАИ (а, б) и композитов ПАИ-ТГС (в, г)

Введение протяженных ТГС приводит к дополнительной организации доменных образований вокруг неорганической фазы. И переходу аморфной структуры полимерной матрицы в мезоморфное состояние, что подтверждается данными широкоугольной рентгеновской дифракции. Исследование низкотемпературных сколов методом СЭМ позволило установить высокий уровень диспергации ТГС с матрице ПАИ и их параллельную укладку относительно друг друга вследствие наличия карбоксильных групп ПАИ, способных взаимодействовать с гидроксильными на поверхности ТГС.

1. D.R Paul, L.M. Robeson. *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer. (2008), 49. P. 3187

2.E.N.Korytkova, L.N.Pivoarova, R.G.Grebenshchikov R.G. et al. *Geochem Internat*, (1997), 35. P. 620-631.

3. V.K. Lavrent'ev and A.V. Sidorovich. *Vysokomol. Soed. B*. (1984), P. 3-17

Математическое описание диссипации зарядов в диэлектриках

П.А. Дементьев¹, Е.В. Дементьева¹, М.С. Дунаевский¹

¹ ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Диэлектрические материалы, такие как диоксид кремния SiO₂ или диоксид гафния HfO₂ широко используются в различных структурах, в которых ключевую роль играют их электрофизические свойства. Исследование электрофизических свойств важно и при изучении полупроводниковых материалов, таких как Ga₂O₃ или A^{III}B^{IV}. Традиционно для исследования таких свойств используются различные модификации сканирующей Кельвин-зонд микроскопии (СКЗМ) [1,2]. Как видно из приведенных и подобных им источников, одной из наиболее распространенных методик является локальная инжекция зарядов в диэлектрик с последующим наблюдением за изменениями во времени параметров полученного зарядового пятна [3].

В простейшем случае эволюция во времени t потенциала в центре зарядового пятна ϕ_0 , его ширины L и общее количества заряда Q описана в ряде работ [4]. В данном случае рассматривается только диффузионный механизм диссипации зарядового пятна, что, как показано в [4], приводит к зависимостям $\phi_0 \sim t^{-1}$, $L \sim t^2$, $Q = \text{const}$. С другой стороны, в более сложных случаях, когда присутствует уход заряда в подложку и более сложные механизмы распространения зарядов в слое диэлектрика зависимость потенциала от времени может принимать экзотический вид типа $\phi_0 \sim \exp[-(t/\tau)^\beta]$, $0 \leq \beta \leq 1$ [5].

Отдельного внимания заслуживает изучение процессов диссипации зарядов в диэлектриках с высокой подвижностью зарядов, и в полупроводниках. В этом случае описанный выше подход с локальной инжекцией в точке не подходит. Дело в том, что СКЗМ является относительно медленной методикой и между последовательными изображениями зарядового пятна проходит в лучшем случае несколько десятков секунд. Нами в этом случае предложено использовать локальную инжекцию не в точке, а вдоль «бесконечной» линии, проходящей через всю исследуемую область и даже выходящую за ее пределы [6]. В таком случае диссипация заряда в направлении медленного сканирования оказывается подавленной. Как следствие, сканирование в медленном направлении может рассматриваться в качестве сканирования не в плоскости, а по времени. Таким образом, становится возможным наблюдать за изменениями параметров зарядовых областей на временах порядка нескольких секунд.

В упомянутой работе [6] использовался аналитический подход, аналогичный работе [4], т.е. случаю инжекции в точку. Очевидно, однако, что случай диссипации из заряженной линии может отличаться от диссипации из единичного зарядового пятна. Тем не менее, в мировой литературе нет готовых теоретических описаний процессов диссипации зарядов из заряженной линии в диэлектрике. На устранение этого пробела и направлена данная работа.

Пространственное распределение инжектированного заряда мы будем описывать плотностью

$n(t, x)$, для которой можно записать уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial n(t, x)}{\partial t} = -\text{div}(n(t, x)\mu\vec{E}(t, x) - D\nabla n(t, x)) \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое (в правой части) – это дрейфовый поток $J_{\text{drift}} = n\mu E$, описывающий кулоновское расталкивание зарядов полем E , которое создается самим множеством инжектированных зарядов с подвижностью μ . Второе слагаемое – диффузионный поток $J_{\text{diff}} = -D \text{grad}(n(t, x))$ зарядов с коэффициентом диффузии D .

В случае, когда диффузионное слагаемое доминирует, уравнение (1) превращается в диффузионное уравнение и его решение известно. При этом первоначальное распределение зарядов эволюционирует во времени таким образом, что квадрат характерного размера заряженной области растёт линейно со временем $L_{\text{diff}} \sim D^{1/2}t^{1/2}$. Можно показать, что при этом потенциал ϕ_0 в центре заряженной области будет убывать степенным образом ($\phi_0 \sim t^{-1/2}$ в случае 1-мерной диффузии, $\phi_0 \sim t^{-1}$ в случае 2-мерной и $\phi_0 \sim t^{-3/2}$ в случае 3-мерной диффузии).

В общем случае дрейфовое слагаемое может быть значимым и тогда уравнение (1) не имеет простого аналитического решения. На качественном уровне, можно сказать, что в этом случае рост линейного размера заряженной области будет происходить быстрее, чем в случае чистой диффузии и, соответственно, быстрее будет ослабевать потенциал ϕ_0 в центре заряженной области.

В качестве модельного рассмотрим случай, когда в диэлектрическом слое с проницаемостью ϵ была создана протяжённая заряженная область диаметром L (несколько сотен нм) и длиной во много раз превышающей диаметр (несколько десятков мкм), как показано на Рис.1. В эксперименте такую область можно создать, если подавать на СЗМ-зонд достаточное для инжекции зарядов напряжение и перемещать зонд вдоль некоторой линии [6]. В результате такого воздействия в диэлектрике сформируется «заряженная линия». Движение зарядов в такой системе будет происходить в плоскости перпендикулярной оси заряженной линии (см. Рис.1).

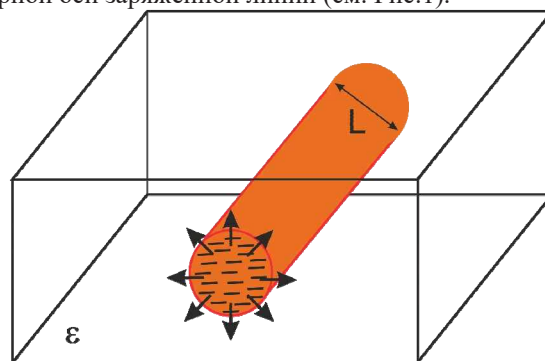


Рис. 1. Схема заряженной области в диэлектрике в форме линии

Для простоты будем считать, что начальное распределение плотности заряда $n(0, \rho)$ в заряженной линии задаётся Гауссовой функцией:

$$n(0, \rho) = n_0 \exp\left(-\frac{\rho^2}{2 L_0^2}\right) \quad (2)$$

Стоит отметить, что проведенные нами эксперименты (см. Рис. 2) указывают на то, что получаемые распределения зарядов действительно близки к Гауссовым.

Для того, чтобы учесть влияние дрейфового потока, мы оценим соотношение величин дрейфового и диффузионного потоков $J_{\text{drift}}/J_{\text{diff}}$

$$\frac{J_{\text{drift}}}{J_{\text{diff}}} = \frac{\mu n}{D \nabla n} E \quad (3)$$

Воспользуемся формулой Эйнштейна-Смолуховского для соотношения подвижности и коэффициента диффузии. Кроме того, учтём, что величина nE , которая находится в числителе выражения (3) равна нулю в центре заряженной области (из-за того, что там равно нулю поле E) и достигает максимума на краю заряженной области. В этой области отношение $n/\text{grad}(n) \sim L$. Это позволяет оценить отношение потоков

$$\frac{J_{\text{drift}}}{J_{\text{diff}}} \sim \frac{e \Phi_0}{e k_B T} \quad (4)$$

где Φ_0 – потенциал в центре заряженной области. Это означает, что, например, в случае оксида кремния ($\epsilon \approx 4.3$) диффузионный механизм доминирует при значениях потенциала в центре заряженной области меньше чем 110 мВ. В случае, когда потенциал близок к этому значению (или превышает его), необходимо учитывать вклад дрейфового потока.

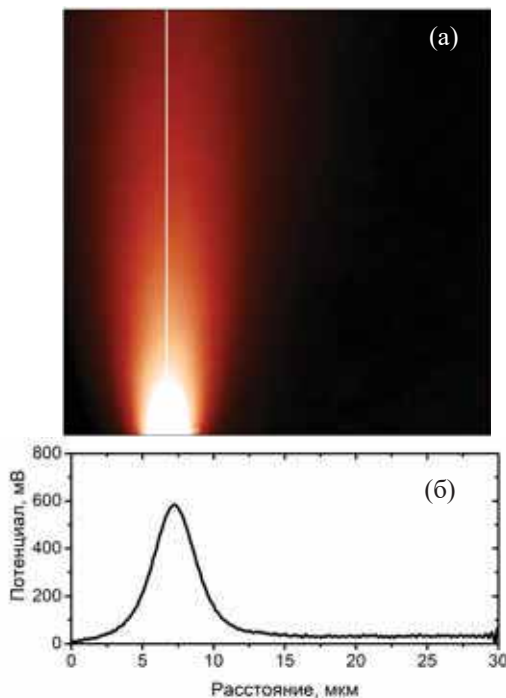


Рис. 2. СКЗМ изображение заряженной линии (а) и горизонтальный профиль потенциала в начальный момент (б).

Для проверки правильности приведенных выше соображений был проведен эксперимент на образцах термического диоксида кремния. На Рис. 2(а) приведено СКЗМ изображение после инъекции зарядов вдоль вертикальной линии. Из приведенного на Рис. 2(б) видно, что в начальный момент потенциал в центре значительно превышает 110 мВ и, следовательно, необходимо учитывать влияние дрейфа. На рисунке 3 приведены расчетные временные зависимости максимальной зарядовой плотности $\Phi_0(t)$ для диффузионного (серая кривая) и дрейф-диффузионного (желтая кривая) механизмов. Кроме того, точками приведены экспериментальные данные, полученные из вертикального профиля вдоль белой линии на Рис. 2(а). Как видно, экспериментальные данные близки к кривой, соответствующей дрейф-диффузионному механизму. Таким образом, можно сделать вывод, что при достаточно высокой начальной плотности заряда, вклад от полевого расталкивания зарядов оказывается значимым, что приводит к более быстрой зарядовой динамике.

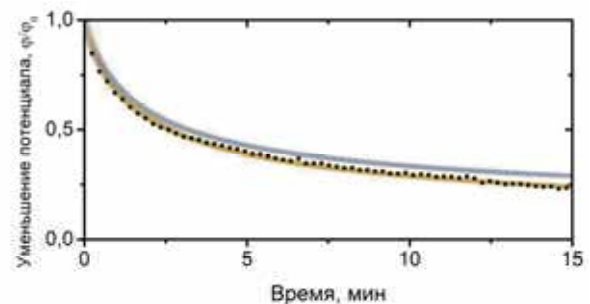


Рис. 3. Зависимость от времени потенциала в центре заряженной области, серая кривая – диффузионный механизм ($\Phi_0 \sim t^{-1/2}$), желтая кривая – диффузионный и дрейфовый механизмы, точки – экспериментальные данные вдоль белой линии Рис. 2(а).

Стоит отметить, что в ряде статей получают временные зависимости схожие с приведёнными на Рис.3 и пытаются анализировать их как убывающие экспоненциальные зависимости. Подчеркнём, что при отсутствии в слое областей стока заряда (например, проводящей подложки вблизи) временная динамика должна иметь степенной вид $\Phi_0 \sim t^{-\alpha}$.

1. S. Choudhary, D. Schwarz, H. S. Funk, R. Khosla, S. K. Sharma and J. Schulze. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2021, 20, 346-355.
2. H. Graaf, C. Maedler, and C. von Borczyskowski. Proc. SPIE 7364, Nanotechnology IV, 2009, 736405.
3. T.J. Moran, K. Suzuki, T. Hosokura, A. Khaetskii, B.D. Huey. J. Am. Ceram. Soc., 2021.
4. M. S. Dunaevskiy, P. A. Alekseev, P. Girard, E. Lahderanta, A. Lashkul, A. N. Titkov. J. Appl. Phys., 2011, 110, 084304.
5. U. Zaghoul, G. J. Papaioannou, F. Coccetti, P. Pons and R. Plana. J. Micromech. Microeng., 2010, 20, 064016.
6. П. А. Дементьев, Е. В. Иванова, М. В. Заморянская. ФТТ, 2019, 61(8), 1448.

Характеризация электромеханических свойств ориентированных углеродных нанотрубок методами атомно-силовой микроскопии

М.В. Ильина¹, О.И. Осотова¹

¹ Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения
Г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, корп. Е, 347922, Россия

Ориентированные углеродные нанотрубки (УНТ) являются одними из самых многообещающих наноструктур нанoeлектроники [1]. Однако УНТ до сих пор не получили широкого практического применения для создания электронных устройств, что связано с существенным отклонением электрических параметров устройств на их основе от теоретических [2-4]. В основном эти отклонения связывали с паразитными эффектами влияния окружающей среды, подложки или эффектов на границах интерфейсов. Однако, нами было установлено, что ориентированные УНТ могут обладать пьезоэлектрическими свойствами, вызванными нарушением центросимметричности гексагональной структуры в результате ее дефектности, в частности наличия бамбукообразных дефектов [5]. Наличие пьезоэлектрических свойств у УНТ позволяет объяснить процессы деградации эмиттеров на их основе, а также наличия гистерезиса вольтамперных характеристик (ВАХ) при создании полевых транзисторов и мемристоров. Работы в области исследования пьезоэлектрических свойств УНТ и связанных с ними электромеханических эффектов находятся на начальном этапе и требуют дальнейших исследований.

Целью данной работы является установление закономерности влияния дефектности ориентированных УНТ на их электромеханические свойства.

В качестве экспериментальных образцов выступали массивы вертикально ориентированных УНТ, выращенные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), выращенные в потоке технологических газов ацетилена и аммиака. В качестве нижнего электрода выступала тонкая пленка TiN толщиной 100 нм. Дефектность УНТ контролировалась путем изменения температуры роста от 615 до 660 °С. Ранее нами было показано, что с увеличением температуры роста наблюдается снижение дефектности УНТ [6].

Исследование степени дефектности УНТ выполнялось методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием Tescan Osiris (FEI, Нидерланды) и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР) с использованием Renishaw InVia Reflex (Renishaw plc, Великобритания). Длина волны лазерного возбуждения составляла 514 нм. Исследования пьезоэлектрического отклика УНТ и измерение ВАХ выполнялись методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием зондовой нанолаборатории Интегра (NTMDT-SI, Россия). В качестве верхнего электрода выступал коммерческий зонд NSG10 с проводящим покрытием TiN. Исследование пьезоэлектрического отклика УНТ выполнялось в режиме силовой микроскопии

пьезоотклика (СМП). Сканирование проводилось на частоте 40 кГц при амплитуде прикладываемого переменного напряжения 0.5 В. Коэффициент пропорциональности, связывающий изгиб зонда и деформацию УНТ, составлял 516 пм/нА.

Результаты исследований методом ПЭМ показали, что все выращенные УНТ обладают бамбукообразными дефектами (Рис. 1), связанными с внедрением атомов азота из потока аммиака в процессе роста [7]. Анализ спектров СКР показал, что отношение интенсивностей D- и G- пиков (I_D/I_G) с увеличением температуры роста уменьшилось от 0.84 до 0.75, что позволяет говорить о снижении дефектности исследуемых УНТ.

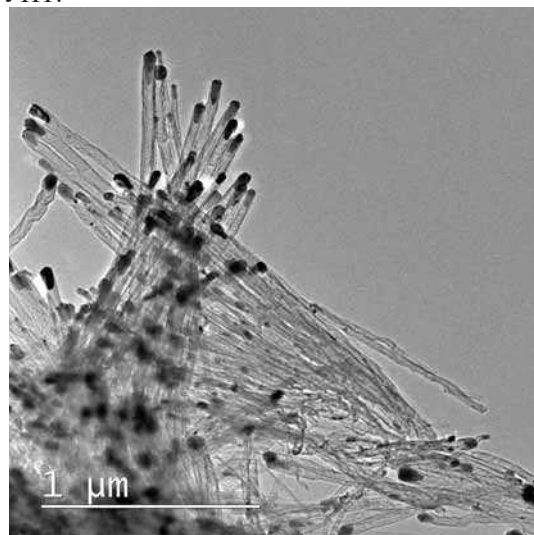


Рис. 1. Характерное ПЭМ-изображение исследуемых УНТ.

Результаты исследований продольного пьезоэлектрического отклика УНТ методом СМП представлены на Рис. 2. Показано, что на вершинах пучков детектируется значительный продольный пьезоэлектрический отклик (Рис. 2б). Направление поляризации на УНТ, демонстрирующих значительный пьезоэлектрический отклик, совпадает с направлением прикладываемого внешнего электрического поля и направлено к вершине нанотрубки (Рис. 2в). На остальных УНТ направление поляризации наблюдается обратное – к основанию нанотрубки (Рис. 2в). Анализ величины пьезоэлектрического модуля на основании зависимости амплитуды механических колебаний УНТ от величины прикладываемого переменного напряжения показал, что значение пьезоэлектрического модуля уменьшается от 278 до 77 пм/В с ростом температуры роста от 615 до 660 °С (Рис. 2г). Линейное уменьшение пьезоэлектрического модуля УНТ с ростом температуры,

вероятно, связано с уменьшением степени дефектности нанотрубок.

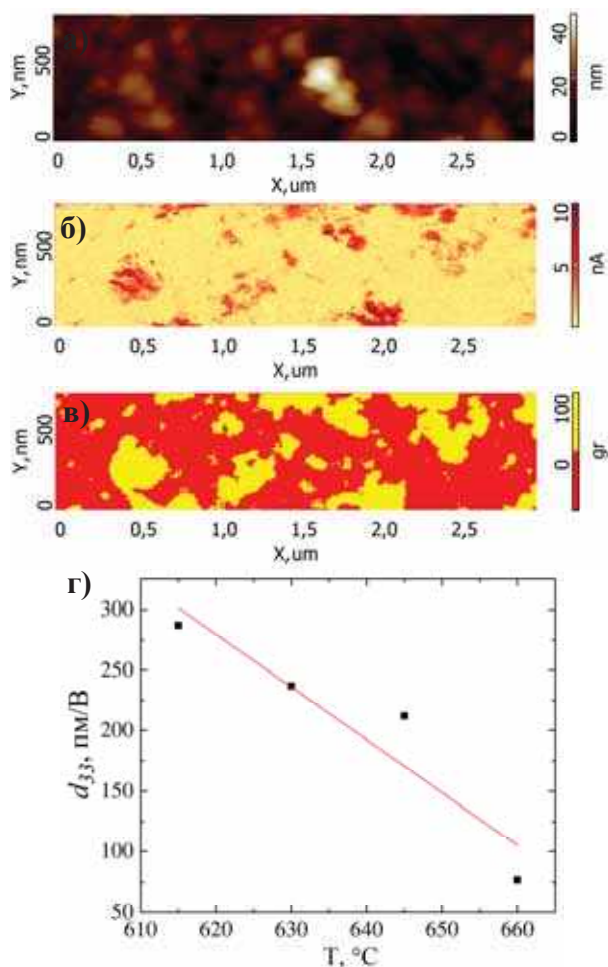


Рис. 2. Результаты исследований продольного пьезоэлектрического отклика УНТ методом СМП: а) – рельеф поверхности; б) – распределение величины амплитуды отклонения АСМ зонда, пропорционального деформации УНТ; в) – распределение фазы колебаний зонда АСМ, отражающее направление поляризации УНТ; г) – зависимость рассчитанного значения пьезоэлектрического модуля d_{33} от температуры роста.

Исследования ВАХ вертикально ориентированных УНТ, испытывающих деформацию изгиба под действием прижима зонда АСМ к их поверхности с силой 10 мкН, показали, что с ростом пьезоэлектрического модуля наблюдается увеличение площади гистерезиса ВАХ. Данная зависимость связана с увеличением внутреннего электрического поля УНТ, вызванного деформацией нанотрубки, с увеличением пьезоэлектрического модуля. При значении $d_{33} = 77$ пм/В наблюдается ВАХ с минимальным гистерезисом. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее предложенным механизмом

мемристивного переключения в вертикально ориентированных УНТ [8-10].

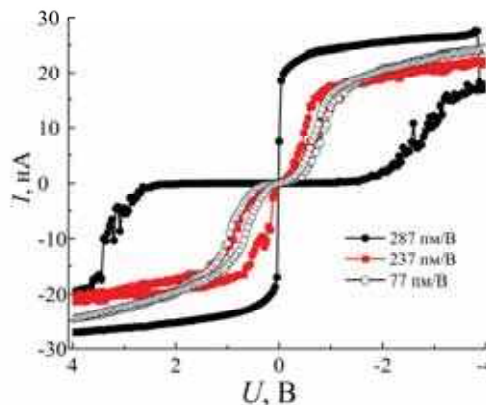


Рис. 3. ВАХ вертикально ориентированных УНТ, обладающих разным значением пьезоэлектрического модуля.

Аномальные пьезоэлектрические свойства ориентированных УНТ, обладающих бамбукообразными дефектами, открывают широкие перспективы использования нанотрубок для создания элементов нанопьезотроники (элементов энергонезависимой памяти, наногенераторов, сенсоров и т.д.).

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-37-70034).

1. Y. Wang, S. Hu. J. Nanosci. Nanotechnol. (2016), 16, 7852.
2. J.-M. Bonard, C. Klinke, K. a. Dean and B. Coll. Phys. Rev. B, (2003), 67, 115406.
3. M. Shlafman, T. Tabachnik, O. Shtempluk, A. Razin, V. Kochetkov and Y. E. Yaish. Appl. Phys. Lett., (2016), 108, 163104.
4. S. Wang, P. Sellin, Appl. Phys. Lett., (2005), 87, 1–3.
5. M.V. Il'ina, O.I. Il'in, A.V. Guryanov, O.I. Osotova, Yu.F. Blinov, A.A. Fedotov, O.A. Ageev. Journal of Materials Chemistry C, (2021), 9, 6014 – 6021.
6. Н.Н. Рудык, О.И. Ильин, М.В. Ильина, С.А. Хубежов, А.А. Федотов, О.А. Агеев. ЖТФ, (2021), 91 (10), 1517 – 1523.
7. B. G. Sumpter, V. Meunier, J. M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, H. Terrones, D. J. Smith and M. Terrones. ACS Nano, (2007), 1, 369–375.
8. M.V. Il'ina, O.I. Il'in, Yu.F. Blinov, V.A. Smirnov, A.S. Kolomiitsev, A.A. Fedotov, B.G. Konoplev, O.A. Ageev. Carbon, (2017), 123, 514–524.
9. М.В. Ильина, О.И. Ильин, Ю.Ф. Блинов, В.А. Смирнов, О.А. Агеев. ЖТФ, (2018), 88(11), 1726–1733.
10. М.В. Ильина, Ю.Ф. Блинов, О.И. Ильин, А.В. Гурьянов, О.А. Агеев. Известия РАН. Серия физическая. (2017), 81 (12), 1681–1685.

Применение метода АСМ для исследования структуры композитных пленок поли-*n*-ксилилен – сульфид кадмия

Е.П. Криничная¹, О.П. Иванова¹, С.А. Завьялов², Т.С. Журавлева¹

¹ ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334 Россия, г. Москва, Косыгина 4

² ФГБУ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

Одним из перспективных направлений развития современной химической технологии является создание тонкопленочных наноконпозиционных полимерных покрытий, уникальные свойства которых определяются морфологией и структурой поверхности. Функциональные свойства наноструктурированных пленок композитов определяются химической природой наполнителя, концентрацией и дисперсностью наночастиц, материалом подложки, толщиной осажденной пленки. Известно, что одним из наиболее удобных способов контролируемого синтеза тонкопленочных покрытий является высокотехнологичный метод полимеризации из газовой фазы на поверхности (ГПП), который может быть использован для масштабного получения качественных наноконпозиционных пленок различного химического состава и толщины [1].

Цель работы: (1) разработка оптимальных условий синтеза наноструктурированных композитных пленок поли-*n*-ксилилен – сульфид кадмия (ППК–CdS) полимеризацией из газовой фазы на поверхности кремниевых пластин и (2) исследование методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) влияния концентрации наночастиц CdS на формирование морфологии и структуры поверхности наноконпозиционных пленок ППК–CdS.

Разработка оптимальных условий синтеза наноконпозиционных пленок ППК–CdS

Образцы наноконпозиционных пленок на основе поли-*n*-ксилилена с разной концентрацией наночастиц сульфида кадмия ППК–10 об.%, CdS, ППК–20 об.%, CdS, ППК–30 об.%, CdS, ППК–40 об.%, CdS, ППК–50 об.%, CdS, ППК–60 об.%, CdS, ППК–70 об.%, CdS, ППК–80 об.%, CdS, ППК–90 об.%, CdS и пленка чистого CdS (толщиной $d \approx 1.0$ мкм) были получены соконденсацией паров активного мономера *n*-ксилилена и наполнителя CdS на охлаждаемые до температуры жидкого азота подложки (77 К) в вакуумных условиях ($10^{-6} \div 10^{-7}$ мм рт. ст.) в реакторе с последующей полимеризацией соконденсата при разогреве до комнатной температуры [2–4]. В результате одновременно происходящих процессов полимеризации *n*-ксилилена и агрегирования наночастиц CdS на подложках формировались сплошные, однородные покрытия наноконпозиционных пленок ППК–CdS с высокой равномерностью по толщине и хорошей адгезией к поверхности подложки. На рисунке 1 представлена структурная схема синтеза наноконпозиционных пленок ППК–CdS методом полимеризации из газовой фазы на поверхности. В качестве подложек для синтеза наноконпозиционных пленок использовали пластины монокристаллического кремния размером 5 мм x 10 мм, которые закрепляли в реакторе полимеризации на термостатируемой полированной стеклянной подложке. Среднеквадратичная шероховатость поверхности кремниевых подложек составляла $R_q = 0.62$ нм.

Пары мономера *n*-ксилилена получали сублимацией [2,2]-парадифенила (Daisan Kasei Co, Ltd, Tokyo, Japan) при температуре $\sim 120^\circ\text{C}$ с последующим пиролизом в камере при $\sim 650^\circ\text{C}$, а поток наночастиц CdS создавали термическим испарением порошка CdS (Sigma-Aldrich) в танталовой лодочке при нагревании под действием электрического тока. Изменением величины тока варьировали концентрацию наночастиц CdS в потоке, а, следовательно, и процентное содержание наночастиц CdS в пленке. Навеска CdS и время испарения были постоянными.

С увеличением количества наночастиц CdS от 10 до 90 об.%, диспергированных в объеме полимерной матрицы ППК, цвет пленок менялся от светло-желтого до темно-желтого.

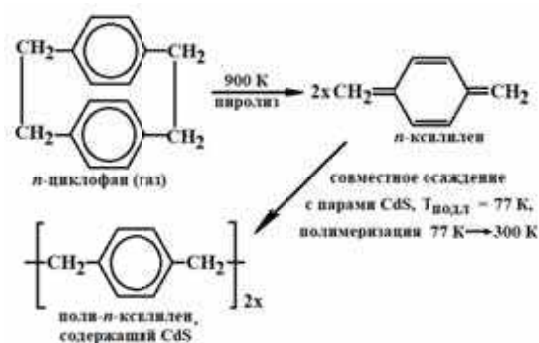


Рис. 1. Схема синтеза наноконпозиционных пленок ППК–CdS методом полимеризации из газовой фазы на поверхности.

АСМ-исследование морфологии и структуры рельефа поверхности наноконпозиционных пленок ППК–CdS

Состояние поверхности полученных наноконпозиционных пленок ППК–CdS ($C_{CdS} = 10 \div 90$ об.%), исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа CMM-2000 (Россия) в режиме контактной моды на воздухе при комнатной температуре с использованием кантилеверов из нитрида кремния марки MSCT-AUNW фирмы VEECO (длина 200 мкм, жесткость 0.02 Нм^{-1}) с радиусом закругления иглы ~ 4 нм. Для обработки экспериментальных результатов было использовано специальное математическое обеспечение (программа Scan Master) для морфологического анализа объектов изображения в АСМ, включая двух- и трехмерные характеристики поверхности.

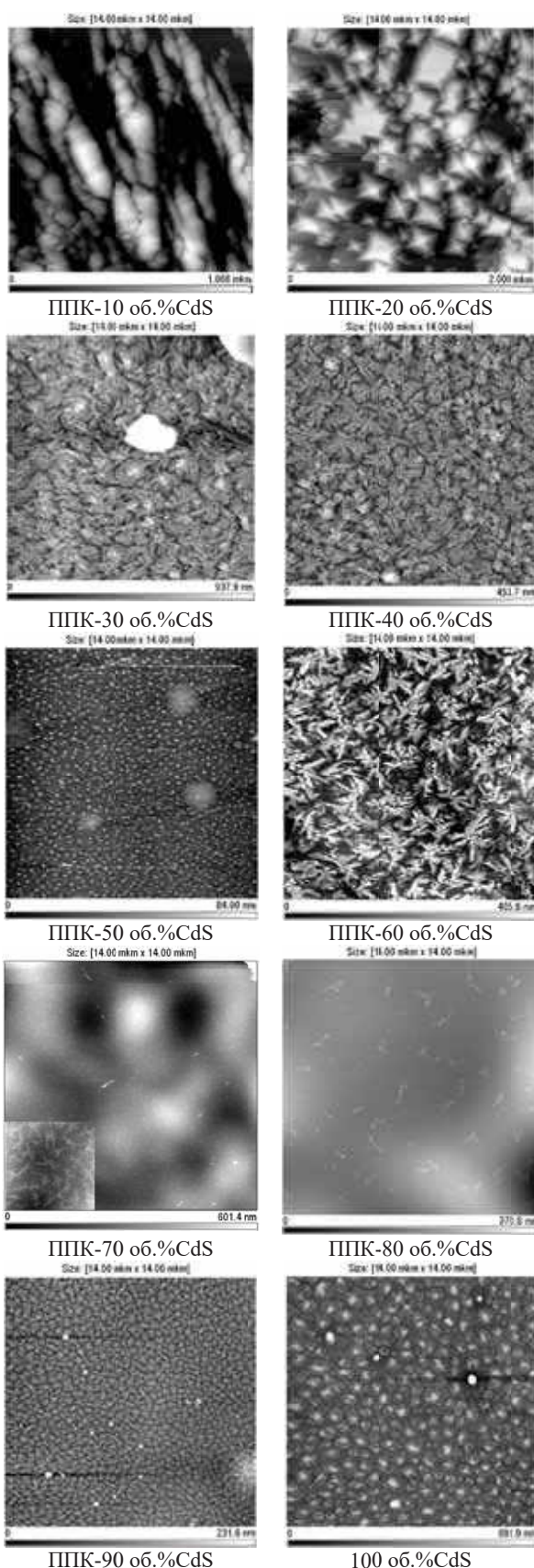


Рис. 2. АСМ-микрофотографии 2D-изображений рельефа поверхности нанокompозитных пленок ППК–CdS ($C_{CdS} \approx 10\div90$ об.%) и 100 об.%CdS. Концентрация диспергированной наноразмерной фазы CdS в матричном пространстве ППК. Для ППК–70 об.%CdS на вставке фрагмент увеличен: 2.5×2.5 мкм. Толщина пленок: ~ 1.0 мкм. Материал подложки: Si. Область сканирования: 14×14 мкм.

На АСМ-изображениях композитных пленок ППК–CdS (**Рис. 2**) в результате сильного взаимодействия матрицы поли-*n*-ксилилена и наночастиц CdS наблюдается последовательность морфологических превращений - происходит наноструктурирование поверхности пленок с образованием периодического рельефа.

Формирование аморфных и нанокристаллических надмолекулярных структур, наблюдаемое на поверхности пленок ППК–CdS в виде выступающих наноглобул, полусферолитов, нанокластеров, фрактальных и дендритоподобных образований (**Рис. 3**), обусловлено присутствием частиц сульфида кадмия в матрице поли-*n*-ксилилена, степень кристалличности которой определяется их количеством, а также температурой полимеризации и скоростью роста нанокompозитной пленки. Следует отметить, что морфологические структуры поверхности нанокompозитных пленок ППК–CdS ($d \approx 1.0$ мкм; $C_{CdS} = 10\div90$ об.%) имеют специфические особенности и существенно отличаются от исследованных нами ранее поверхностных характеристик более тонких пленок ППК–CdS ($d \approx 0.2$ мкм; $C_{CdS} = 2\div13.5$ об.%), полученных таким же способом – полимеризацией из газовой фазы на пластинах из оптического кварца [4].

При концентрации наночастиц $C_{CdS} = 10$ об.% в ППК-матрице на поверхности пленки наблюдаются аморфные эллипсоидные агрегаты, сформированные из сферических единиц разного диаметра и ориентированные параллельно плоскости подложки.

При увеличении процентного содержания CdS в матрице ППК до 20 об.% наблюдается упорядочение структуры поверхности с образованием периодического рельефа в виде заостренных «пирамид» – «нанокристаллитов» с огранкой, которые равномерно распределены по всей исследуемой площади, что свидетельствует о возможном присутствии мелкокристаллической фазы в пленке ППК–20 об.%CdS.

В образцах композитных пленок ППК–30 об.% CdS и ППК–40 об.% CdS в приповерхностном слое начинают формироваться разнообразные сложные формы элементов надмолекулярной организации, обусловленные неоднородностью образованного зародышевого слоя в процессе соконденсации паров *n*-ксилилена и наноразмерных частиц CdS.

Композиционные покрытия ППК–50 об.% CdS имеют глобулярную морфологию и характеризуются малыми размерами глобул матрицы поли-*n*-ксилилена и наименьшей шероховатостью поверхности.

При дальнейшем увеличении объемной доли диспергированного сульфида кадмия в композитах ППК–60 об.%CdS, ППК–70 об.%CdS, ППК–80 об.%CdS, ППК–90 об.%CdS формируются локально упорядоченные, трехмерные кластерообразные фрактальные фигуры в виде дендритов, равномерно распределенные по всей поверхности и находящиеся на некотором расстоянии друг от друга.

Результаты количественного анализа шероховатости поверхности пленок ППК–CdS получены с использованием программы Scan Master для морфологического анализа поверхности (**Табл. 1**).

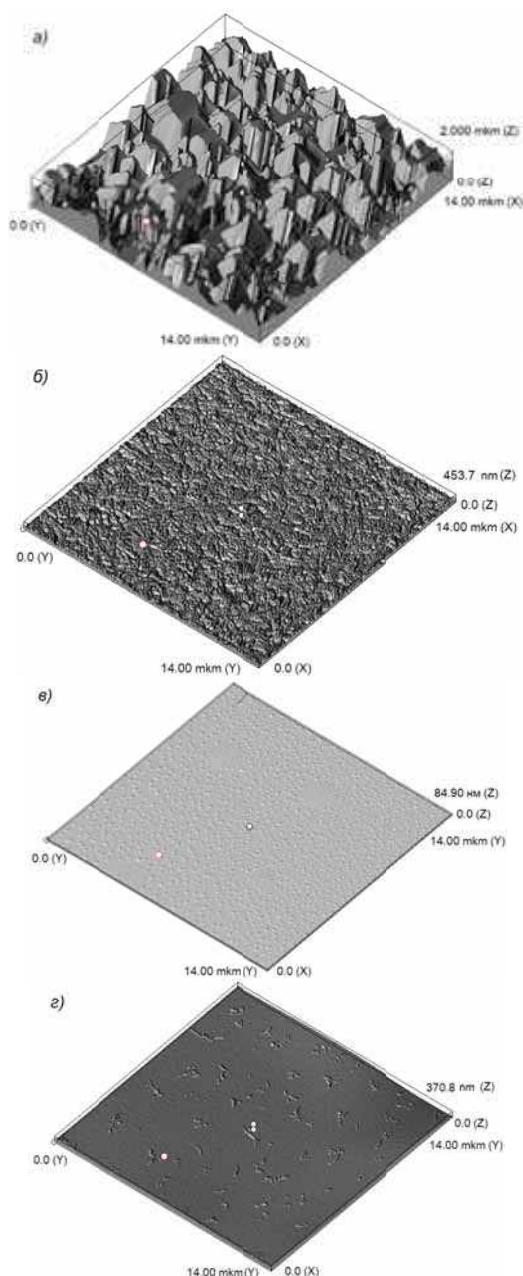


Рис. 3. АСМ-микрофотографии 3D-изображений рельефа поверхности нанокompозитных пленок, полученных ГПП-методом: а) – ППК–20 об.%CdS; б) – ППК–40 об.%CdS, в) – ППК–50 об.%CdS и г) – ППК–80 об.%CdS. Толщина пленок: ~ 1.0 мкм. Материал подложки: Si. Область сканирования: 14х14 мкм.

Из полученных значений среднеквадратичной шероховатости (R_q) и разброса высот в кадре (R_{max}) для характерных участков поверхности следует, что концентрация $C_{CdS} = 20$ об.% является критической для модификации поверхности пленок поли-*n*-ксилилена наночастицами CdS. Наблюдаемое увеличение шероховатости R_q для композитной пленки ППК–20 об.% CdS свидетельствует о наноструктурировании покрытия, а рост значения параметра R_{max} – о наличии перепадов рельефа поверхности. Наименьшей шероховатостью ($R_q = 2.22$ нм) обладает поверхность пленок ППК–50%CdS.

Таблица 1. Влияние концентрации наночастиц CdS на значения среднеквадратичной шероховатости (R_q) и раз-

маха высот (R_{max}) нанокompозитных пленок ППК–CdS и CdS, полученных методом АСМ. Концентрация наночастиц CdS дана в объемных %. Толщина пленок: ~1 мкм. Материал подложки: Si. Область сканирования: 14х14 мкм.

Наименование образца	Средне-квадратичная шероховатость, $[R_q]$, нм	Разброс высот в кадре, R_{max} , мкм
ППК–10%CdS	247.8	0.971
ППК–20%CdS	396.1	1.745
ППК–30%CdS	82.97	0.539
ППК–40%CdS	36.29	0.190
ППК–50%CdS	2.22	0.018
ППК–60%CdS	48.43	0.215
ППК–70%CdS	24.79	0.087
ППК–80%CdS	27.26	0.128
ППК–90%CdS	17.65	0.217
100%CdS	6.705	0.040

Методом полимеризации из газовой фазы на поверхности кремниевых пластин получены сплошные наноструктурированные композитные пленки на основе поли-*n*-ксилиленовой матрицы и наночастиц CdS и исследованы их структурные свойства.

Установлено, что особенности формирования приповерхностного активного слоя пленочных нанокompозитов ППК–CdS свидетельствуют о появлении упорядоченности в поли-*n*-ксилиленовой матрице, обусловленной механизмом полимеризации и предполагаемой ее частичной кристаллизацией в присутствии наноразмерных частиц CdS.

Согласно полученным данным АСМ-исследований, процессы образования полимерных цепей *n*-ксилилена в присутствии наноразмерных частиц CdS и их кристаллизация могут протекать последовательно или одновременно, что может приводить к различной надмолекулярной структуре поверхности, тип и степень кристалличности которой определяется концентрацией наночастиц CdS в объеме полимерной матрицы, температурой полимеризации и скоростью роста пленки.

Полученные композиты перспективны для практического использования в солнечных батареях, сенсорах, катализаторах и т.д.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№0120125304).

1. Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. // Российские нанотехнологии. 2006, Т. 1, № 1–2, С. 58–70.
2. С.А. Озерин, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2001, Т. 43, № 11, С. 1993–2000.
3. S. Zavyalov, A. Pivkina, and J. Schoonman. Solid State Ionics, 2002, V. 147, P. 415–419.
4. Е.П. Криничная, О.П. Иванова, С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, Т.С. Журавлева. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, 1, 28–36.

Исследование морфологии поверхности тонких плёнок AlN методом АСМ

А.В. Лапега¹, Б.Ц. Дылыков²

Новосибирский Государственный Университет
630090

Среди нитридов III группы нитрид алюминия (AlN) является перспективным материалом для потенциальных применений в нанoeлектронике. Двумерные наноструктуры AlN интересны своими уникальными физическими свойствами, поэтому применяются в различных областях, от электроники до биомедицины. Одним из возможных применений AlN является использование тонких плёнок в качестве подзатворного диэлектрика в транзисторной high-k технологии с высоким значением ϵ около 8-9 [1]. Другим важным параметром AlN является ширина запрещенной зоны, величина которой ~ 6 эВ [2]. Поэтому, AlN может использоваться при создании полупроводниковых фотоэлектропреобразователей для УФ области спектра [3,4]. В настоящей работе исследование AlN направлено на установление взаимосвязи между параметрами осаждения и морфологией тонких плёнок. Для этого методом магнетронного распыления было изготовлено 2 серии образцов с наноструктурированными плёнками AlN на подложках ситалла (Sital). При этом, параметры изготовления варьировались, в том числе: заданные температуры нагрева подложки (350 – 400°C), уровни вакуума в камере (0,07 – 0,1 Па), продолжительность напыления (85-120 мин), мощность магнетрона (400-900 Вт), а также соотношение потоков прекурсора газа и его скорость.

В результате АСМ-диагностики Sital/AlN образцов было показано (Рис.1), что плёнка образована плотноупакованными наноразмерными (~ 250 нм) островками AlN, с достаточно однородным распределением по поверхности подложки.

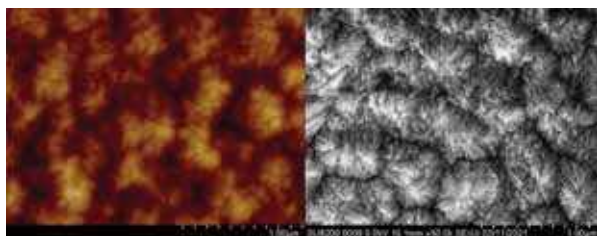


Рис. 1. АСМ и РЭМ изображения топографии AlN-14 размера 1×1 мкм.

Полученные с помощью метода РЭМ edS данные позволили определить химический состав плёнок, а также провести сравнительную характеристику результатов с методом АСМ.

Также, для детального исследования морфологии поверхности плёнок AlN, на основе данных АСМ, были построены функции спектральной плотности мощности (PSD), дающие количественную оценку показателя шероховатости для каждого образца как показано на Рис. 2,3.

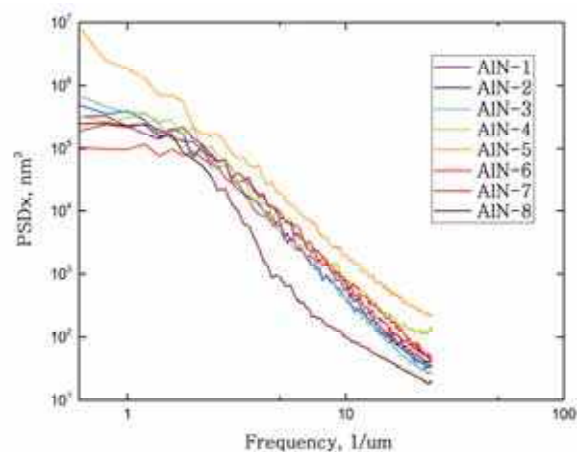


Рис. 2. Функции спектральной плотности мощности шероховатости с учетом погрешностей для первой серии образцов AlN демонстрирующие разницу в размере шероховатости (PSDx) и величине (частоте) в зависимости от параметров изготовления.

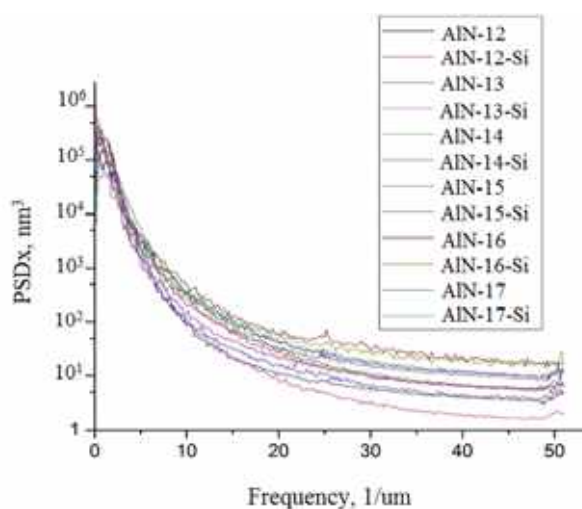


Рис. 3. Функции спектральной плотности мощности шероховатости для образцов AlN второй серии.

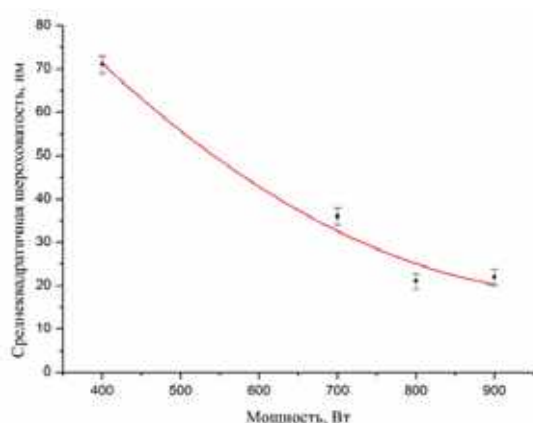


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичной шероховатости от мощности магнетрона.

Найдено, что наибольшей шероховатостью среди образцов первой серии обладает AlN-5 (мощность магнетрона – 900 Вт, продолжительность напыления ~ 25 мин), наименьшей - AlN-6 (мощность на мишене – 400 Вт, продолжительность напыления ~ 135 мин). Для второй серии максимальная шероховатость выявлена у AlN-16 (мощность магнетрона – 900 Вт, продолжительность напыления ~ 28 мин), минимальная у AlN-13-Si (мощность магнетрона – 700 Вт, продолжительность напыления ~ 36 мин)

Установлено, что при увеличении мощности разряда в магнетроне уменьшается среднеквадратичная шероховатость пленок нитрида алюминия (Рис.4).

По данным РФА выявлено, что образцы AlN являются преимущественно однофазными с гексагональной структурой с высокой степенью ориентированности вдоль оси с.

Размеры кристаллитов нитрида алюминия оценены и варьируются от 12 до 90 нм.

Определены оптимальные параметры магнетронного напыления для двух серий образцов AlN.

1. Joachim Piprek, editor. Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation. WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Jan 2007.
2. Michael E. Goldberg Yu, Levinshtein, Sergey L. Rumyantsev, and Michael S. Shur. Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. John Wiley & Sons, 2001.
3. N. Ouldhamadouche, A. Achour, K. Ait Aissa, M. Islam, A. Ahmadpourian, A. Arman, M.A. Soussou, M. Chaker, L. Le Brizoual, and M.A. Djouadi. AlN film thickness effect on photoluminescence properties of AlN/carbon nanotubes shell/core nanostructures for deep ultra-violet optoelectronic devices. Thin Solid Films, 622:23–28, 2017.
4. Т.В. Бланк and Ю.А. Гольдберг. Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра. Физика и техника полупроводников, 9:1025– 1055, 2003

Исследование механических свойств слоистых кристаллов триглицинсульфата методом атомно-силовой спектроскопии

Р.В.Гайнутдинов¹, А.К.Лашкова¹, А.Л.Толстихина¹, Е.А.Петржик¹, И.Ф.Кашевич², В.Н.Шут³

¹ Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН,
ул. Ленинский проспект, 59, Москва, 119333.

² Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, Московский проспект 33, Витебск, Беларусь, 210038

³ Институт технической акустики НАН Беларуси, пр. Генерала Лядникова, 13, Витебск, Беларусь, 210009
e-mail: aklashkova@yandex.ru

Сегнетоэлектрические кристаллы триглицинсульфата (TGS) востребованы не только в качестве материалов для различных электронных устройств, таких как пировидиконы и ИК-детекторы, но и в роли модельных кристаллов, причем все больший интерес у исследователей вызывают методы, позволяющие управлять свойствами кристаллов для оптимизации их дальнейшего использования. Среди способов управления свойствами сегнетоэлектрических кристаллов заметно выделяется метод легирования различными примесями.

Было проведено исследование механических свойств слоистых кристаллов ТГС с примесями внедрения и замещения. В качестве примеси внедрения использовалась примесь ионов хрома Cr^{3+} , а в качестве примеси замещения – аланин, кристаллы были выращены по технологии, разработанной в Институте технической акустики НАН Беларуси, путем периодического доращивания затравки в растворах разного состава (номинально чистого и содержащего легирующую примесь) [1]. Пространственная модуляция состава полученных кристаллов была подтверждена методом рентгенофлуоресцентного анализа [2].

К слоистым кристаллам ТГС было решено применить одну из методик АСМ – атомно-силовую спектроскопию (АСС). Это – широко распространенный метод измерения локальных механических свойств поверхности, основанный на регистрации силовых кривых, которые отражают отклонение гибкой балки АСМ-зонда при взаимодействии острия иглы зонда с поверхностью в зависимости от расстояния между ними. Данная методика позволяет локально измерять модуль упругости Юнга [3].

Все процедуры по подготовке и изучению поверхности образцов методом силовой спектроскопии проводили в контрольно-измерительном комплексе «TRACKPORE ROOM-05», класс чистоты 8 ИСО(100), в составе которого находится сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA Prima (НТ-МДТ). Из пирамиды роста грани m вырезались бруски с большой осью, параллельной сегнетоэлектрической оси b , которые затем раскалывались на образцы толщиной 1,5–2 мм по плоскости спайности (010), перпендикулярной оси b . На свежем сколе посредством метода микроскопии пьезоэлектрического отклика (МПО) проводился поиск границы между полосами разного состава. Затем, после замены зонда на более жесткий, проходила процедура регистрации силовых кривых.

В процессе исследования были сняты по 25 силовых кривых на участках поверхности, расположенных в полосах разного состава и кривые для построения эталонной кривой, которые снимались на образце ниобата лития. Затем экспериментальные кривые усреднялись, и уже из усредненных силовых кривых (Рис.1) производились расчеты модуля Юнга с помощью модели Герца, в которой рассматривается взаимодействие жесткой полусферы (в нашем случае это кончик зонда) и бесконечной плоскости (поверхность кристалла).

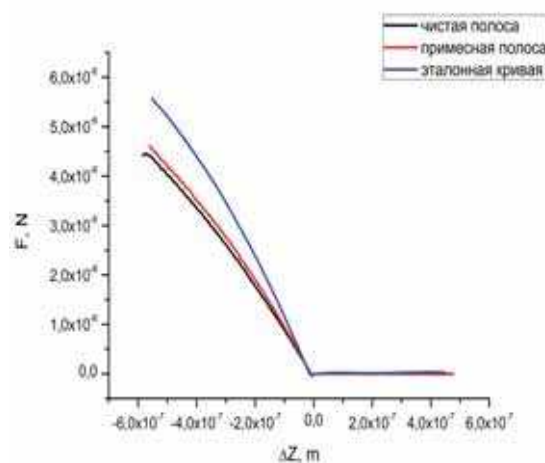


Рис. 1. Усредненные силовые кривые, полученные в полосах разного состава кристалла TGS – TGS+Cr

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что механические характеристики в полосах разного состава (номинально чистых полос и полос с примесью) отличаются, а также введение примеси хрома намного заметнее влияет на разницу механических характеристик в пределах разных полос, в то время как примесь аланина вносит менее заметный вклад. Способ послойного формирования в кристаллах областей с различной дефектной структурой посредством легирования позволяет получать материалы с новой совокупностью свойств.

1. В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, Б.Э. Воттс. Кристаллография, 2004, 49(2), 257-261.
2. Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина, Н.В. Белугина, Б.С.Роцин, Д.А. Золотов, В.Е. Асадчиков, В.Н. Шут, И.Ф.Кашевич, С.Е. Мозжаров. Кристаллография, 2018, Т.63, №5, 766-772.
3. Д.В. Лебедев, А.П. Чукланов, А.А. Бухараев, О.С. Дружинина. Письма в ЖТФ, 2009, том 35, вып. 8, 54-61.

Закономерные связи температурных изменений атомной, реальной структуры и свойств кристаллов-суперпротоников

И.П. Макарова¹, Е.В. Селезнева¹, А.Л. Толстихина¹, Р.В. Гайнутдинов¹, А.Л. Васильев¹, В.А. Коморников¹, Малышкина И.А.²

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

Кристаллы-суперпротоники - представители кристаллического семейства с общей формулой $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$). К настоящему времени это семейство объединяет соединения MH_2AO_4 , $M_3H(AO_4)_2$, $M_4H_2(AO_4)_3$, $M_5H_3(AO_4)_4 \cdot yH_2O$, $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot H_2O$ и твердые растворы на их основе. С повышением температуры в кристаллах наблюдаются структурные фазовые переходы, сопровождающиеся появлением протонной проводимости близкой по величине к проводимости расплавов их солей. Такие свойства привлекают внимание к этим кристаллам как перспективным материалам для энергоэффективных технологий.

Применение взаимодополняющих физических методов, включая структурный анализ, атомно-силовую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию и импедансную спектроскопию, позволяет получить данные о кристаллической структуре и структурных изменениях с температурой, влиянии изоморфного замещения на физические свойства и стабилизацию суперпротонных фаз, способствуя установлению закономерных связей между строением, составом и свойствами кристаллов-суперпротоников.

При изучении кристаллов-суперпротоников несколько моментов требуют особого внимания. Изменения их физических свойств связаны с модификациями систем водородных связей [1], что делает необходимым прецизионные данные о локализации протонов и водородных связях [2]. Наряду с образованием систем динамически разупорядоченных водородных связей, которые обуславливают появление высокой протонной проводимости, на изменение физических свойств или измеряемых параметров могут влиять дегидратация / диффузия воды, изменение влажности среды, изоморфное замещение (даже при малых концентрациях) [3, 4], наличие примесей и точечных дефектов, а также эволюция поверхностного слоя [5].

Микроскопические неоднородности материала могут не только оказывать существенное влияние на его кристаллическую структуру и двойникование, но также являться причиной разброса данных макроскопических измерений различных физических параметров, в том числе величины проводимости, температуры фазовых переходов. Изучение наряду с атомным строением кристаллов-суперпротоников также их реальной структуры представляет несомненную важность для практических приложений.

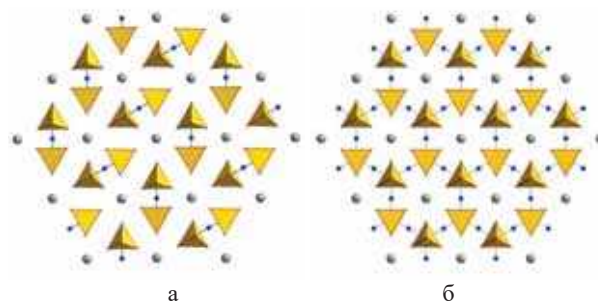


Рис. 1. Модификация водородных связей, соединяющих группы AO_4 , (а) при переходе в суперпротонную фазу (б) в кристаллах $M_3H(AO_4)_2$ по данным структурного анализа.

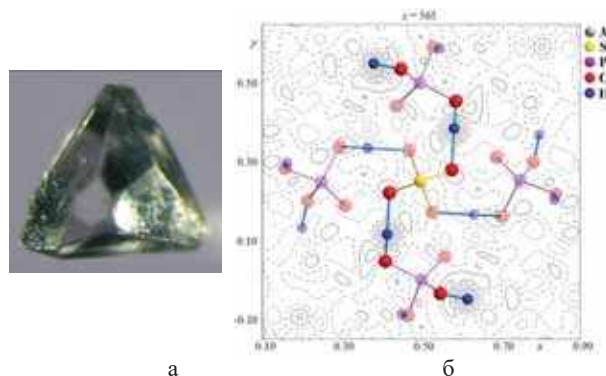


Рис. 2. Кристалл $Cs_6(SO_4)_3(H_3PO_4)_4$ (а) и водородные связи в его структуре по нейтронографическим данным (б).

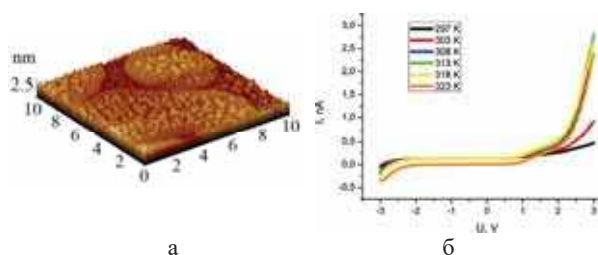


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ со ступенями ~ 7 Å, соответствующими слоям тетраэдров SO_4 (а), и локальные вольт-амперные характеристики кристалла $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, показывающие переход в суперпротонную фазу (б).

1. И.П. Макарова. ФТТ, 2015, 57, 432-439.

2. I. Makarova, E. Selezneva, L. Canadillas-Delgado, E. Mossou, A. Vasiliev, V. Komornikov, A. Devishvili. Acta Cryst. B, 2021, 77, 266-274.

3. И.А. Малышкина, Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, Н.Д. Гаврилова. Вестник Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. 2019, 4, 52-58.

4. Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина, Е.В. Селезнева, И.П. Макарова. ЖТФ, 2020, 90, 1843-1849.

5. R.V. Gainutdinov, E.V. Selezneva, I.P. Makarova, A.L. Vasil'ev, A.L. Tolstikhina. Surfaces and Interfaces, 2021, 23, 100952-1-9.

Наноразмерные структуры на основе триглицина, сформированные из тонкой пленки на кремниевых подложках под действием органических соединений

Морозова А.С.¹, Зиганшина С.А.¹, Зиганшин М.А.², Бухараев А.А.¹

¹ КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН,
420029, Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7

² Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ,
420111, Казань, ул. Кремлевская, 29

В последнее время активно развиваются исследования поверхности органических кристаллов в микро- и наномасштабе, физико-химические свойства которых в значительной степени определяются морфологией их поверхности. Особое внимание уделяют формированию структур на основе короткоцепных пептидов (олигопептидов). Исследования свойств олигопептидов, способных к самоорганизации с образованием разнообразных наноструктур, в настоящее время активно развиваются. Это связано с тем, что микро- и наноструктуры на их основе находят применение в различных областях: оптика и энергетика, медицина, материаловедение [1], так как материалы на их основе биосовместимы, обладают биологической активностью и повышенной термостабильностью.

Глицин - простейшая аминокислота, которая довольно хорошо исследована [2, 3]. Для растворов глицина и его кристаллов изучены сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические и фармацевтические свойства. Однако кристаллы трипептида на основе глицина, содержащие три аминокислотных остатка глицина, слабо изучены.

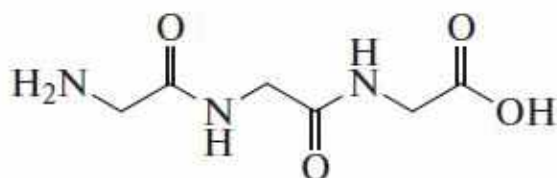


Рис. 1. Структура трипептида Gly-Gly-Gly.

В настоящей работе, с помощью методов сканирующей зондовой микроскопии, исследована самоорганизация трипептида на основе глицина в тонкой пленке на поверхности подложек с целью установления закономерностей формирования наноструктур различной формы и размера. В качестве подложек использовались кремниевые пластины, при обработке которых были получены гидрофильная и гидрофобная поверхности. Это позволило провести исследование влияния степени гидрофильности подложек при одинаковой природе материала на вид образующихся на их поверхности структур на основе трипептида.

В качестве объекта был использован трипептид глицил-глицил-глицин (Gly-Gly-Gly). Раствор олигопептида с концентрацией 1 мг/мл готовился растворением точной навески в смеси метанол-вода (в соотношении 1:1). В качестве подложек были использованы кремниевые пластины, отличающиеся по своим свойствам: гидрофобные и гидрофильные.

Гидрофильную поверхность кремния получали путем ее обработки в смеси концентрированной серной кислоты и пероксида водорода (2:3). Гидрофобную поверхность получали пассивацией очищенной кремниевой пластины в растворе плавиковой кислоты. Для исследования на поверхность подложек методом капельного испарения наносились пленки трипептида из раствора в смеси метанол-вода. Подложку с нанесенной пленкой помещали в чашку Петри с 200 мкл растворителя. Не допускалось прямого контакта жидкого растворителя и образца. Для насыщения пленок олигопептидов парами использовались растворители, отличающиеся по физико-химическим свойствам, относящиеся к разным классам органических соединений.

Морфология поверхности пленок олигопептидов до и после насыщения парами органических соединений исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Solver P47Pro (НТ-МДТ, Россия) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSG-11 (НТ-МДТ, Россия) с резонансной частотой колебания от 114 до 259 кГц.

Были получены АСМ изображения пленок трипептида на основе глицина на различных подложках. На поверхности кремния (и гидрофобного, и гидрофильного) при самопроизвольном высыхании раствора Gly-Gly-Gly формируются кристаллические структуры (рис.1 а). Вероятно, кристаллическая структура подложки в этом случае способствует формированию кристаллов. Для управления морфологией пленок и для формирования различных типов наноструктур на их поверхности более подходящими являются аморфные пленки, обладающие избыточной энергией по сравнению с кристаллами. Поэтому для получения аморфных пленок Gly-Gly-Gly (рис.1 б) на поверхности кремния были разработаны специальные методики.

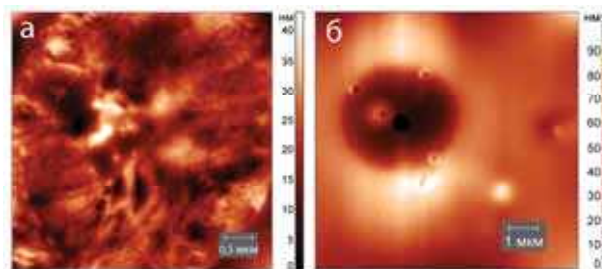


Рис. 1. АСМ изображение пленки триглицина на гидрофильной кремниевой подложке после самостоятельной (а) и принудительной сушки (б).

Установлено, что природа паров органических соединений и подложка, на которой сформированы

пленки Gly-Gly-Gly, оказывают значительное влияние на морфологию пленок [4].

Структурирование аморфной пленки трипептида, нанесенной на гидрофильный кремний, происходит под действием паров сильных протонодоноров (спирты), как показано на рисунке 2. В то время как слабые протонодоноры (хлороформ) не оказывают сильного влияния на изначальную пленку трипептида (рис.3 а). Полученные результаты показывают, что гидрофильный кремний предотвращает образование структур на поверхности аморфной пленки триглицина при взаимодействии со слабыми (хлороформ) протонодонорами и протонакцептором.

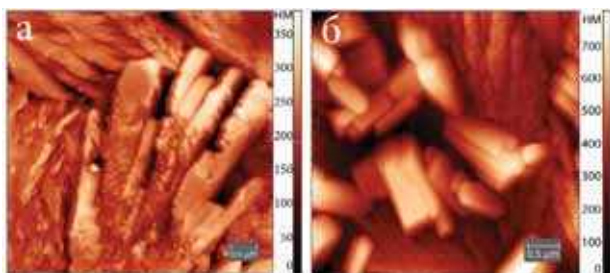


Рис. 2. АСМ изображения пленок триглицина на гидрофильной (а) и гидрофобной (б) кремниевых подложках после насыщения парами этанола.

Значительные изменения морфологии поверхности аморфной пленки триглицина были обнаружены при использовании в качестве подложки гидрофобного кремния. Влияние на такую пленку оказывают как сильные, так и слабые протоноакцепторы и протонодоноры (рис.3 б).

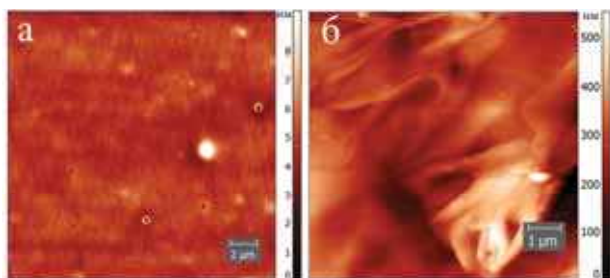


Рис. 3. АСМ изображения пленок триглицина на гидрофильной (а) и гидрофобной (б) кремниевых подложках после насыщения парами хлороформа.

Методом атомно-силовой спектроскопии (АСС) была определена сила адгезии полученных микро- и

наноструктур. В частности, после насыщения парами хлороформа, сила адгезии наноструктур, сформированных на гидрофильном и гидрофобном кремнии значительно отличалась. В первом случае она равна ~ 150 нН, во втором ~ 40 нН. Т.е. метод АСС весьма чувствителен к типу структур на поверхности изученных пленок Gly-Gly-Gly.

Обнаружено, что только сильные протонодоноры и протонакцепторы влияют на пленку Gly-Gly-Gly, нанесенную на гидрофильный кремний. Морфология пленки, нанесенной на гидрофобный кремний, изменялась как сильными, так и слабыми протонодонорами и протонакцепторами.

Установлено, что степень гидрофобности подложки, а также природа паров органических соединений, выбранных для насыщения пленок, оказывают значительное влияние на морфологию поверхности начальных пленок трипептида глицина. Методом АСС определено, что в зависимости от природы используемого при насыщении пара формируются микро- и наноструктуры с различной жесткостью.

Полученные результаты могут быть полезны при разработке методов контролируемой самосборки короткоцепных пептидов на твердых поверхностях путем рационального выбора подложки и паров или для объяснения причин образования наноструктур различной формы на основе коротких пептидов при использовании разных субстратов.

Приготовление образцов выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90101.

АСМ измерения выполнены на оборудовании Solver P47 Pro ЦКП-САЦ ФИЦ КазНИЦ РАН.

1. S. Kim, J.H. Kim, J.S. Lee et al. Small, 2015, 11.
2. V. Vijayalakshmi, P. Dhanasekaran. Crystal Growth, 2018, 506, 117.
3. O.M. Mailoud, A.H. Elsayed, H.A. El Fetouh et al. Results in Physics, 2019, 12, 925.
4. А.С. Морозова, С.А. Зиганишина, А.А. Бухараев, М.А. Зиганишин, А.В. Герасимов. Поверхность, 2020, 5, 73-81.

Использование образца поликристаллического кремния с полусферическими зернами (HSG-Si) для оценки остроты иглы кантилевера

А.В. Новак^{1,2}, В.Р. Новак³, А.В. Румянцев¹

¹ Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1

² АО «Ангстрем», 124460, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 2

³ ООО «НТ-МДТ Спектрум Инструментс», 124460, г. Москва, г. Зеленоград, проезд 4922, дом 4

При исследовании поверхности образцов посредством атомно-силовой микроскопии (АСМ) качество получаемых АСМ изображений существенным образом зависит от остроты иглы кантилевера. Для характеристики остроты иглы используют такие параметры, как радиус острия и угол при вершине.

Для оценки остроты игл используют различные методы, как измерения посредством РЭМ, так и АСМ измерения различных тестовых образцов с развитым рельефом поверхности. В частности в [1] для оценки остроты игл использовался образец пленки кремния с полусферическими зернами (HSG-Si) с сильно развитой поверхностью, имеющей: эффективную толщину пленки ≈ 96 нм; максимальную высоту рельефа ≈ 120 нм, среднюю высоту и латеральный размер зерен около 110 нм. В настоящей работе изучалось влияние остроты зонда на основные параметры поверхности, определяемые из АСМ-изображений для тестового образца более тонкой HSG-Si пленки [2], имеющей: эффективную толщину ≈ 40 нм; максимальную высоту рельефа ≈ 63 нм; среднюю высоту и латеральный размер зерен 52 и 70 нм. Основное отличие используемой пленки HSG-Si - это наличие плоских участков подложки, лежащих между несоприкасающимися зернами. Расстояние между границами таких зерен может составлять от нескольких нанометров до $10\div 30$ нм. На рис. 1 приведено РЭМ изображение участка поверхности тестовой HSG-Si пленки, снятого под углом 52 градуса к нормали.

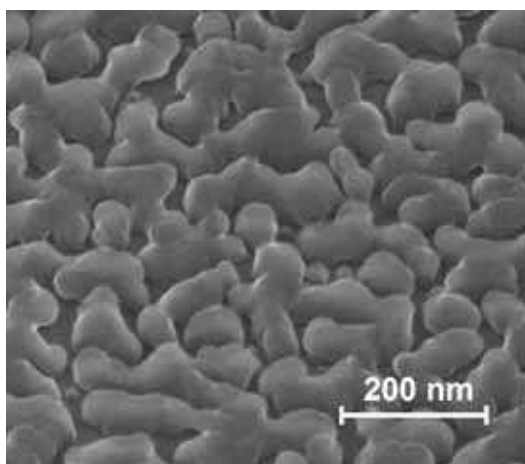


Рис. 1. РЭМ-изображение участка поверхности тестовой HSG-Si пленки, снятого под углом 52 градуса к нормали.

Проводились сравнительные АСМ-измерения образца HSG-Si пленки двумя кантилеверами, имеющими соответственно радиусы острия иглы 4 и 14 нм, РЭМ-изображения которых приведены на рис. 2.

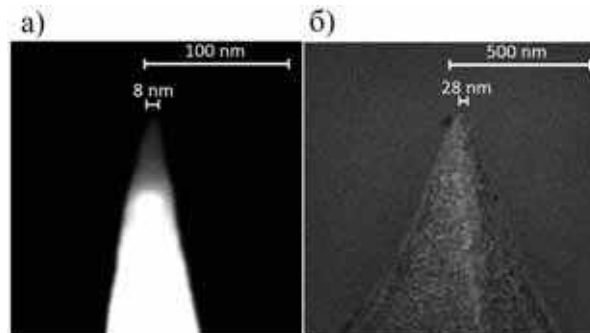


Рис. 2. РЭМ-изображения двух зондов: а) с радиусом острия 4 нм и б) 14 нм.

На рис. 3 приведены АСМ-изображения HSG-Si пленки и профили сечений, проведенные через самые низкие участки поверхности, измеренные зондом с радиусом острия 4 нм, углом при вершине 19° (рис. 3а) и зондом с радиусом острия 14 нм, углом при вершине 40° (рис. 3б).

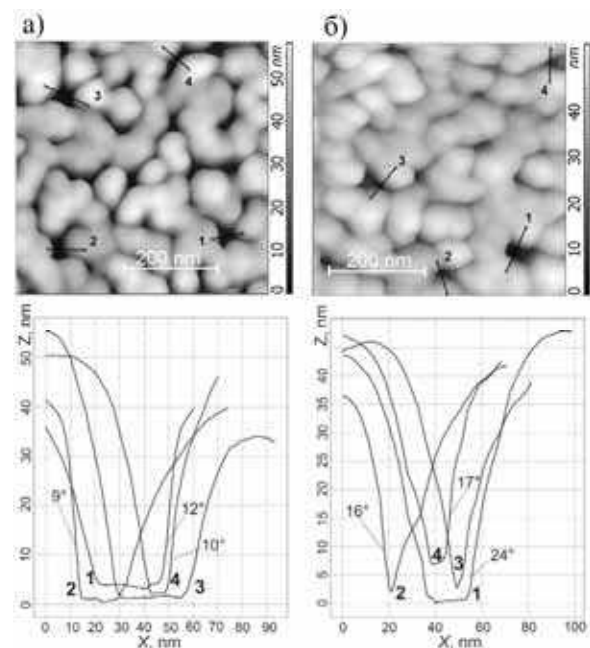


Рис. 3. АСМ-изображения HSG-Si пленки и профили сечений через самые низкие участки поверхности, измеренные зондами: а) с радиусом острия 4 нм и б) 14 нм.

Геометрические характеристики использованных зондов определялись из РЭМ измерений, проведенных после выполнения АСМ-измерений. Из АСМ-изображений видно, что площадь темных участков, на которых игла проникает до плоской подложки, значительно больше на изображении, соответствующем зонду с меньшим радиусом острия (4 нм). В случае зонда с радиусом 4 нм (рис. 3а), все четыре профиля имеют сравнительно плоские участки с

минимальной высотой. Эти участки профилей соответствуют областям плоской подложки, лежащим между зернами. Длины этих участков 26, 15, 26 и 6 нм (соответственно для профилей 1, 2, 3, 4). Из наиболее крутых участков кривой профиля, можно сделать оценку угла острия при вершине. Так углы наклона наиболее крутых участков составляют 9°, 10° и 12° (для профилей 2, 4 и 1). Это дает оценку для угла при вершине около 18-24°, что согласуется с РЭМ измерениями зонда. Для зонда с радиусом 14 нм (рис. 3б) только на одном профиле имеется участок, соответствующий плоской подложке, имеющий длину около 17 нм, а наиболее крутые участки профиля имеют существенно большую величину угла наклона (16-24°).

Для АСМ изображений, полученных зондами с радиусом острия 4 нм и 14 нм, были рассчитаны основные статистические параметры и функции, используемые для характеристики шероховатой поверхности [1]. При расчетах использовался программный пакет Image Analysis P9 (ИТ МДТ). Оценку площади плоских участков для АСМ-изображений можно сделать, используя функцию распределения высот. Из функции распределения высот найдено, что площадь низких точек поверхности, включающих темные (плоские) области на АСМ изображении, по уровню 0,1 от $Z_{\max}$, составляет: 3,5%, для АСМ изображения, соответствующего острию с радиусом 4 нм, и соответственно 0,4% для случая острия с радиусом 14 нм.

Из сравнения основных параметров, характеризующих шероховатость поверхности, найдено, что к остроте зонда наиболее чувствительным оказался параметр S_{dr} - относительное приращение площади

поверхности (определяется как отношение разницы между полной площадью поверхности и площадью плоской поверхности, к площади плоской поверхности). Так в случае зонда с радиусом острия 4 нм (аспектное отношение ширины острия к расстоянию от вершины, $W/L=0,46$, при $L = 100$ нм) S_{dr} составляет 80%, тогда как для зонда с радиусом острия 14 нм $S_{dr} \approx 34\%$, что существенно меньше. Это хорошо согласуется с данными работы [1], где изучалось влияние размеров зонда на основные статистические параметры поверхности, определяемые из АСМ изображений HSG-Si пленки. В частности, из данных работы [1], при значении аспектного отношения острия $W/L=0,46$ (что соответствует нашему зонду с радиусом 4 нм) S_{dr} составляет 78% для зонда имеющего параболическую форму. Значение S_{dr} равное 80%, полученное для АСМ изображения, измеренного зондом с радиусом 4 нм, является близким к величине S_{dr} реальной поверхности HSG-Si пленки, которая составляет около 100%, что оценивалось альтернативным методом [1].

Таким образом, для тестируемых кантилеверов, используя образец пленки HSG-Si кремния (с эффективной толщиной 40 нм), из измерения АСМ-изображения, по величине параметра S_{dr} можно делать оценку радиуса острия, а из профилей сечений, содержащих плоские участки поверхности, делать оценку для угла при вершине острия.

1. А.В. Новак, В.Р. Новак. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016, № 9, 70-80.

2. А.В. Новак, В.Р. Новак, Д.И. Смирнов, А.В. Румянцев. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021, № 2, 60-66.

Методы атомно-силовой микроскопии для исследований локально окисированных образований

А.А. Сафарзаде

Национальная академия авиации Азербайджана Азербайджанская Республика, AZ-1045, г. Баку, Бина, 25-й км

В данной работе, в частности, рассматривается влияние продолжительности времени анодного окисления на форму оксида на поверхности слоистого полупроводника GaSe методами зондовой микроскопии, поскольку создание локальных оксидных элементов на их поверхности методами традиционной микроэлектроники из-за их хрупкости не представляется возможным.

Обычно кинетику окисления исследуют через элементы точечных или линейных образований. В первом случае зонд неподвижен в течение определённого времени над поверхностью и изменение продолжительности импульса, ведёт к локальному точечному окислению полупроводниковой поверхности с определённым размером. В случае сканирования зонда по поверхности кинетика воздействия импульса напряжения более сложна. Несмотря на сложность в исследовании, линейные оксидные образования имеют ряд преимуществ, особенно в отношении хрупких кристаллов и последующего их применения в электронике. Гладкие линейные структуры могут быть легко использованы в практике для получения необходимого рисунка оксида.

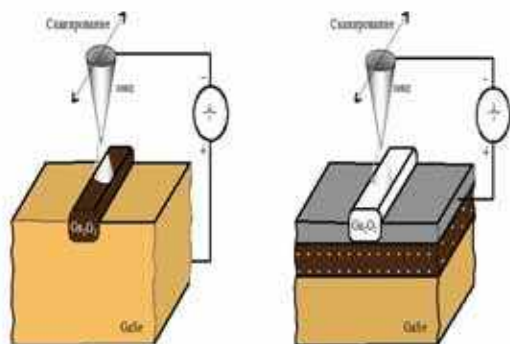


Рис.1. Локальное зондовое окисление поверхности GaSe (справа) и пленки металла на поверхности оксидной пленки (слева)

Для фундаментальных исследований а так же при изготовлении элементов нанoeлектроники линейные нанoобразования являются предпочтительными, поскольку они усредняют характеристики образованного оксида по длине и оксидная линия является менее чувствительной к локальным поверхностным неоднородностям и дефектам.

На рис.2 приведён график зависимости высоты и латеральных размеров оксидных формирований в зависимости от скорости сканирования поверхности кристалла при постоянном напряжении. С этой целью был выбран определённый размер сканируемой поверхности при постоянных значениях температу-

ры и влажности, и напряжения между зондом и оксидируемой поверхностью, равной $-5В$.

Из графиков видно, что с увеличением скорости сканирования происходит уменьшение высотных и латеральных размеров оксидов. По полученным формулам аппроксимирующих функций зависимости (пунктирные линии) как высоты, так и латеральных размеров оксидных образований имеют отрицательную экспоненциальную зависимость, что является подтверждением механизма самоограничения роста оксида с увеличением её толщины.

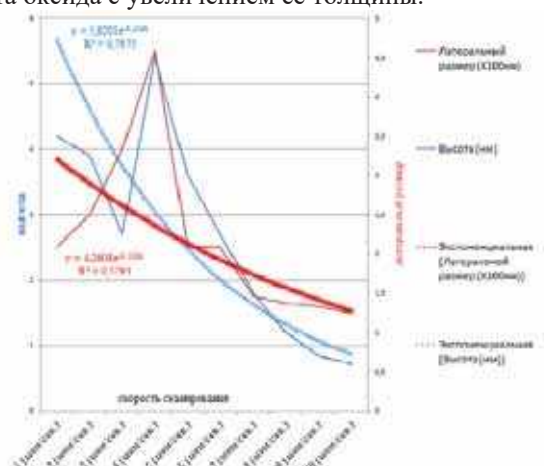


Рис.2. График зависимости высоты и латеральных размеров оксидных формирований на ВдВ-поверхности в зависимости от скорости сканирования при постоянном отрицательном значении напряжения $-5В$ на зонде

Видно, что достоверность аппроксимации статистических данных были получены с высокими коэффициентами достоверности $R^2=0.5$ и $R^2=0.8$ соответственно для латеральных и высотных характеристик оксидных нано структур.

Зависимость высоты оксидных образований от времени экспозиции и скорости сканирования при длительном процессе окислирования имеет экспоненциальный характер. Эта зависимость объясняется тем, что с увеличением со временем предшествующей сформированной оксидной плёнки она действует как растущий барьер потоку $ОН^-$ ионов. Наблюдаемые данные в ряде случаев [1, 2], могут быть вполне хорошо описаны, используя уравнение в виде

$$y = A \cdot e^{-bt} \quad (1)$$

Это экспоненциальное поведение зависимости высоты оксида от времени экспонирования объяснимо самоограничением процесса окисления, а также что, уже сформированный естественный оксид действует как барьер к потоку ионов. Систематические исследования зависимости высоты оксида от скорости движения зонда и напряжения [3, 4] показали, что полученные для большого диапазона

напряжений и скоростей движения зонда на подложках данные могут быть описываться с помощью эмпирических соотношений и/или со временем окисления, обратно пропорциональной скорости движения зонда. Эти зависимости могут быть с высокой точностью использованы для описания роста высоты получаемого оксидного элемента на поверхности хрупких полупроводниковых кристаллов.

1. *P. Avouris,; T. Hertel,; R.Martel* Appl. Phys. Lett.,71, 1997, p.p. 285–287. Baranowski B., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V., Skorokhod V.V., Veziroglu A.. Springer, Netherlands. 2009, 765 p.
2. *M. Eddrief, Y. Wang, V.H. Etgens., D. H. Mosca, J.-L. Maurice, J. M. Jeorge, A. Fert, S. Bourgognou* Phys. Rev. B, 2001, Vol. 63, P.094 428-1- 094428-9.
3. *О. А. Агеев и др.* Исследование режимов формирования элементов наноэлектроники методом локального анодного окисления / Материалы VIII Всероссийской научной конференции студентов и аспирантов «Техническая кибернетика, радиоэлектроника и системы управления». Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2006, с. 262-263.
4. *С. А. Гаврилов и др.* Исследование особенностей процесса локального окисления пленок титана на основе сканирующей зондовой микроскопии / Известия вузов. Электроника. 2000, № 3, с. 27-33.

О фрактальных свойствах наноразмерных пленок никеля, меди, хрома и титана: сравнительное исследование

А.С. Антонов^{1,2}, Е.М. Семенова¹, А.И. Иванова¹, С.А. Третьяков¹, Н.Ю. Сдобняков¹, Д.В. Иванов¹,
М.С. Афанасьев³

¹Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Садовый пер., 35

²Тверская государственная сельскохозяйственная академия, 170904, Тверь, ул. Маршала Василевского, 7

³МИРЭА - Российский технологический университет, Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 141190, г. Фрязино Московской области, пл. Введенского, 1

Интерес исследователей к изучению фрактальных свойств наноразмерных материалов связан с прикладными возможностями их использования [1]. Развитие современных методик создания наноразмерных пленочных структур с заданными физическими свойствами, например, оптическими или электрическими заставляет исследователей осуществлять поиск универсальной характеристики поверхности, которая могла бы описывать весь комплекс высотных характеристик на заданном масштабе и описывать степень развитости рельефа.

В рамках развиваемого нами подхода [2-6] параметр фрактальной размерности может и должен использоваться в качестве эффективной характеристики развитости микро- и наноструктуры шероховатой поверхности, а величина фрактальной размерности эквивалентно заменяет целый комплекс амплитудных и шаговых характеристик шероховатости поверхности.

В настоящей работе проведено комплексное исследование морфологии рельефа наноразмерных пленок никеля, меди, хрома и титана на поверхности слюды с помощью сканирующего зондового (в режиме атомного-силового, см. рис. 1) и туннельного микроскопов, а также оптического интерференционного профилометра.

Для характеристики основного свойства фрактальных кластерных агрегатов – самоподобия их внутренней структуры, вводят в рассмотрение кластерную размерность D_c , определяемую из соотношения

$$N = (d / a)^{D_c}, \quad (1)$$

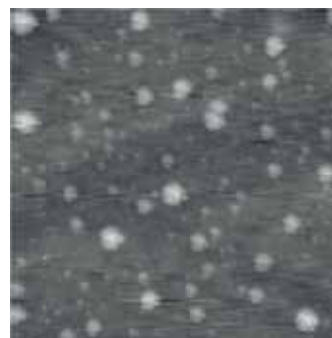
где N – число частиц в кластере (число мономеров), d – линейный размер, т.е. диаметр кластера (агрегата), a – размер частиц, из которых состоит кластер (средний размер мономера). Формула (1) отвечает частному случаю формулы [7]

$$N = \rho^* (d / a)^{D_c}, \quad (2)$$

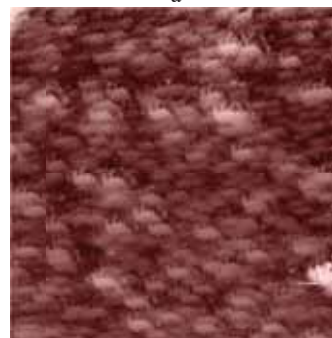
определяющей кластерную размерность D_c . Здесь ρ^* – безразмерный параметр, играющий роль приведенной плотности и называемый лакуарностью [8].

В Таблице 1 представлен диапазон фиксируемых нами данных для фрактальной размерности пленок никеля, меди, хрома и титана на слюде. Данные, полученные с помощью туннельного микроскопа, а также оптического интерференционного профилометра позволяют описывать характерные особенности нанорельефа поверхности пленок никеля, меди, хрома и титана на поверхности слюды

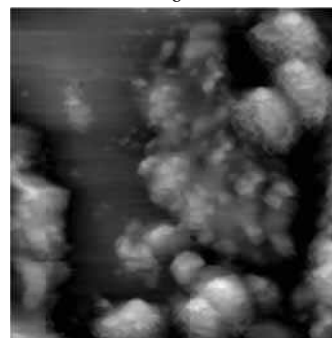
различной толщины, включая фрактальные свойства.



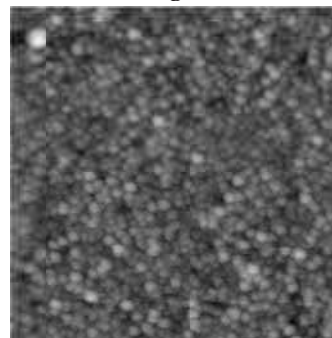
а



б



в



г

Рис. 1. АСМ-изображения поверхности никеля (а), меди (б), хрома (в) и титана (г). Размер области сканирования для никеля (а) – 1500 нм, меди (б) – 1000 нм, хрома (в) – 1500 нм, титана (г) – 2000 нм.

Полученные значения фрактальной размерности на представленных масштабах образцов пленок никеля, меди, хрома и титана показывают возможность «выращивания» структур с заданной морфологией поверхности [9-11].

Таблица 1. Значения фрактальной размерности пленок никеля, меди, хрома и титана на слюде

Граница диапазона D_c	Ni	Cu	Cr	Ti
минимальное значение	2,38	2,23	2,14	2,37
максимальное значение	2,45	2,19	2,23	2,43

Полученные результаты для фрактальной размерности нанопокрывтия никеля находятся в удовлетворительном согласии с результатами следующих работ: в [12] наблюдались участки с фрактальной размерностью $\bar{D}_c = 2,25 \pm 0,03$, в [13] фрактальная размерность находилась в пределах $\bar{D}_c = 2,29 \div 2,49$ (начало диапазона соответствует модели k -корреляции для автоковариантной функции для пространственной частоты, конец диапазона – использованию встроенного программного обеспечения в атомно-силовой микроскоп. Примечательно, что в этой работе нанопокрывтия никеля были получены методом электроосаждения.

Что касается нанопокровтий хрома, имеется работа [14], в которой для достаточно крупных агломератов (1–10 мкм) установлено, что покрытия образуют высокоразвитый «фрактальный рельеф» $\bar{D}_c = 2,95$.

Для пленок меди в данной работе получены значения существенно меньшие, чем в работе [15]. Очевидно, что этот может быть связано с частичной деградацией рельефа поверхности. В [16] для пленок меди фиксировалось значение фрактальной размерности $\bar{D}_c = 2,31 \div 2,50$, но масштабы исследуемых пленок меди были порядка 4,4 мкм.

Значения фрактальной размерности для пленок титана хорошо согласуются со значением 2,5, полученным для пленок титана толщиной 400–450 нм [17] и данными работы [18, 19]. Кроме того, в работе [18] на примере плёнок титана нами было показано, что фрактальная размерность может слегка увеличиваться при увеличении толщины плёнки. Исследование фрактальной размерности наноразмерных металлических агломератов (островковых пленок) на диэлектрических подложках позволяет описывать процесс образования дефектов в рамках модели диффузионно-ограниченной агрегации [20].

Современные технологии искусственного создания деталей рельефа уже сейчас могут позволять обеспечивать воспроизводимость условий для формирования наноразмерных металлических пленок с фрактальной структурой. Таким образом, очевидно, что основным технологическим

решением для создания и совершенствования методов «выращивания» структур с заданной морфологией поверхности, а также структур, обладающих определенными физическими свойствами, является как подбор внешних факторов (температура подложки, внешнее давление и т.д.), так и использование определенных методик подготовки наноразмерных пленок.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007).

1. Q. Duan, J. An, H. Mao, D. Liang, H. Li, S. Wang, C. Huang. Review about the evolution of fractal theory in research of packaging materials. Materials, (2021), 14 (4), 860.
2. Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, А.С. Антонов. Вестник ТвГУ, серия «Физика», (2009), 41 (6), 112-119.
3. А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов, К.Б. Подболотов. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, (2017), 9, 19-26.
4. А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов и др. Химическая физика и мезоскопия, (2017), 3, 473-486.
5. А.С. Антонов, Д.В. Иванов, Н.Ю. Сдобняков, В.В. Кулагин. Мониторинг. Наука и технологии, (2016), 3 (28), 50-54.
6. Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография. Тверь: ТвГУ, 2019. 168 с.
7. Е. Федер. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
8. В.И. Ролдугин. Успехи химии, (2003), 72, 931-959.
9. А.А. Антипов, С.М. Аракелян, С.В. Кутровская и др. Известия РАН. Серия физическая, (2012), 76 (6), 690-697.
10. С.М. Аракелян, С.В. Кутровская, А.О. Кучерик и др. Нано- и микросистемная техника, (2011), 4, 8-13.
11. Б.М. Смирнов. Успехи физических наук, (1986), 149 (6), 177-219.
12. A. Makabe, W. Oshikawa, M. Saitou. Transitions of the Jitter Sensitivity of Multichannel Engineers Series A, (2001), 67 (664), 1955-1958.
13. M. Torabi, A. Dolati. International Journal of Surface Science and Engineering, (2016), 10 (5), 444-455.
14. Yu. V. Sokolov, V.S. Zheleznyi. Technical Physics Letters, (2003), 29 (8), 627-628.
15. Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Шиманская, Е.В. Романовская, М.С. Афанасьев. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, (2018), 10, 291-303.
16. A. Arman, S. Talhi, C. Luna et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, (2015), 26 (12), 9630-9639.
17. B. Astinchi. Optik, 2019, 178, 231-242.
18. D.V. Ivanov, A.S. Antonov, E.M. Semenova, E.V. Romanovskaia, M.S. Afanasiev, N.Yu. Sdobnyakov. Journal of Physics: Conference Series. VIII International Conference «Functional Nanomaterials and High-Purity Substances FNM (2020)», (2021), 1758, 012013-1-012013-6.
19. Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Е.М. Семенова, Е.В. Романовская, М.С. Афанасьев. VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 5-9 октября 2020, Суздаль: Сборник материалов. М: ИМЕТ РАН, 2018, 113-114.
20. J.-Y. Kwon, T.-S. Yoon, K.-B. Kim. Journal of Applied Physics, (2003), 93 (6), 3270-3278

Роль катионного замещения в стабилизации суперпротонных фаз в кристаллах

Е.В. Селезнева¹, И.П. Макарова¹, Р.В. Гайнутдинов¹, А.Л. Толстихина¹, И.А. Малышкина²,
В.В. Гребенев¹, В.А. Коморников¹, И.С. Тимаков¹

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия, msdmriticheva@yandex.ru

²Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Кристаллы-суперпротоны с общей формулой $M_mH_n(AlO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AlO_4 = SO_4, SeO_4, PO_4, AsO_4$) рассматриваются как перспективные материалы для создания различных электрохимических устройств. Одной из важнейших характеристик этих кристаллов является высокая протонная проводимость, которая в пределах 320 – 500 К достигает $10^{-3} - 10^{-1} \Omega^{-1}cm^{-1}$, что позволяет использовать их в качестве протонообменных мембран топливных элементов. Практическое применение этих кристаллов выводит на первый план необходимость установления закономерных связей между их составом, атомной структурой и физическими свойствами, выяснение особенностей кинетики структурных изменений и решения вопроса о стабильности суперпротонных фаз в течение длительного времени. Наряду с исследованиями физико-химических свойств известных кристаллов с целью получения новых суперпротонов с улучшенными характеристиками ведутся поиски в системах с частичным замещением атомов.

В настоящей работе проведены исследования многокомпонентной водно-солевой системы $(NH_4)_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, определены условия воспроизводимого получения кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$. Комплексом физико-химических методов изучено влияние изоморфного замещения на физические свойства выращенных кристаллов, в состав которых вошло от 57 до 81 % аммония. Структурные исследования с использованием рентгеновского и синхротронного излучения показали, что при такой концентрации аммония в кристаллах формируемое координационное окружение групп NH_4 соответствует тригональной симметрии (рис. 1а). В результате наблюдается разупорядочение позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, и образуется динамически разупорядоченная система водородных связей (рис. 1б) [1]. Таким образом, соединения кристаллизуются в

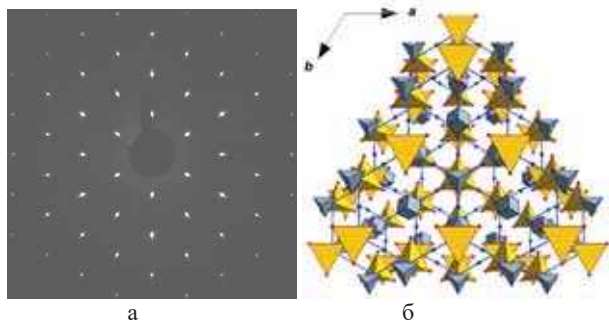


Рис. 1. Рентгеновская дифракционная картина (а) и кристаллическая структура (б) $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ ($x \geq 57$) в плоскости $hk0$.

фазе, изоструктурной высокотемпературным суперпротонным тригональным фазам $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$.

Проведенные тепловые исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 295 – 500 К показали отсутствие каких-либо аномалий вплоть до температуры 463 К, при которой наблюдается дегидратация образцов. В результате исследований методом импедансной спектроскопии было показано, что проводимость этих соединений при комнатной температуре сопоставима с проводимостью высокотемпературных фаз $K_3H(SO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, и также является анизотропной (разница проводимости в зависимости от направления измерений составляет ~ 2 порядка). В процессе охлаждения образцов были зарегистрированы изменения энергий активации проводимости, что говорит о существовании возможных структурных переходов, изменяющих энергетический ландшафт дрейфующих ионов (рис. 2) [2].

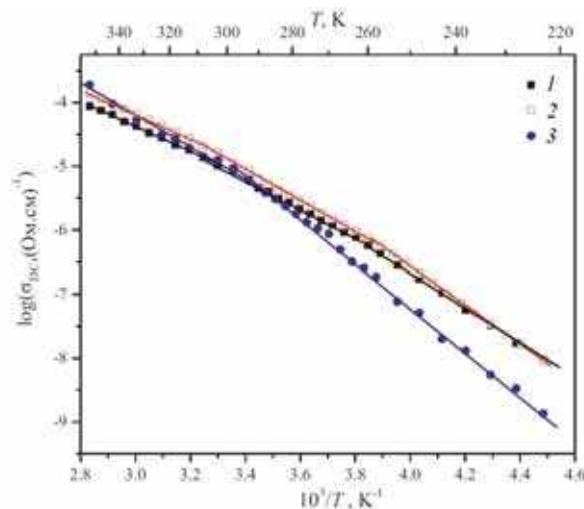


Рис. 2. Сравнительная диаграмма $\log \sigma_{DC} (10^3/T)$ для кристаллов $(K_{0.19}(NH_4)_{0.81})_3H(SO_4)_2$ (1), $(K_{0.31}(NH_4)_{0.69})_3H(SO_4)_2$ (2) и $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (3) (измерения выполнены перпендикулярно системе водородных связей).

Методами атомно-силовой микроскопии получены данные о морфологии, стабильности и деградации поверхности кристаллов [3]. Было показано, что при сколе кристалла с повышенным содержанием аммония формируется более неоднородная шероховатая поверхность, которая достаточно быстро деградирует (рис. 3). Скорость, с которой протекают процессы рекристаллизации и трансформируется субповерхностный слой с образованием проводящих и непроводящих фаз, зависит как от процентного замещения калия на аммоний, так и от влажности воздушной среды.

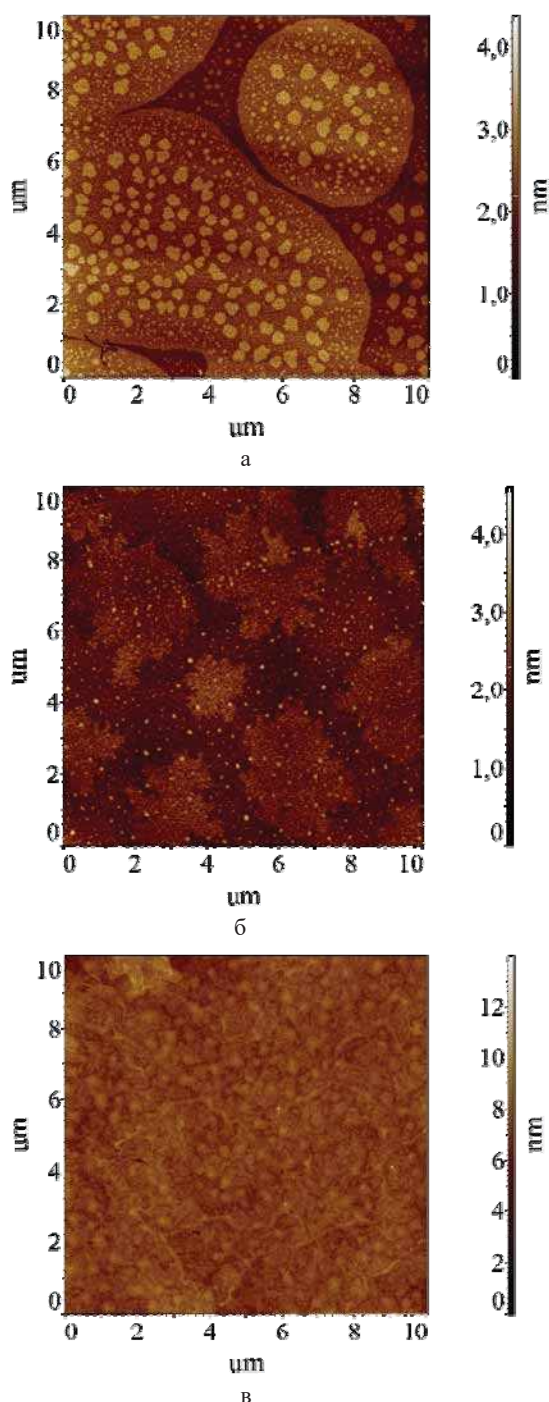


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности свежего скола кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (а), $(K_{0.31}(NH_4)_{0.69})_3H(SO_4)_2$ (б) и $(K_{0.19}(NH_4)_{0.81})_3H(SO_4)_2$ (в) при 40% влажности.

С помощью микроскопии пьезоэлектрического отклика на образцах $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ при понижении температуры от 296 до 282 К зарегистрирован переход из парафазы в сегнетофазу, что коррелирует с изменением энергии активации в процессе охлаждения, зарегистрированном при исследованиях методом импедансной спектроскопии.

Для характеристики фаз с различным содержанием аммония были проведены измерения локальных вольт-амперных характеристик, которые подтвердили высокую проводимость в кристаллах (рис. 4) и её анизотропию [4]. Установлено, что с повышением концентрации аммония в кристаллах проводимость увеличивается как вдоль системы водородных связей, так и перпендикулярно ей.

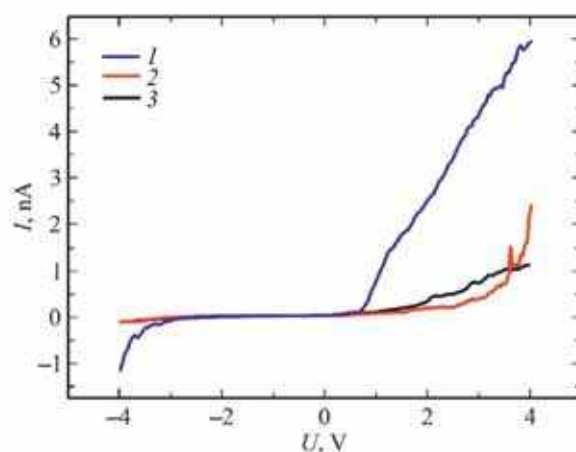


Рис. 4. Локальные ВАХ для кристаллов $(K_{0.19}(NH_4)_{0.81})_3H(SO_4)_2$ (1), $(K_{0.31}(NH_4)_{0.69})_3H(SO_4)_2$ (2) и $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (3) измеренные перпендикулярно системе водородных связей.

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

1. E.V. Selezneva, I.P. Makarova, I.A. Malysheva, N.D. Gavrilova, V.V. Grebenev, V.K. Novik, V.A. Komornikov. Acta Cryst B, (2017), 73, 1105–1113.

2. И.А. Малышкина, Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, Н.Д. Гаврилова. ВМУ. Серия 3. Физика. Астрономия, (2019), 4, 52–58.

3. Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина, Е.В. Селезнева, И.П. Макарова. Известия РАН. Серия физическая, (2019), 83(11), 1438–1487.

4. Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина, Е.В. Селезнева, И.П. Макарова. ЖТФ, (2020), 90(11), 1843–1849.

Применение аппарата фрактальной геометрии к исследованию наноструктуры и коэрцитивности гетерогенных сплавов SmCoCuFeZr

Е.М. Семенова¹, М.Б. Ляхова¹, А.И. Синкевич¹, Д.В. Иванов¹, А.С. Антонов^{1,2}, Н.Ю. Сдобняков¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170002, Тверь, Садовый пер., 35

²ФГБОУ ВО «Тверская государственная сельскохозяйственная академия»

Наноструктурированные редкоземельные интерметаллиды RCoCuFeZr ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Gd}$) представляют собой гетерогенные магнитные материалы, в которых после серии отжигов реализуется высококоэрцитивное состояние [1-3]. Наноструктура основных фазовых составляющих этих интерметаллидов представляет собой когерентно связанную систему «ячеек», в центральной части которых сосредоточена высокоанизотропная фаза с высокой намагниченностью насыщения, а на границах повышена концентрация меди. Таким образом, границы «ячеек» служат эффективными центрами задержки смещения доменных границ [4-6].

Целью данной работы было исследование наноструктуры материалов SmCoCuFeZr в высококоэрцитивном состоянии с применением аппарата фрактальной геометрии. Сплавы этого типа являются микро- и наногетерогенными. На микроуровне можно выделить два типа областей, которым соответствуют разные интервалы коэрцитивности доменных границ. Относительное содержание этих областей в сплаве зависит от соотношения редкоземельного и 3d-переходных металлов. Наноструктура присутствует в обеих составляющих и хотя она близка по линейным размерам (50-100 нм), но отличается по конфигурации: в составляющей с низкой коэрцитивностью (А) «ячейки» имеют округлую форму и в целом ячеистая структура не имеет дальнего порядка в пределах фазовой составляющей, а в высококоэрцитивной фазовой составляющей (В) наблюдается упорядоченная структура «ячеек», геометрия которых в сечении имеет форму четырехгранника.

Для анализа наноструктуры в данной работе применялся аппарат фрактальной геометрии, который используется для описания и сравнения объектов сложной формы. Наноструктура выявлялась методом контактной атомно-силовой микроскопии (Solver Next).

Анализ наноструктуры, в том числе определение фрактальной размерности выполнен с использованием ПО MountainsSPIP. На рис.1 представлено 3d-изображение и линейный профиль сканирования наноструктуры фазовой составляющей интерметаллида SmCoCuFeZr обладающей низкой коэрцитивностью (А). На АСМ-изображении видна периодическая структура, соответствующая «ячейкам». Анализ поверхности средствами фрактальной геометрии с использованием двух альтернативных в достаточной степени апробируемых методов (morphological envelopes и enclosing boxes [8]) показал возможность существования структур с фрактальной размерностью в диапазоне 2.274-2.413, т.е. создания умеренно развитого фрактального рельефа.

Ранее в работе [7] было показано, что величина фрактальной размерности может ставиться в соответствие с такой структурно-чувствительной характеристикой как коэрцитивная сила. Было показано, что высококоэрцитивное состояние сопровождается наличием регулярной наноструктуры.

В данной работе на примере наногетерогенного сплава SmCoCuFeZr было установлено, что умеренно развитый фрактальный рельеф соответствует фазовой составляющей с низкой коэрцитивностью и фрактальная размерность наноструктуры коррелирует с локальной коэрцитивностью фазовых составляющих.

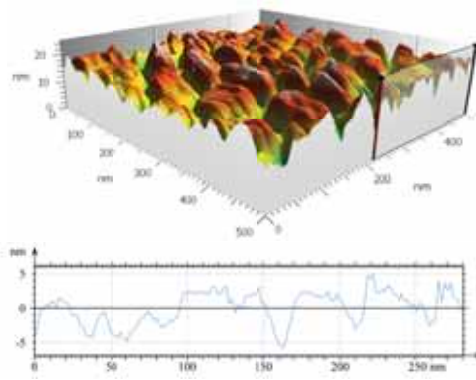


Рис. 1. АСМ-изображение наноструктуры поверхности низкокоэрцитивной фазовой составляющей сплава

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) на оборудовании центра коллективного пользования ФГБОУ ВО ТвГУ.

1. X. Song et al., *Acta Materialia*. 2021, V. 202, 290-301.
2. S. Wu et al. *Rare Metals*. 2020. V. 39, I.3, 250-255.
3. E.M. Semenova et al., *Materials Science Forum*. 1991, V.845, 46-49.
4. M.B. Lyakhova, E.M. Semenova, R.P. Ivanov, *Metal Science and Heat Treatment*. 2015, V. 56, Issue 11-12, 602-608.
5. J. Fidler, P. Skalicky, F. Rothwarf, *IEEE transactions on magnetics*. 1983, V. 19, I. 5, 2041-2043.
6. М.Б. Ляхова, Е.М. Семенова, Н.П. Супонев, Р.П. Иванов, Э.Л. Айриян, *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, 2012, вып. 4, 333-33.
7. E.M. Semenova, et al., *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, V. 1658, Art. № 012050, 6 p.
8. S.H. Mortazavi et al. *Bulletin of Materials Science*. 2016, V. 39, I. 4, 953-960.

Определение микромагнитных параметров одноосных ферромагнетиков по данным магнитно-силовой микроскопии

А.И. Синкевич, Е.М. Семенова, Г.Г. Дунаева

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170002, Тверь, Садовый пер., 35

Распределение полей рассеяния доменной структуры (ДС) ферромагнетика, которое регистрируется методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) служит источником данных о параметрах ДС [1,2]. Когда речь идет о магнетиках с магнитокристаллической анизотропией (МКА) типа «ось легкого намагничивания», измеряемым параметром является ширина (средняя ширина) доменов поверхности (L). Зная расстояние между ближайшими доменными границами на базисной плоскости монокристалла и величину намагниченности насыщения (M_S) соединения, можно вычислить такие микромагнитные параметры как ширина доменной границы, поверхностная плотность энергии доменных границ и критерий однодоменности [3-5]. Значение этих величин учитывается при анализе процессов перемагничивания магнетиков, в частности при изучении механизмов коэрцитивности [6-8]. В реальном ферромагнитном материале, где в образце могут присутствовать области с различной концентрацией элементов или включения вторичных фаз, ДС также служит индикатором микромагнитного состояния локальных участков поверхности.

В данной работе приведены результаты определения поверхностной плотности энергии доменных границ (γ) одноосного магнетика на основе анализа МСМ-изображений на базисной плоскости монокристалла.

Наиболее распространенным способом экспериментальной оценки γ на базисной плоскости массивных кристаллов является метод Боденбергера-Хуберта [3,4,9,10], где за основу берутся изображения доменов, полученные средствами оптической микроскопии. В основе метода предположение о том, что начиная с некоторой толщины кристалла, формируется такая ДС, что энергия поля рассеяния становится постоянной и среднее расстояние между доменными границами L на поверхности достигает насыщения и также становится постоянным. В этом случае, между параметром γ и L устанавливается однозначная связь:

$$L = \frac{\beta 4\pi\gamma}{M_S^2}$$

где M_S – намагниченность насыщения образца, а β – постоянный коэффициент. Таким образом, зная M_S соединения и измерив L , можно вычислить γ .

На рис.1 представлено типичное изображение ДС, полученное методом полярного эффекта Керра на базисной плоскости монокристалла SmC_{13} . Метод случайных секущих позволяет определить значение средней ширины дополнительных доменов (L). Результаты вычислений $\gamma = 78 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ согласуются с данными оригинальной работы [10] где впервые по методу Боденбергера-Хуберта была рассчитана эта величина для монокристалла SmC_{13} .

Метод магнитно-силовой микроскопии позволяет получить массив данных, описывающих конфигурации полей рассеяния ДС над поверхностью наблюдения. С определенной точки зрения, по сравнению с оптикой, МСМ обладает такими преимуществами как большее разрешение и возможность исключить морфологию поверхности с применением двухпроходной методики. Это способ позволяет сопоставить результаты АСМ и МСМ сканирования и учесть влияние морфологии поверхности на ДС.

Положение доменной границы на профиле МСМ-сканирования отображается как экстремум, соответствующий области градиента, вызванного магнитной неоднородностью. Анализ профиля позволяет по положению экстремумов, определить расстояние между доменными границами. Таким образом, данные МСМ можно использовать для определения L и вычисления γ . Однако сложность этого подхода заключается в том, что при сканировании одного и того же участка поверхности на разной высоте dz , профиль содержит неодинаковое количество экстремумов. Это связано с тем, что высота полей рассеяния дополнительных доменов ограничена и увеличение dz приводит к потере данных. Таким образом, среднее расстояние между доменными границами становится величиной зависящей от высоты сканирования. Для того чтобы получить достоверные данные о линейных размерах дополнительных доменов поверхности, следует учитывать этот фактор.

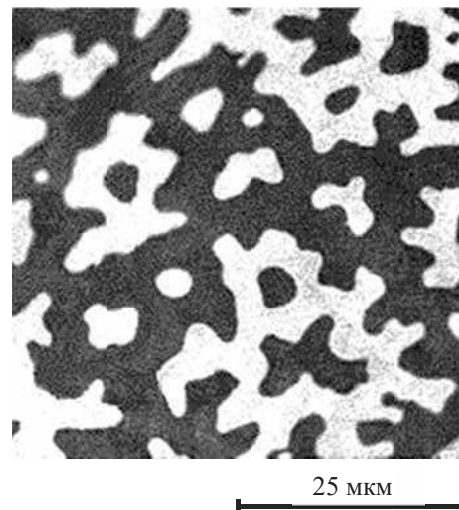


Рис. 1. Доменная структура на базисной плоскости монокристалла SmC_{13} , выявленная методом полярного эффекта Керра на оптическом микроскопе.

На рис.2 приведены МСМ – изображения доменов на базисной плоскости того же монокристалла SmC_{13} , полученные двухпроходной методикой на разной высоте сканирования на СЗМ SPM-1000.

Высота сканирования варьировалась от 100 до 9000 нм. На рис.2 представлены изображения с интервалом dz 100–6000 нм. Сравнительный анализ профилей этих МСМ-изображений показывает, что при подъеме зонда на высоту свыше 1000 нм наблюдается уменьшение числа экстремумов, связанное с тем, что на данной высоте поля рассеяния от отдельных дополнительных доменов поверхности становятся очень малы и не регистрируются.

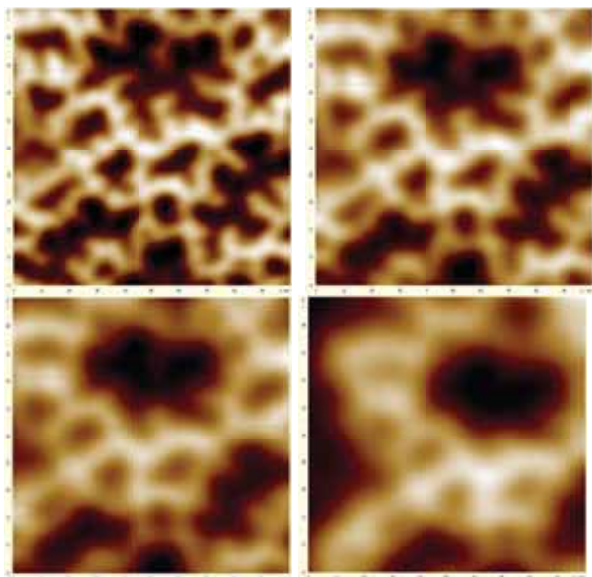


Рис. 2. МСМ-изображение на базисной плоскости монокристалла $SmCo_5$, зарегистрированное при втором проходе кантилевера на высоте dz : 100 нм (а), 2000 нм (б), 4000 нм (в), 6000 нм (г). Область сканирования: 100×100 мкм.

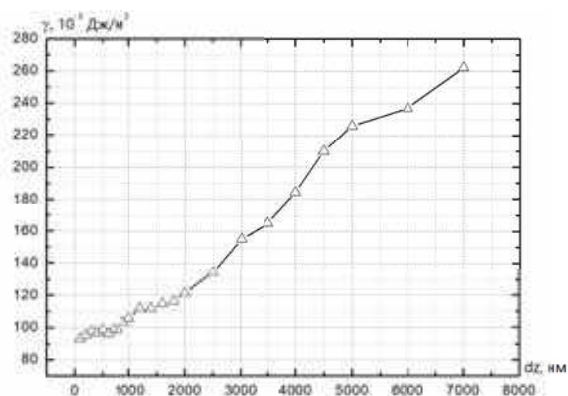


Рис. 3. Изменение значения γ в зависимости от высоты подъема кантилевера при втором проходе.

Из анализа зависимости на рис.3. видно, что в интервале высот от 100 до 1000 нм расчетное значение

поверхностной плотности энергии доменных границ на основе измеренных значений L , находится в интервале значений близких к данным полученным средствами оптической микроскопии методом полярного эффекта Керра. Расчетное значение γ по данным МСМ-сканирования получилось равным $74 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², что согласуется с результатами оптических исследований и данными [4,10]. Дальнейший отрыв зонда от поверхности приводит к резкому возрастанию этой характеристики, причем ее значение увеличивается на порядок.

Таким образом, было показано, что возможно применением метода Боденбергера-Хуберта для определения поверхностной плотности энергии доменных границ высокоанизотропных магнетиков с магнитокристаллической анизотропией «ось легкого намагничивания» к данным полученным методами магнитно-силовой микроскопии.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) на оборудовании центра коллективного пользования ТВГУ.

1. M.M. Yazid, S.H. Olsen, G.J. Atkinson. IEEE Trans. Magn., 2016, 52, 2100610.
2. E.M. Semenova, M.B. Lyakhova, A.I. Sinkevich, A.Y. Karpenkov, Y.G. Pastushenkov. IEEE Magnetics Letters, 2020, 11, 2501005.
3. A. Hubert, R. Schafer, Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998, 686 p.
4. Ю.Г. Пастушенков, Магнитная доменная структура. Количественный анализ микромагнитных параметров: монография, Тверской государственный университет, Тверь, 2007, 151 с.
5. E. Semenova, M. Lyakhova, D. Karpenkov, Y. Kuznetsova, A. Karpenkov, K. Skokov, EPJ Web of Conferences 2018, 185, 04027.
6. K. Kobayashi, Y. Ochiai, K. Hayakawa, M. Sagawa, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2009, 1, 012035.
7. X. H. Tan, S. F. Chan, K. Han, H. Xu, Scientific reports, 2014, 4, 1-5.
8. R. Skomski, J. Appl. Phys., 1997, 81, 5627-5629.
9. Y.G. Pastushenkov, K.P. Skokov, A.I. Zhukov, Metal Science and Heat Treatment, 2018, 60, 544-547.
10. R. Bodenberger, A. Hubert, Phys. Status Solidi A, 1977, 44, K7–K11.

Микроскопия поверхности при фазовых переходах в кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

А.Л. Толстихина, Р.В. Гайнутдинов, Е.В. Селезнева, И.П. Макарова, А.Л. Васильев

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

Кристаллы гидроселената триаммония $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ принадлежат к семейству кислых солей щелочных металлов, проявляющих протонную проводимость при относительно невысоких температурах. Эти материалы перспективны для применения в качестве протонообменных мембран в твердотельных топливных элементах, работающих при умеренных температурах (370–520 К) [1,2], а также для разработки других электрохимических устройств. Привлечение высокоразрешающих методов электронной и зондовой микроскопии к изучению этих материалов необходимо для дополнения и верификации результатов рентгеноструктурных исследований и установления влияния изменений реальной структуры на физические свойства, что важно с точки зрения практических применений.

В данной работе проведены исследования температурной эволюции поверхности (001) при фазовых переходах кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ из сегнетоэластической фазы в суперпротонную фазу и обратно с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), включая и ее электрические методики, и электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. С разупорядочением водородных связей в плоскости (001) связывают механизмы суперпротонного фазового перехода. Наблюдение поверхности (001) при переходе из сегнетоэластической в параэластическую суперпротонную фазу и обратно представляется наиболее информативным для получения сведений о фазовых превращениях и реальной структуре на микроскопическом уровне.

Монокристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ были выращены в ИК РАН медленным испарением насыщенного раствора. Подготовку и исследование поверхности образцов проводили на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны контрольно-измерительного комплекса «TRACKPORE ROOM-05» (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры воздушной среды в диапазоне $298 \pm 5 \text{ К} \pm 0.05 \text{ К}$, относительная влажность воздуха $40\% \pm 1\%$).

Методом оптической поляризационной микроскопии с использованием станции Linkam LTS420 проведены исследования оптических свойств монокристаллических образцов в интервале температур 296 – 310 К. При нормальных условиях кристалл находится в сегнетоэластической фазе, а при повышении температуры до 308 К переходит в оптически изотропную фазу. Обратный переход наблюдался при температуре 306 К.

АСМ-исследования *in situ* температурной эволюции поверхности образцов монокристаллических кристаллов выполнены при длительном ступенчатом нагреве и охлаждении в интервале температур 296 – 343 К в воздушной среде. Поверхность свежего скола кристалла анизотропна и характеризуется образованием деформационного гофрированного микро-

льефа, ориентированного вдоль одной из кристаллографических осей (рис.1а). Скорее всего, эта особенность связана со спецификой сегнетоэластиков, обладающих уникально высокой анизотропией упругих и оптических свойств.

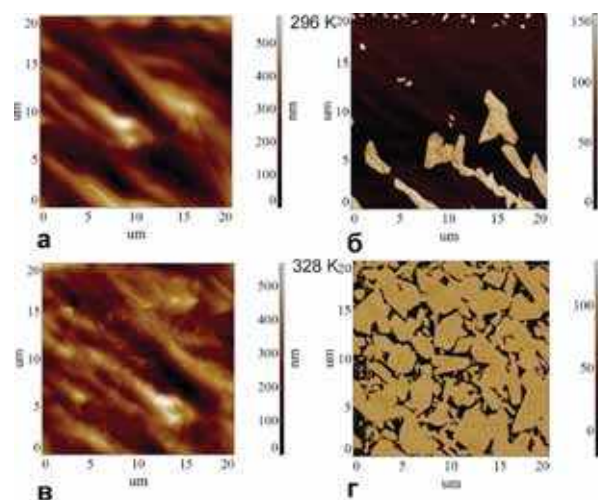


Рис. 1. Изображения одного и того же участка поверхности образца $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$: а,б – 296 К, в,г – 328 К. Столбец слева – топография, справа – фаза нормального пьезоотклика. Размер изображения $20 \times 20 \text{ мкм}$.

На рис.1 приведены изображения одного и того же участка поверхности, полученные в различных режимах микроскопии пьезоэлектрического отклика: топографии и фазы нормального пьезоотклика для различных температур. Новая поверхностная фаза, дающая светлый контраст изображения пьезоотклика, начинает появляться уже при 296 К в виде кристаллитов пластинчатой формы (рис.1б). При нагреве до 328 К она чуть ли не полностью покрывает поверхность образца (рис.1г) и сохраняется при последующем охлаждении. Локальные изменения рельефа, обусловленные появлением центров зарождения новой фазы, и структурные изменения, отображаемые электрохимическим откликом, оказываются взаимосвязанными. Наличие ярко выраженного контраста фазы нормального пьезоотклика (разница в величине контраста $\sim 120^\circ$) указывает на то, что образование нового поверхностного слоя сопровождается значительными деформациями в латеральном направлении, т.е. параллельно слоям тетраэдров SeO_4 исходной кристаллической решетки. В вертикальном направлении формируется противоположный по знаку контраст (разница в величине контраста 120°). То есть зарождение новой поверхностной фазы происходит с изменением кристаллической структуры и сопровождается локальными деформациями, которые в условиях приложения внешнего поля под зондом регистрируются как пьезоэлектрический отклик. В одном цикле нагрев-

охлаждение при переходе из сегнетоэластического в параэластическое состояние с суперпротонной проводимостью и обратно образуется тонкий приповерхностный слой, отличающийся от исходной поверхности морфологией, деформационными и проводящими свойствами (рис.1,2).

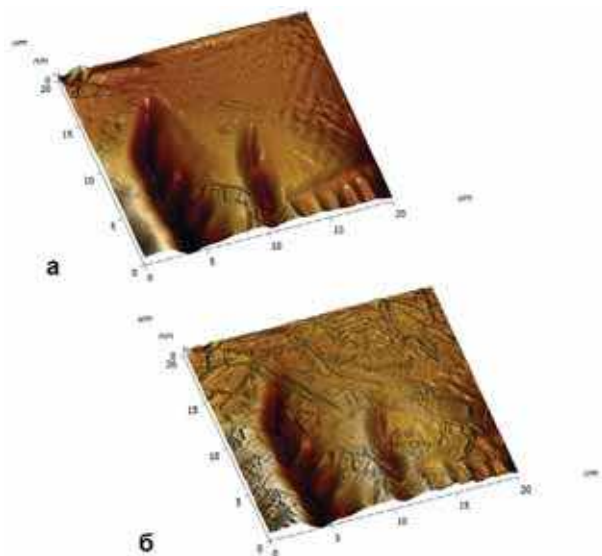


Рис. 2. Топографические изображения одного и того же участка поверхности образца $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$: до (а) и после нагрева до 328 К. Размер изображения 20×20 мкм.

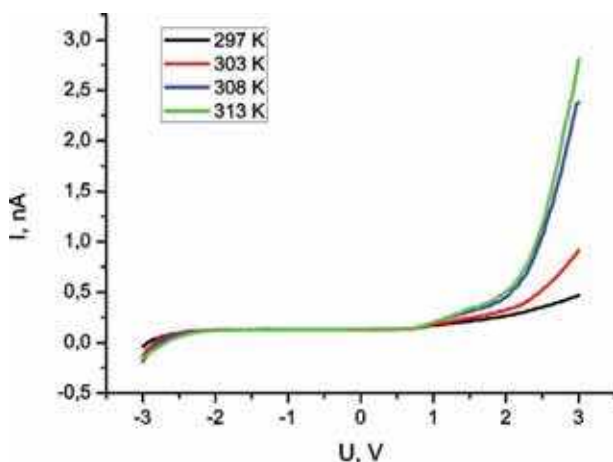


Рис. 3. ВАХ, зарегистрированные при различных температурах нагрева образца $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ с перерывами по 20 – 30 мин.

Методом проводящей АСМ были выполнены температурные измерения проводимости образцов вдоль направления, перпендикулярного плоскости (001). На рис.3 приведены графики ВАХ, полученные при статичном положении зонда при подаче напряжения смещения от -3 до $+3$ В. Для повышения достоверности информации ВАХ усредняли по 20 кривым для каждой температуры. Из графика можно видеть, что локальные ВАХ суперпротонного кристалла имеют диодный характер. При нагревании образца от 297 К до 303 К сначала наблюдается небольшой рост проводимости, а после перехода в суперпротонную фазу проводимость увеличивается

скачкообразно на порядок величины. Так, при напряжении $+3$ В и 297 К ток $I = 0.25$ нА, а при 313 К возрастает до $I = 2.7$ нА. При более высоких температурах наблюдается похожий характер зависимостей, но сильно возрастает ошибка с $5 - 10\%$ до $20 - 30\%$ при 318 – 323 К и слегка (на 11%) падает проводимость ($I \sim 2.4$ нА при 323 К). Результаты измерений локальных ВАХ находятся в соответствии с макроскопическими данными: при фазовом переходе в суперпротонную фазу вдоль направления тройной оси обнаруживается скачок проводимости примерно на порядок величины [3,4].

Таким образом методом АСМ подтверждено наличие структурного фазового перехода в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ при температуре ≈ 308 К в фазу с суперпротонной проводимостью. Одним из источников разброса параметров суперпротонной проводимости, измеряемой вдоль кристаллографической оси c , можно назвать дефектный приповерхностный слой, свойства которого могут изменяться во времени, а также при воздействии электрических и температурных полей.

Методами электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с помощью микроскопа Quanta 3D (FEI, США) были получены данные о составе приповерхностных слоев образцов. Эти результаты, дополненные изучением проекций моделей атомной структуры, позволили установить, что при структурных фазовых переходах на поверхности кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ протекают твердофазные реакции с образованием двух кристаллических тригональных фаз $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ и NH_4HSeO_4 с различным типом упорядочения протонов. Из сопоставления атомных структур следует, что в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ есть возможность для образования каналов для переноса протонов, а в $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ все протоны тесно связаны с группами SeO_4 . Формирование таких соединений в приповерхностной области образцов коррелирует с результатами наблюдения неоднородных по размеру и строению микроструктур (рис.1,2б) и измерениями проводимости (рис.3).

В заключении отметим, что в ходе работы была развита методика комплексного исследования температурной динамики поверхности при фазовых переходах из сегнетоэластической в параэластическую суперпротонную фазу с использованием электрической атомно-силовой микроскопии, оптической поляризационной и электронной микроскопии. Предложены новые подходы к исследованию реальной структуры и локальных электрических характеристик, опыт применения которых может быть распространен на другие изоструктурные кристаллы семейства кислых солей и использован при получении материалов с оптимальными свойствами.

1. R. Fitzgerald. Physics Today, (2001), 54, 22-24.
2. A.-C. Dupuis. Progress in Materials Science, (2011), 56, 289-327.
3. K. Furukawa, Sh. Akahoshi, T. Fukami and K. Hukuda. J. Phys. Soc. Jpn, (1990), 59, 4560-4561.
4. A. Pawlowski, Cz. Pawlaczyk, B. Hilezer. Solid State Ionics, (1990), 44, 17-19.

Описание толщинной зависимости рельефа поверхности эпитаксиальных пленок Мо моделью Кардара-Паризи-Жанга

Л.А. Фомин¹, И.В. Маликов¹, В.А. Березин¹, А.Э. Рассадин², А. Б. Логинов³, Б. А. Логинов⁴

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.6, Россия.

² Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики",
603014, Нижний Новгород, Сормовское ш. д. 30, Россия

³ Физический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, Россия

⁴ Национальный исследовательский университет МИЭТ, 124498, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д.1, Россия

Модель Кардара–Паризи–Жанга (КПЖ) - одна из наиболее известных моделей эволюции рельефа поверхности эпитаксиальных пленок в процессе их роста [1], которая до сих пор остается в фокусе интенсивных исследований. Она основана на уравнении

$$\frac{\partial H}{\partial t} = c\sqrt{1 + (\nabla H)^2} + v\nabla^2 H + \eta, \quad (1)$$

где H локальная высота, ∇ – двумерный градиент, t время. В модели принимаются во внимание два конкурирующих процесса: рост поверхности пленки по локальной нормали к самой себе (первый член в правой части) и ее стягивание силами поверхностного натяжения, чтобы уменьшить площадь (второй член). Также в модели учитываются флуктуации потока атомов осаждаемого на подложку вещества в процессе роста (третий член) в виде шума, не коррелированного по пространству и времени

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = 2D \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'). \quad (2)$$

Одним из предсказаний данной модели является динамическое увеличение шероховатости пленки в процессе роста. При этом предполагается, что поверхность подложки идеально гладкая, и флуктуации потока атомов приводят к появлению шероховатости, которая увеличивается до некоторого момента, а затем выходит на константу. При этом рельеф выросшей пленки оказывается фрактальным. Фрактальная размерность рельефа не зависит от значений параметров, входящих в уравнение (1) в определенной области их значений и определяется только размерностью модели (в данном случае модель двумерна). К сожалению, в двумерном случае модель КПЖ не имеет аналитического решения и может быть решена только численно.

В настоящей работе методом импульсного лазерного осаждения в сверхвысоком вакууме на Р-плоскости сапфира были выращены эпитаксиальные пленки Мо с толщинами от 1 до 75 нм. Морфология поверхности пленок была исследована методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Из АСМ и СТМ сканов вычислялись такие характеристики шероховатой поверхности, как среднеквадратичная шероховатость (Sq), корреляционная длина (Lc) и фрактальная размерность (D). Было найдено, что с увеличением толщины пленки ее шероховатость,

увеличивается, фрактальная размерность, остается приблизительно постоянной равной около 2.5, а корреляционная длина уменьшается. Такие зависимости согласуются с предсказаниями модели КПЖ в определенной области значений параметров в уравнении (1).

В результате численного моделирования по уравнению (1) в приближении малой шероховатости, когда корень в первом члене можно разложить в ряд Тейлора [2, 3], была определена область параметров, а именно коэффициента поверхностного натяжения v и дисперсии шума $2D$, в которой полученные экспериментальные результаты описываются моделью КПЖ.

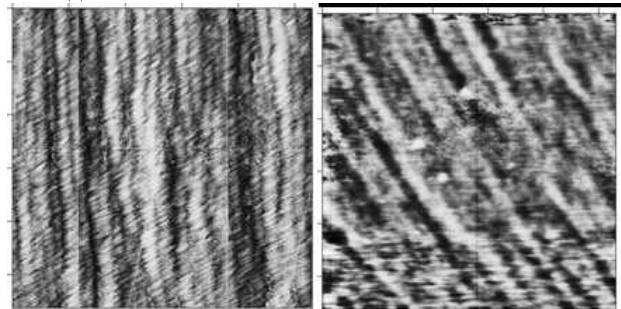


Рис. 1. СТМ (слева) и АСМ (справа) изображения пленки Мо толщиной 3 нм. Размер скана 1×1 мкм. Среднеквадратичная шероховатость, $Sq = 0.34$ нм для СТМ скана и $Sq = 0.1$ нм для АСМ скана.

Эта область имеет форму прямоугольного треугольника, образованного отрезком оси ординат, по которой отложено среднеквадратичное отклонение шума, $\sigma = 0.1 - 0.15$ нм и отрезком прямой $v = 10\sigma(\sigma - 0.1)$. Минимальное пороговое σ , при котором модель КПЖ дает увеличение шероховатости пленок Мо оказывается равным 0.1 нм.

1. M. Kardar, G. Parisi, Y.C. Zhang. Phys. Rev. Lett. 1986, 56, 889.

2. И.В. Воротынецов, А.Э. Рассадин, Л.А. Фомин, И.В. Маликов. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021, 4, 90

3. A.E. Rassadin, T.S. Sazanova, A.V. Stepanov, L.A. Fomin. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018, 443, 012027.

Исследование атомной и электронной структуры функционализированного графена на пластинах β -SiC/Si(001)

А.Н. Чайка¹, Д.В. Поторочин^{2,3,4,5}, О.В. Молодцова^{2,3}, В.Ю. Аристов^{1,2}, D.E. Marchenko⁶, A.S. Ciobanu², D.A. Smirnov⁷, A.A. Makarova⁸, М.К. Рабчинский⁹, Н.В. Улин⁹, B. Walls¹⁰, K. Zhussupbekov¹⁰, I.V. Shvets¹⁰, М.В. Байдакова^{3,9}, П.Н. Брунков^{3,9}, С.Л. Молодцов^{3,4,5}

¹ Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2, 142432, Россия

² Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Notkestrasse 85, D-22607 Hamburg, Germany

³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д. 49, 197101, Россия

⁴ Institute of Experimental Physics, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Straße 23, D-09599 Freiberg, Germany

⁵ European XFEL GmbH, Holzkoppel 4, D-22869 Schenefeld, Germany

⁶ Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Albert-Einstein-Straße 15, D-12489 Berlin, Germany

⁷ Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology, D-01062 Dresden, Germany

⁸ Institute of Chemistry and Biochemistry, Free University of Berlin, Takustraße 3, D-14195 Berlin, Germany

⁹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26, 194021, Россия

¹⁰ CRANN, School of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland

Графен, синтезированный на технологичных полупроводниковых подложках, представляет интерес для фундаментальных исследований и технологических применений. Ультратонкие покрытия графена, модифицированные методами ковалентной или нековалентной химической функционализации [1-3], могут быть использованы для создания гибридных структур с контролируемой величиной запрещенной зоны, сочетающих физические свойства графена и органических соединений. Особый интерес представляют методы однородной модификации слоев графена, доступные *ex-situ*, без использования сверхвысокого вакуума (СВВ). В докладе демонстрируется возможность модификации нескольких атомных слоев графена, выращенных на пластинах β -SiC/Si(001), с использованием молекул красителя Нейтральный красный под воздействием светового излучения. Гибридная феназино-графеновая структура изучена с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (NEXAFS), фотоэмиссионной электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС). Для объяснения полученных экспериментальных результатов выполнены расчеты электронной структуры гибридных систем с использованием теории функционала плотности (ТФП).

Графеновые покрытия толщиной несколько атомных слоев синтезировались в СВВ с использованием высокотемпературного отжига на поверхности тонких пленок кубического карбида кремния (β -SiC), выращенных на стандартных пластинах Si(001) [4-8]. Диазониевую соль феназинового красителя Нейтральный красный синтезировали в соответствии с методикой [9]. Во время функционализации образцы графена помещались в спиртовой раствор диазониевой соли феназинового красителя и освещались белым светом для активации ковалентной связи молекул с графеном. После промывки в этиловом спирте созданные гибридные системы исследовались методами сканирующей зондовой микроскопии и электронной спектроскопии. СТМ- и СТС-эксперименты были выполнены в СВВ при 78 К. ТФП-расчеты проводились с использованием

пакета PWscf из программного обеспечения Quantum ESPRESSO.

Проведенные исследования демонстрируют образование ковалентных связей между атомами верхнего слоя графена на β -SiC/Si(001) и молекулами красителя, которые не разрушаются после отжига в СВВ при температурах около 200°C. Данные СТМ и фотоэмиссионной электронной микроскопии свидетельствуют о равномерном покрытии поверхности графена. В качестве примера на Рис. 1a и 1d показаны типичные СТМ-изображения системы графен/ β -SiC/Si(001) до и после функционализации молекулами феназинового красителя. Как иллюстрируют поперечные сечения (Рис. 1b и 1e), перепад высот примерно одинаков на СТМ-изображениях одинакового размера, измеренных до и после функционализации графена. Как показали СТМ-эксперименты высокого разрешения, молекулы могут формировать на небольших участках поверхности графена локально-упорядоченные структуры. На Рис. 1f показан участок, на котором молекулы красителя, предположительно, ориентированы почти перпендикулярно поверхности графена и формируют прямоугольную решетку с размером элементарной ячейки $4 \times 5 \text{ \AA}$ [10], которая согласуется с решеткой графена, как показано на Рис. 1c.

Исследования феназино-графеновой структуры на пластинах β -SiC/Si(001), выполненные методами NEXAFS и СТМ, показали, что молекулы могут располагаться как параллельно, так и перпендикулярно слоям графена, формируя на участках поверхности различные локально-упорядоченные структуры. Например, молекулы, ориентированные перпендикулярно поверхности, на небольших участках могут формировать упорядоченные структуры с косугольной ячейкой, отличные от структуры, показанной на Рис. 1f.

РФЭС-спектры основного уровня C 1s после функционализации графена демонстрируют заметное уширение в области больших энергий связи, что можно объяснить вкладом электронных состояний молекул и частичным изменением электронной структуры атомов верхнего графенового слоя из-за взаимодействия с молекулами феназинового красителя.

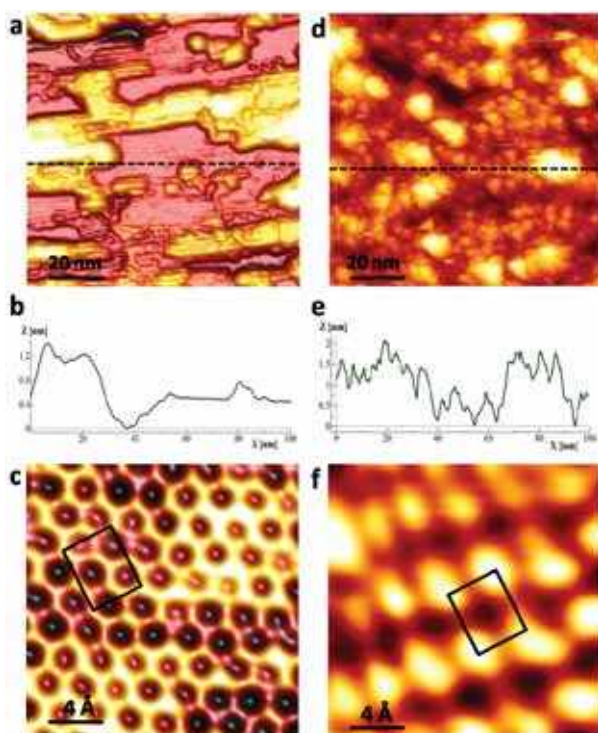


Рис. 1. СТМ-изображения систем графен/SiC(001) (a,c) и феназиновый краситель/графен/SiC(001) (d,f). Поперечные сечения СТМ-изображений (b,e) вдоль штриховых линий, показанных на (a) и (d), соответственно. Элементарная ячейка верхнего слоя молекул одной из локально-упорядоченных структур выделена сплошной линией на (c) и (f) [10].

Результаты СТС-исследований и ТФП-расчетов плотности электронных состояний в гибридных структурах с различным расположением молекул на поверхности графена показывают, что плотность занятых состояний вблизи уровня Ферми, в основном, определяется электронной структурой графена. В свою очередь, плотность незаполненных состояний определяется электронной структурой молекул и графена. СТС-эксперименты и ТФП-расчеты демонстрируют образование гибридных структур с большой запрещенной зоной в результате модификации графена молекулами красителя Нейтральный красный. Величина щели в экспериментах и расчетах существенно изменялась при изменении ориентации молекул относительно подложки. Как показали СТС-эксперименты, на некоторых участках поверхности величина запрещенной зоны превышала 2 эВ в случае расположения молекул параллельно слоям графена. Результаты ТФП-расчетов показали, что существенное изменение электронной структуры молекул феназинового красителя и увеличение запрещенной зоны могут быть связаны с небольшой деформацией молекул, обусловленной их взаимодействием с верхним слоем графенового покрытия на пластинах β -SiC/Si(001).

Исследования композитной структуры методами фотоэмиссионной электронной микроскопии показали ее однородность на участках поверхности микрометрового масштаба, существенно превышающих размеры молекул красителя и доменов графена, а

также небольшое (~ 0.3 эВ) увеличение работы выхода после модификации слоев графена молекулами феназинового красителя.

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН при поддержке РФФИ (грант № 20-02-00489) и программы Erasmus+.

1. R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Laegsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T.G. Pedersen, P. Hofmann, L. Hornekaer. *Nat. Mater.*, 2010, 9, 315-319.

2. D. Haberer, D. V. Vyalikh, S. Taioli, B. Dora, M. Farjam, J. Fink, D. Marchenko, T. Pichler, K. Ziegler, S. Simonucci, M.S. Dresselhaus, M. Knupfer, B. Büchner, A. Grüneis. *Nano Lett.*, 2010, 10, 3360-3366.

3. M. Garnica, D. Stradi, S. Barja, F. Calleja, C. Diaz, M. Alcamí, N. Martín, A.L. Vázquez de Parga, F. Martín, and R. Miranda. *Nat. Phys.*, 2013, 9, 368-374.

4. V.Yu. Aristov, G. Urbanik, K. Kummer, D.V. Vyalikh, O.V. Molodtsova, A.B. Preobrajenski, C. Hess, B. Büchner, I. Vobornik, J. Fujii, G. Panaccione, Yu.A. Ossipyan, and M. Knupfer. *Nano Lett.*, 2010, 10, 992-995.

5. A.N. Chaika, O.V. Molodtsova, A.A. Zakharov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, I.V. Shvets, V.Y. Aristov. *Nano Res.*, 2013 6, 562-570.

6. A.N. Chaika, O.V. Molodtsova, A.A. Zakharov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, S.V. Babenkov, M. Portail, M. Zielinski, B.E. Murphy, S.A. Krasnikov, O. Lübben, I.V. Shvets, V.Y. Aristov. *Nanotechnology*, 2014, 25, 135605.

7. A. N. Chaika, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova. *Prog. Mater. Sci.*, 2017, 89, 1-30.

8. V.Yu. Aristov, A.N. Chaika, O.V. Molodtsova, S.V. Babenkov, A. Locatelli, T.O. Menteş, A. Sala, D. Potorochin, D. Marchenko, B. Murphy, B. Walls, K. Zhussupbekov, and I.V. Shvets. *ACS Nano*, 2019, 13, 526-535.

9. D.P. Martin, A. Tariq, B.D.O. Richards, G. Jose, S.A. Krasnikov, A. Kulak, and N.N. Sergeeva. *Chem. Commun.*, 2017, 53, 10715.

10. N.N. Sergeeva, A.N. Chaika, B. Walls, B.E. Murphy, K. Walshe, D.P. Martin, B.D.O. Richards, G. Jose, K. Fleischer, V.Yu. Aristov, O.V. Molodtsova, I.V. Shvets, S.A. Krasnikov. *Nanotechnology*, 2018, 29, 275705.

Формирование нанокристаллов серебра на поверхности Si(557)

А.Н. Чайка¹, С.И. Божко¹, А.М. Ионов¹, И. Свекло², Е.Ю. Постнова¹, В.Н. Семенов¹, А. Bisht³, E.Rabkin³

¹ Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2, 142432, Россия

² Faculty of Physics, University of Białystok, K. Ciołkowskiego 1L, PL-15-245 Białystok, Poland

³ Department of Materials Science and Engineering, Technion – Israel Institute of Technology, 3200003 Haifa, Israel

Тонкие пленки серебра на поверхностях кремния представляют интерес в связи с возможными применениями в приборах нанoeлектроники [1] и оптоэлектроники [2]. Атомные слои серебра на кремнии могут быть использованы для синтеза мультислойных покрытий силицена на реконструированной поверхности Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag [2].

Исследования процессов разрушения ультратонких (до 10 монослоев) пленок серебра на Si(111) [3,4] показали переход от червеобразных островков [3] и сплошной пленки [4] к ориентированным вдоль направления [111] наночастицам серебра при температурах около 350°C. Формирование атомной реконструкции Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag при таких температурах приводило к увеличению поверхностной диффузии атомов серебра и росту наночастиц серебра высотой около 100 нм и шириной несколько сотен нанометров. Кроме того, было показано, что скорость разрушения пленки серебра увеличивается с увеличением ширины террас Si(111).

В докладе представлены результаты исследований структуры тонкой (10 монослоев) пленки серебра после напыления на регулярную ступенчатую

поверхность Si(557) и отжига (300–400°C) *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ), выполненные с использованием электронной и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

Как показано в работах [5–9], поверхность Si(557) может быть использована для формирования регулярных систем ступеней высотой в одно или три межплоскостных расстояния. В частности, аккуратная подготовка поверхности Si(557) в СВВ позволяет получить регулярные системы тройных ступеней без сбоев периодичности на площадях с латеральными размерами, превышающими 100 нм [7–9]. Такие регулярные системы чередующихся террас и "тройных" ступеней могут рассматриваться как перспективные матрицы-шаблоны для роста анизотропных металлических наноструктур, в которых один из размеров может определяться шириной террас или ступеней. Кроме того, наноструктуры, формирующиеся на соседних террасах, отделены друг от друга высокой (~1 нм) "тройной" ступенью. Например, анизотропные nanoостровки, вытянутые вдоль ребер ступеней могут быть выращены на террасах при напылении одного, двух и трех монослоев серебра на Si(557) при комнатной температуре [6].

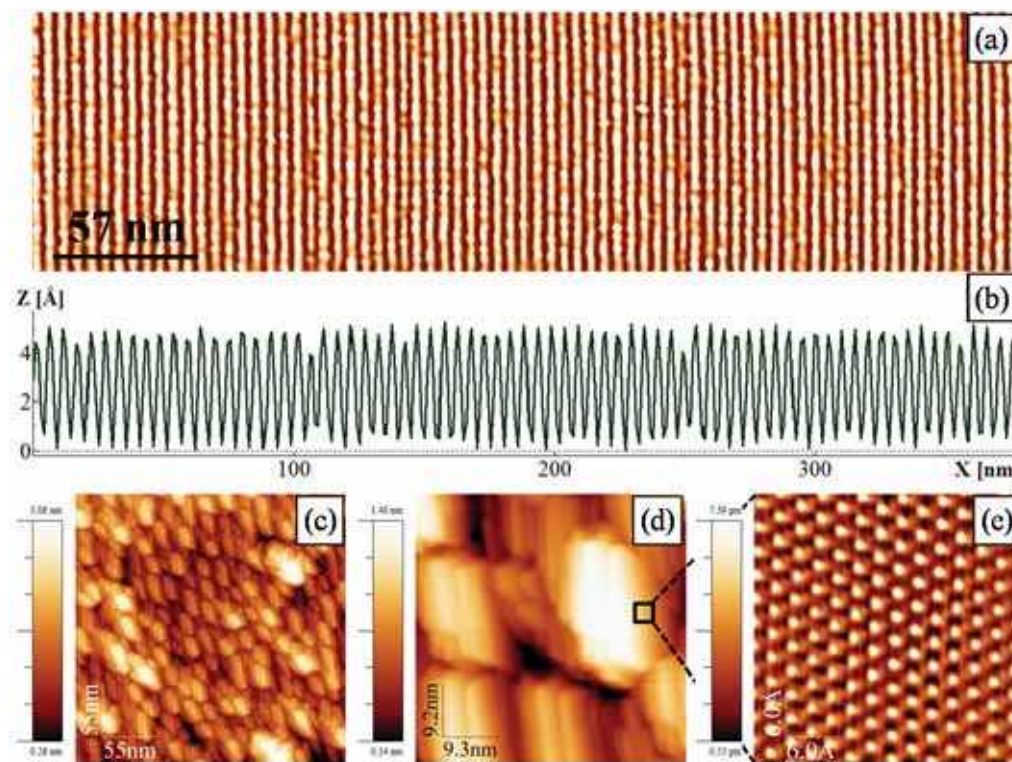


Рис. 1. (а) СТМ-изображение регулярной ступенчатой поверхности Si(557), приготовленной в СВВ с использованием специальной процедуры отжига, позволяющей избежать уширения террас. (б) Поперечное сечение изображения, демонстрирующее периодичную на атомном уровне систему террас и ступеней на участках поверхности с латеральными размерами несколько сотен нанометров. (с-е) СТМ-изображения системы 10 ML Ag/Si(557), демонстрирующие структуру слоев серебра на кремнии с решеткой типа (1×1) (е) [10].

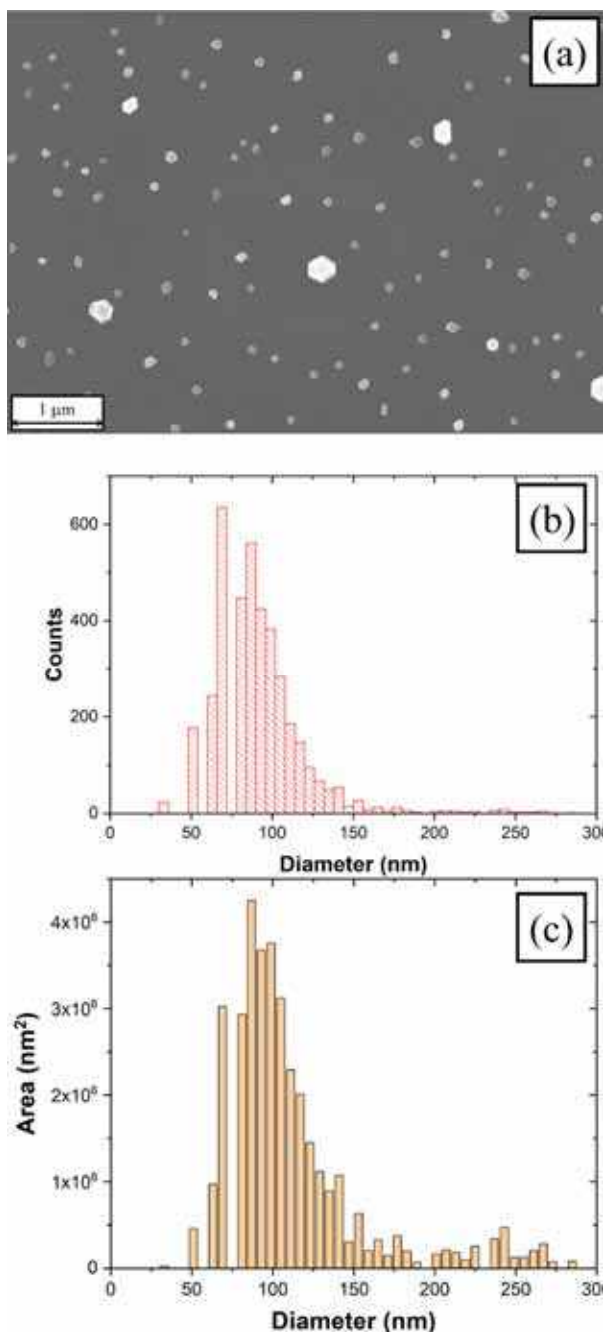


Рис. 2. Данные сканирующей электронной микроскопии, демонстрирующие формирование нанокристаллов серебра двух предпочтительных размеров на поверхности Si(557) после отжига системы 10 ML Ag/Si(557) в СВВ. (а) Изображение поверхности Ag/Si(557) после разрушения сплошной пленки, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. (б и в) Гистограммы распределения количества частиц серебра (б) и занимаемой ими площади (в) по размерам [10].

Атомно-чистая поверхность Si(557) с регулярной системой "тройных" ступеней (Рис. 1а и 1б) готовилась *in situ* в СВВ с использованием специальной процедуры термообработки [6]. Согласно данным СТМ размеры участков поверхности без сбоев периодичности ступеней атомного масштаба, превышали $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

СТМ-исследования показали, что напыление атомов серебра на ступенчатую поверхность кремния Si(557) при комнатной температуре приводит к

формированию сплошного покрытия серебра (Рис. 1с) на регулярной системе "тройных" ступеней, предварительно подготовленной на вицинальной поверхности. При этом, слои серебра с атомной структурой типа (1×1) растут параллельно террасам Si(111) подложки (Рис. 1д и 1е). Согласно данным СТМ и дифракции медленных электронов, отжиг тонкой пленки серебра на Si(557) в диапазоне температур (300-400°C) приводит к уширению террас Si(111) и формированию на них структуры типа $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, на которой растут наноразмерные кристаллы серебра. Установлено, что отжиг системы 10 ML Ag/Si(557) в СВВ приводит к агломерации пленки и образованию ограниченных монокристаллических наночастиц серебра с бимодальным распределением по размерам. Согласно данным СТМ и электронной микроскопии (Рис. 2), большая часть нанокристаллов серебра имеет латеральные размеры в диапазоне 50-150 нм (Рис. 2б и 2с). Однако, на поверхности есть небольшая доля кристаллов с размерами, превышающими 200 нм. Чтобы проиллюстрировать наличие второго максимума в распределении нанокристаллов серебра по размерам, гистограмма на Рис. 2с демонстрирует зависимость занимаемой нанокристаллами площади от их размеров. СТМ-эксперименты, выполненные *in situ* после отжига системы Ag/Si(557), показали, что некоторые частицы большего размера содержат винтовые дислокации, создающие ступеньку на верхней грани частицы. Предположительно, бимодальность в распределении по размерам связана со способностью нанокристаллов серебра, содержащих дислокации, расти в соответствии с механизмом созревания Оствальда. Наночастицы серебра без дислокаций, как правило, растут медленнее и имеют характерные размеры около 100 нм.

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН при поддержке РФФИ (грант № 20-02-00489)

1. P. De Padova, H. Feng, J. Zhuang, Z. Li, A. Generosi, B. Paci, C. Ottaviani, C. Quaresimo, B. Olivieri, M. Krawiec, Y. Du. J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 27182-27190.
2. B.-H. Li, C.E. Sanders, J. McIlhargy, F. Cheng, C. Gu, G. Zhang, K. Wu, J. Kim, S.H. Mousavi, A.B. Khanikaev, Y.-J. Lu, S. Gwo, G. Shvets, C.-K. Shih, X. Qiu. Nano Lett., 2012, 12, 6187-6191.
3. K. Thürmer, E.D. Williams, J.E. Reutt-Robey. Phys. Rev. B, 2003, 68, 155423.
4. C.E. Sanders, C. Zhang, G.L. Kellogg, C.-K. Shih. Surf. Sci., 2014, 639, 168-173.
5. A.N. Chaika, D.A. Fokin, S.I. Bozhko, A.M. Ionov, F. Debontridder, V. Dubost, T. Cren, D. Rodichev. J. Appl. Phys., 2009, 105, 034304.
6. S.I. Bozhko, A.M. Ionov, A.N. Chaika. Semiconductors, 2015, 49, 753-759.
7. A. Kirakosian, R. Bennewitz, J. N. Crain, Th. Fauster, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. J. Himpsel. Appl. Phys. Lett., 2001, 79, 1608-1610.
8. S. A. Teys, K. N. Romanyuk, R. A. Zhachuk, and B. Z. Olshanetsky. Surf. Sci., 2006, 600 4878-4882.
9. G. Prévot, F. Leroy, B. Crosset, Y. Garreau, A. Coati, P. Müller. Surf. Sci., 2012, 606, 209-216.
10. A.N. Chaika, S.I. Bozhko, A.M. Ionov, I. Sveklo, E. Yu. Postnova, V.N. Semenov, A. Bisht, E. Rabkin. Scripta Materialia, 2021, 194, 113655.

Исследование липосом с тенектеплазой методом АСМ

Д.А. Некрашевич¹, Е.И.Дубатовка¹, Е.Н.Щербакова²

¹ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»,
220141, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ф.Скорины, 36

²Белорусский национальный технический университет
220013, г. Минск, Республика Беларусь, пр-т Независимости, 65

Липосомы представляют собой сферические многослойные организованные системы (везикулы), состоящие из concentрических липидных бислоев, толщина которых определяется прежде всего длиной углеводородных цепей и обычно варьирует в пределах 4-7 нм. Благодаря своему строению, липосомы могут быть использованы в качестве контейнеров для биологически активных веществ, выполняя несколько функций: пролонгированный эффект препарата, защита включенного вещества от инактивации, уменьшение побочных эффектов [1-3].

В качестве объекта исследования были выбраны липосомы, содержащие тромболитический препарат тенектеплаза, обладающий фибрин-специфичностью и применяющийся в клинике при лечении острого инфаркта миокарда.

Липосомы формировали методом гидратации липидной пленки [3]. Смесь соевого фосфатидилхолина (Sigma) и холестерина (AcrosOrganics) в хлороформе в массовых соотношениях 4:1 упаривали на водяной бане (37 °C), используя роторный испаритель ИР-1М (РФ) до образования тонкой пленки липидов на стенках колбы, которую затем гидратировали на ультразвуковой ванне BANDELIN Sonorex (Германия) с частотой 35 кГц. Полученную дисперсию высушивали в лиофильной сушке FreeZone (Labcongo, США). После этого добавляли тенектеплазу (ТНК), перемешивали, проводили 5 циклов замораживания-оттаивания (от -20 °C до +37 °C) и лиофилизировали.

Модифицированные полисахаридом (карбоксиметилдекстран КМД) липосомы готовили непосредственно перед использованием: к лиофилизированному порошку липосом с тенектеплазой Л(ТНК) добавляли воду, перемешивали без встряхивания, после чего прибавляли раствор КМД. Для электростатического связывания полисахарида с поверхностью липосом их перемешивали в течение 10-30 минут. Конечная концентрация липосом составила 1 мг/мл (по липидам), полисахарида – 0,75 мг/мл.

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) широко используется для изучения морфологии поверхности и установления размеров частиц. Однако данный метод имеет ряд ограничений при изучении липосом. В первую очередь это связано с тем, что образцы для проведения анализа необходимо зафиксировать на твердой подложке. Липосомы при контакте с поверхностью деформируются, взаимодействуют друг с другом и в результате разворачиваются и зафиксировать их в неизменном виде сложно.

Подготовку липосом для АСМ исследования производили следующим образом: кремниевые пластины прямоугольной формы площадью ~ 2 см² предварительно гидрофилизировали при 40°C в течение 30 мин в смеси H₂SO₄:H₂O₂ в соотношении 7:3

по объему. Высушенные образцы липосом с тенектеплазой Л(ТНК) ресуспендировали в воде, полученную дисперсию наносили на кремниевые подложки, выдерживали 30 минут для адсорбции, промывали и высушивали.

Морфологию поверхности, на которую адсорбировались липосомы, исследовали методом атомно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа (NanoScope MultiMode, Veeco, США). Условия сканирования: контактный режим, кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0,06, 0,12 и 0,32 Н/м, скорость сканирования – 3-5 Гц, опорное значение силы взаимодействия – 1-3 нН, плотность информации составляла 512×512 точек. АСМ изображения обрабатывали при помощи программного обеспечения «Nanoscope 5.31r1».

Цель работы - с помощью АСМ изучить морфологию и размеры липосом с тенектеплазой, в том числе модифицированных карбоксиметилдекстраном.

Результаты и обсуждение.

При адсорбции дисперсии липосом на твердой подложке происходит реорганизация липидов и включенного вещества (тенектеплазы), слияние липосом и их растекание по планарной поверхности с образованием «островков» (рисунк 1).

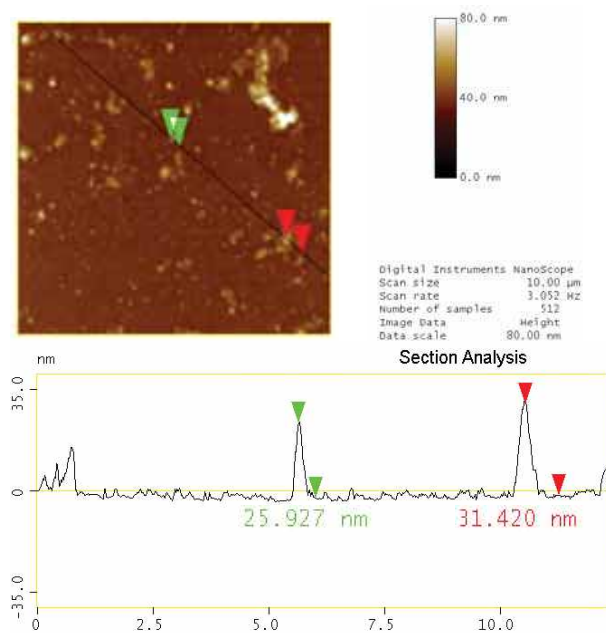


Рис. 1. АСМ-изображение и анализ профиля изображения немодифицированных липосом с тенектеплазой

Везикулам с включенной в их состав тенектеплазой, по-видимому, соответствуют крупные образования (агрегаты), состоящие из частиц с размерами

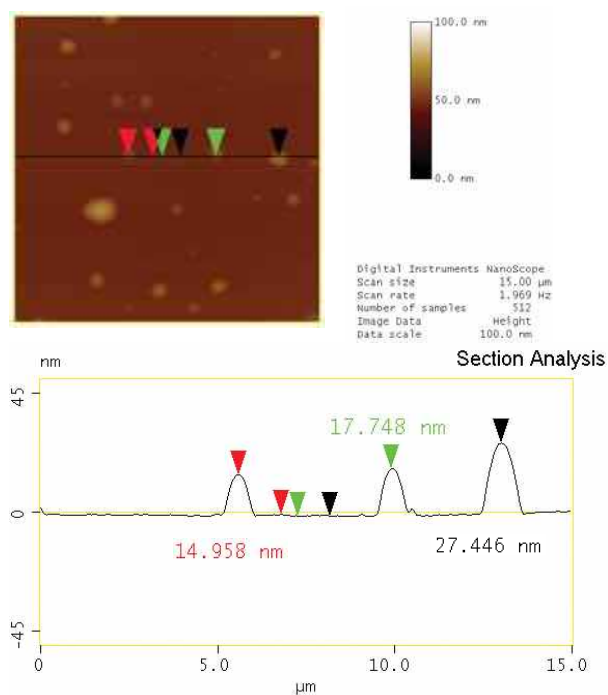


Рис. 2. АСМ-изображение и анализ профиля изображения липосом с тенекеплазой, модифицированных карбоксиметилдекстраном по высоте 13 – 45 нм и диаметром 0,2 – 1,0 мкм. Пустые липосомы, а также невключенная ТНК образуют на кремниевой подложке сплошной слой высо-

той до 5 нм, что соответствует толщине бислоя липидов.

После модификации карбоксиметилдекстраном липосомы с тенекеплазой имеют округлую форму, их размеры увеличились до 15 - 50 нм по высоте и 0,5 - 2,0 мкм в диаметре (рисунок 2).

Липосомы с тенекеплазой склонны к агрегации и слиянию как в дисперсии, так и на планарной поверхности, в то время как их модификация полисахаридом приводит к дезагрегации и укрупнению везикул за счет образования отрицательно заряженной оболочки на их поверхности, способствующей расталкиванию частиц.

Вывод. С помощью атомно-силовой микроскопии были изучены липосомы с тенекеплазой и показано, что их модификация карбоксиметилдекстраном приводит к уменьшению агрегации везикул и увеличению их диаметра.

Список использованных источников:

1. Ю.С. Тараховский. Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ (2011), 280.
2. C.F. Greineder et al. Blood, 2013, 122, 9, 1565-1575.
3. K.I.Dubatouka, V.E.Agabekov, I.L.Lutsik, V. N. Yatsevich, I.E.Adzerikho. Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, 2016. 60, 6, 54–58.

Исследование композиций гидроксиапатита хитозана атомно-силовой микроскопией

С.М.Югай, Н.Ш.Ашуров, С.Ш.Шахобутдинов, А.А.Атаханов, С.Ш.Рашидова.

Институт химии и физики полимеров АН РУз, 100128, г. Ташкент, ул. А.Кадирий, дом 7 «б», факс: +99871-241-21-60, e-mail: syugai1945@gmail.com

В настоящее время существует острая потребность в искусственных материалах, адаптированных к живой ткани, для использования в медицине в качестве имплантатов и биостимуляторов. В категорию таких материалов входят хитозан (ХЗ) и гидроксиапатит (ГА). Гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) является основной составляющей неорганической фазы костной ткани человека и представляет собой идеальный, легко усвояемый препарат кальция, фосфора и витамина D. Синтетический ГА по физико-химическому строению является полноценным аналогом неорганической части костной ткани человека, обладает высокой степенью чистоты и максимальной биосовместимостью с нашим организмом [1-2].

Проведены физико-химические и структурные исследования композитов гидроксиапатита хитозана. Соотношение ХЗ и ионов кальция ($\text{ХЗ}:\text{Ca}^{2+}$) варьировалось в интервале 20:80; 50:50 и 80:20.

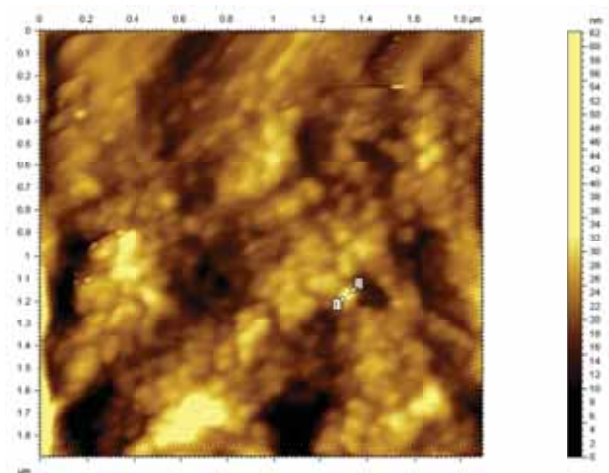


Рис.1. АСМ снимки $\text{ХЗ}:\text{Ca}^{2+}/20:80$

Морфология полученных образцов гидроксиапатита хитозана изучена атомно-силовой микроскопией. Полученные результаты показывают, (рис.1), что при соотношении $\text{ХЗ}:\text{Ca}^{2+}=20:80$ в системе образуются сферические наночастицы в интервале размеров 25-60 нм. Средний размер составляет 40 нм, что составляет 27 % от общего содержания НЧ.

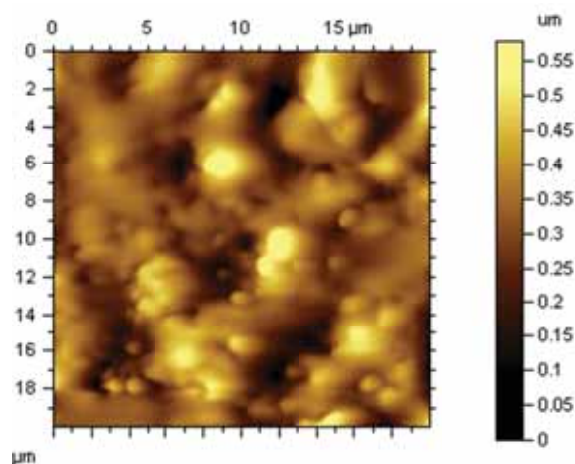


Рис. 2 .АСМ снимки. $\text{ХЗ}:\text{Ca}^{2+}/80:20$

Полученные результаты показывают, что при соотношении $\text{ХЗ}:\text{Ca}^{2+}=80:20$ (рис.2) в системе образуются, как сферические, так и несферические наночастицы в интервале размеров 60-500 нм. Средний размер составляет 260 нм, что составляет 16 % от общего содержания НЧ. Результаты АСМ-снимков свидетельствуют, что наблюдается большой разброс наночастиц, как по размеру, так и распределению по полимерной матрице. По шероховатости поверхности (пленки) можно рассуждать, что в выбранных условиях синтеза формировались полидисперсные НЧ, которые неравномерно распределены по всей поверхности полимерной матрицы.

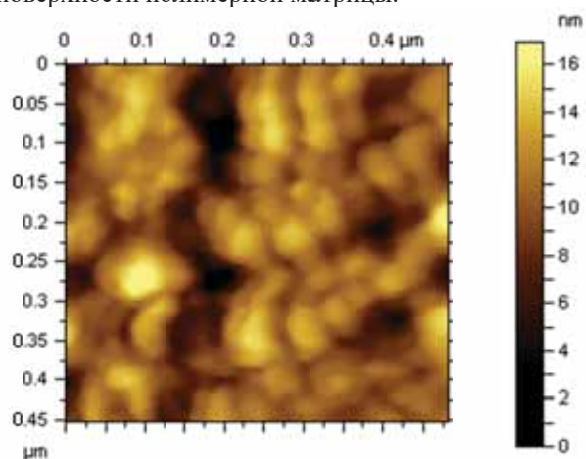


Рис. 3.АСМ снимки $\text{ХЗ}:\text{Ca}^{2+}/50:50$

Результаты АСМ исследований (рис.3) показывают, что при соотношении $\text{ХЗ}:\text{Ca}^{2+}=50:50$ в сравнении $\text{ХЗ}:\text{Ca}^{2+}=20:100$. Средний размер НЧ 50 нм, который составляет 16% от общего количества частиц.

По шероховатости пленок видно, что частицы равномерно распределены по всей поверхности.

Структура композитов была изучена ИК-Фурье спектроскопией. В ИК-спектре ХЗ наблюдается широкая полоса в области $3368\text{--}3289\text{ см}^{-1}$ волновых чисел, которая относится к валентным колебаниям –ОН и –NH₂-групп, а также при $2921\text{--}2877\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания –CH₂ групп.

В области $1653\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ наблюдаются деформационные колебания NH₂-групп, а в области $1423\text{--}1321\text{ см}^{-1}$ –ОН, –СН-групп, при $1150\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания эфирных связей –С–О–С-. Структура полос в областях $1700\text{--}920\text{ см}^{-1}$ для образцов ХЗ и ХЗ–Ca²⁺ существенно различается.

Было установлено, что существует два типа замещения карбонатами и, следовательно, два типа карбонатапатита: А-типа, когда карбонатная группа замещает гидроксильную группу, и карбонатапатит В-типа, когда карбонатная группа замещает фосфатную группу. [3–4].

Следует отметить, что ИК-спектры всех полученных образцов ХЗ–Са идентичны и характеризуются полосами поглощения при $1150\text{--}920$ и $561\text{--}602\text{ см}^{-1}$, относящимися к антисимметричным валентным и деформационным колебаниям связей Р–О в фосфатной группе (PO_4^{3-}). Следует отметить, что в ИК-спектре образца ХЗ–Ca²⁺/80:20 появляется очень интенсивная полоса поглощения карбоната А-типа при 1425 см^{-1} и карбоната В-типа при 879 см^{-1} . В спектрах образцов с разными соотношениями ХЗ/Ca²⁺ полосы поглощения ОН[–] (ХЗ) и PO_4^{3-} ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ групп перекрываются при 1027 и 1120 см^{-1} , что приводит к увеличению их интенсивности 2,7–4,5 раза.

В отличие от спектра ХЗ–Ca²⁺/80:20 в ИК-спектре композита ХЗ–Ca²⁺/50:50 появляется ярко выраженная полоса поглощения карбоната В-типа.

В спектре композита ХЗ–Ca²⁺/20:80 полосы поглощения, характерные для ХЗ появляются с низкой интенсивностью, вероятно, связано с низким количеством ХЗ в композите. Тем не менее, образуется интенсивная полоса поглощения карбоната А-типа, а также малоинтенсивная полоса поглощения карбоната В-типа.

Также отметим, что в спектрах образцов ХЗ/Ca=50:50 и ХЗ/Ca=20:80 характерные полосы функциональных групп хитина и ХЗ проявляются в виде размытого небольшого плеча. Вероятно, это связано с повышением содержания фосфатных ионов.

Известно, что ХЗ и его производные обладают способностью образовывать хелатные соединения с ионами металлов. Образованию хелатного соединения и связи между Ca²⁺ и хитозаном может способствовать депротонирование аминогрупп хитозана. Однако учитывая низкую склонность ионов Ca²⁺ комплексообразованию с хитозаном, можно предполагать, что в выбранных условиях синтеза получены именно композиционные материалы ХЗ – фосфат кальция.

Проведены сравнительные рентгеноструктурные анализы ХЗ и его композиций с ионами кальция. Характерные пики ХЗ появляются при $2\theta \approx 10$ и 20° .

Согласно [5] при $2\theta \approx 25, 27, 28, 31.5, 32, 33, 39$ и 44° обнаружены интенсивные пики кристаллов апатита (Рис. 1.).

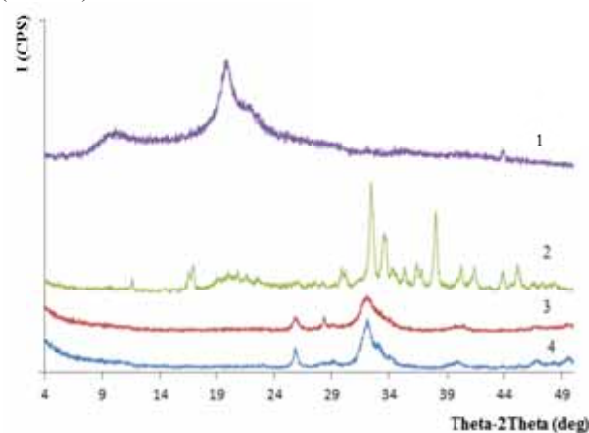


Рис. 4. Кривые рентгеноструктурных характеристик образцов ХЗ:Ca²⁺ с разным соотношением компонентов, масс. ХЗ*Bombyxmori* (1), ХЗ:Ca²⁺/80:20 (2), 50:50 (3) and 20:80 (4)

Следует отметить, что при получении гидроксиапатита ХЗ наблюдается практически полное исчезновение и появление характерных пиков апатита $2\theta \approx 26, 30, 32, 33, 39$ и 45° . Также повышение содержания апатита в композитах в ряду 20:50:80 моль, приводит к появлению новых пиков в области $30\text{--}50^\circ$, где при $2\theta \approx 31.5\text{--}34$ и 37° возрастает интенсивность соответствующих пиков. (рис.4).

Так же с повышением количества апатита в полимере (20→80 моль) растворимость композитов уменьшается. Возможно, это связано с введением апатита кальция в макромолекулу ХЗ, что протекает с увеличением степени кристалличности композитов [6].

Из экспериментальных данных видно, что в образце ХЗ:Ca²⁺=20:80 наночастицы имеют минимальный размер и более равномерное распределение, которое является важным фактором при совместности ионов кальция с живым организмом. По шероховатости также можно оценить активность гидроксиапатита хитозана (ХЗ:Ca²⁺=20:80), так как образец имеет наиболее максимальную площадь поверхности, что непосредственно связано с биологической активностью наночастиц.

Список литературы

1. Danilchenko S.N., Kalinkevich O.V., Pogorelov M.V., Sklyar A.M., Kalinichenko T.G., Kalinkevich A.N., Starikov V.V., and etc. Experimental substantiation of the use of composite materials based on chitosan and calcium phosphates for the replacement of bone defects. Orthopedi X3, traumatology and prosthetic X3. 2009. Vol.1. pp. 66–72.
2. Martino A., Sittinger M., Risbud M.V. Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering. Biomaterials 2005. 26:pp. 5983–5990.
3. Landi E., Tampieri F., et al. Influence of synthesis and sintering parameters of the characteristics

of carbonate apatite//Biomaterials. – 2004.-№25- P. 1763-1770

4. Bigi A., Cojazzi G., Panzavolta S., Chemical and Structural Characterization of the Mineral Phase from Cortical and Trabecular Bone// Journal of Inorganic Biochemistry .-1997.- № 68-P 45-51

5. Luciano P., Magdalena K. Properties and structure of microcrystalline chitosan and Hydroxyapatite composites. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2014. 5:pp.128-138.

6. Tager A.A. Physicochemistry of polymers. (4-е изд.). / Под ред. Askadsky A.A.M:Nauchniymir. 2007. pp.576.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории «Синтеза перспективных полимеров» Института химии и физики полимеров за предоставленные образцы для исследования.

Секция 4.
Электронно-лучевая и ионная литографии

Ионная литография кремниевых Фурье-метаповерхностей для оптического диапазона

В.В. Артемов, Е. В. Шмидт, М.В. Горкунов

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника РАН»
119333 Москва, Ленинский проспект, 59

Диэлектрические метаповерхности способны осуществлять самые разнообразные оптические функции, однако их практическая реализация требует точного изготовления наноразмерных структур в соответствии с теоретическим дизайном [1]. В частности, диэлектрические Фурье-метаповерхности [2], представляющие собой тонкие пленки прозрачных высокоиндексных материалов с заданным рельефом поверхности с периодичностью в сотни нанометров, способны аномально преломлять видимый свет на экстремально большие углы [3].

Широко распространенная литография сфокусированным ионным пучком по своим возможностям идеально подходит для создания Фурье-метаповерхностей на кремнии [1]. Однако пучок ионов, в нашем случае – галлия, создает под обработанной поверхностью нарушенный слой, практически полностью блокирующий пропускание света. В работе [4] было показано, как решить эту проблему путем термического отжига, который сопровождается серьезными неконтролируемыми изменениями рельефа поверхности. Естественной альтернативой является обработка поверхности плазмой аргона, которая давно успешно применяется для контролируемой очистки различных поверхностей, в том числе, и полупроводников [5].

С помощью растрового микроскопа с ионной пушкой Scios по подготовленным шаблонам на поверхности структуры типа кремний на сапфире были изготовлены Фурье-метаповерхности (рис. 1). Был получен «синусоидальный» профиль. Для восстановления ее оптических свойств был использован пучок аргона с ускоряющим напряжением 1 кВ и углом падения 10 градусов и вращением вокруг своей оси. В течение 10 минут нарушенный слой в значительной степени удаляется по данным просвечивающей электронной микроскопии.

В данной работе нами показана возможность изготовления по заданным цифровым шаблонам оптических Фурье-метаповерхностей на платформе кремний на сапфире и исследована эффективность восстановления их функциональных свойств очисткой в аргоновой плазме.

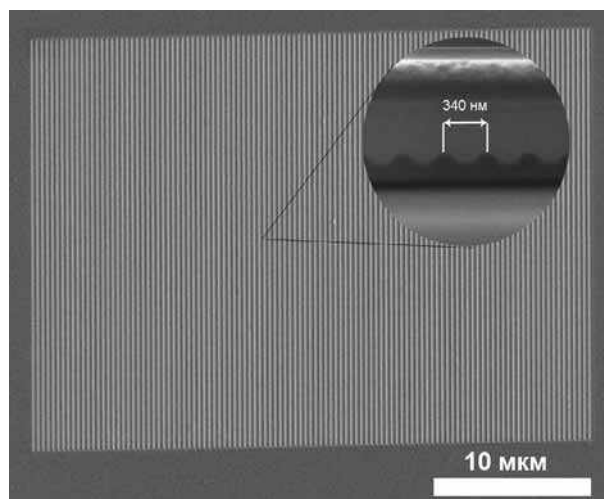


Рис. 1. РЭМ-изображение Фурье-метаповерхности, полученной с помощью ионной литографии и поперечное сечение, на котором виден ее реальный профиль.

1. Bi, K., Wang, Q., Xu, J., Chen, L., Lan, C., Lei, M., All-Dielectric Metamaterial Fabrication Techniques. *Adv. Optical Mater.* 2021, 9, 2001474. <https://doi.org/10.1002/adom.202001474>
2. Lassaline, N., Brechbühler, R., Vonk, S.J.W. et al. Optical Fourier surfaces. *Nature* 582, 506–510 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2390-x>
3. Antonov, A.A. and Gorkunov, M.V. Corrugated silicon metasurface optimized within the Rayleigh hypothesis for anomalous refraction at large angles, *J. Opt. Soc. Am. B* 36, 2118–2125 (2019) <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.002118>
4. Gorkunov, M.V., Rogov, O.Y., Kondratov, A.V. et al. Chiral visible light metasurface patterned in monocrystalline silicon by focused ion beam. *Sci Rep* 8, 11623 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29977-4>
5. Naoko I. Kato. Reducing focused ion beam damage to transmission electron microscopy samples. *Journal of Electron Microscopy* 53(5): 451–458 (2004) <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfh080>

Микроструктуры на основе регулярных трековых мембран и их нелинейно-оптическая диагностика

В.Е. Асадчиков¹, С.А. Бедин¹, А.Б. Васильев¹, В.М. Гордиенко^{4,1}, И.Г. Дьячкова¹, Н.В. Минаев¹,
В.П. Назьмов^{2,3}, А.В. Андреев⁴, А.А. Коновко⁴, Ф.В. Потёмкин⁴, Е.А. Мигаль⁴

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Работа посвящена проблеме создания новых микро- и наноструктурированных функциональных материалов. К настоящему времени были разработаны методы получения пористых полимерных микроструктур, на основе которых создавались темплетные металлические структуры [1]. В данной работе регулярные мембраны получались с использованием облучения полимерной пленки на синхротронной станции «Глубокая рентгеновская литография», установленной на канале источника СИ ВЭПП-3, через маску и последующего химического травления зон деструкции. Создавались пленки с регулярными зонами облучения, направленными перпендикулярно поверхности через маску в виде титановой мембраны толщиной 2 мкм [2]. Расстояние между центрами периодически расположенных отверстий в маске составляло 2,9 мкм, а диаметр самих отверстий – 1 мкм.

Проявление скрытых пор проводилось путём травления пленки в 10% - водном растворе NaOH при температуре 60 °С в течение 30 мин, после чего она промывалась в дистиллированной воде. Выбранные условия обработки пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) обеспечивают формирование регулярной системы цилиндрических каналов в пленке со следующими характерными масштабами: расстояние между центрами каналов составляет порядка 3 мкм, диаметр каналов – порядка 1 мкм; наибольшая длина каналов – 10 мкм (соответствует толщине пленки). Возможно, однако, создание каналов длиной менее 10 мкм и имеющих коническую форму, что и было использовано в данной работе.

Регулярные медные структуры получались с использованием осаждения в растворе медьсодержащего электролита следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л; H_2SO_4 – 30 г/л. Перед осаждением метал-

ла в поры на поверхности пленки формировали тонкое (толщиной порядка 50 нм) проводящее покрытие методом термического напыления в вакууме из серебра. Напыление этого металла обеспечивает стойкое к окислению покрытие, что позволяет получить хорошее сцепление осаждаемой меди с основой [3].

В настоящей работе рассматриваются периодические в двух измерениях металлические острийные структуры, состоящие из двух различных металлов, один из которых (серебро) покрывает тонкой пленкой острийную структуры из другого металла (медь). Высота профиля исследуемого образца составляла в среднем 0.97 мкм (см. Рис. 1, а).

Модификация поверхности и создание функциональных материалов под воздействием интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов является предметом активных исследований [4, 5]. Значительный интерес представляют морфологические преобразования поверхности микроструктурированной металлической мишени под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов и нелинейно-оптические явления, сопровождающие эти преобразования.

В ходе эксперимента по модификации микроструктурированной мишени из меди и серебра использовалось излучение лазера Cr:Forsterite (центральная длина волны 1240 нм, длительность импульса 140 фс, энергия в импульсе 800 мкДж). Излучение фокусировалось на поверхностной структуре линзой с фокусным расстоянием 300 мм, диаметр сфокусированного пучка составлял 120 мкм, интенсивность на мишени составляла $5 \times 10^{13} \text{ Вт/см}^2$. Для сбора сигнала оптических гармоник использовалась сферическая линза с числовой апертурой $\text{NA} = 0.78$ и фокусным расстоянием

8 мм. Каждый участок мишени облучался двумя последовательными импульсами.

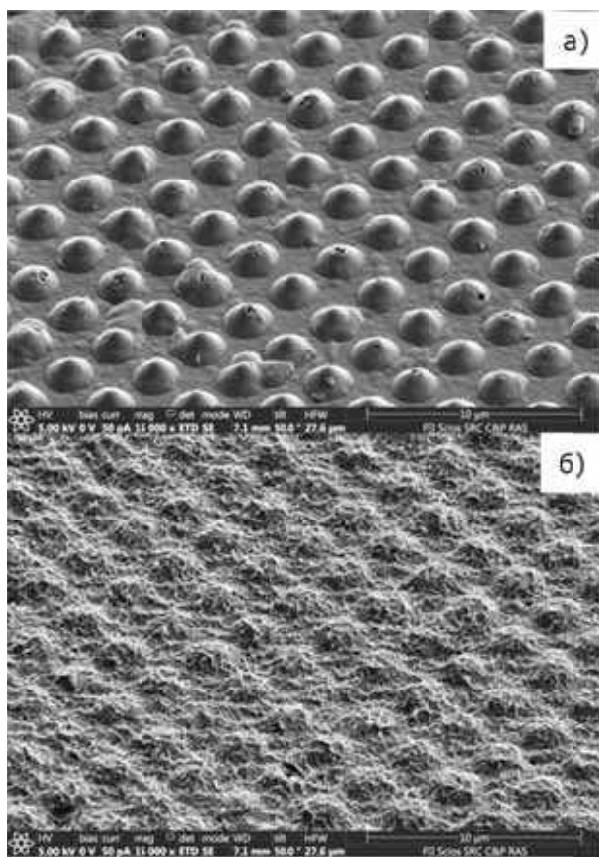


Рис. 1. РЭМ-изображение синтезированной поверхностной структуры: а) до облучения, б) после облучения двумя последовательными фемтосекундными лазерными импульсами.

Под воздействием интенсивного фемтосекундного лазерного импульса мишень поглощает часть энергии импульса с образованием приповерхностной плазмы; мишень нагревается, и ее поверхность претерпевает структурные изменения. Процесс взаимодействия с модифицированной поверхностью мишени сопровождается генерацией второй и третьей оптической гармоникой. Первый лазерный импульс породил заметный сигнал на частоте третьей гармоники, а сигнал на частоте второй гармоники был неразличим на фоне шума. Вторым лазерным импульсом инициировал сигналы на частоте второй и третьей гармоники, причем относительная интенсивность сигнала второй гармоники была выше (см. Рис. 2).

Растровая электронная микроскопия показала, что между серебряной пленкой и медными острями вблизи вершин имеется

зазор. В процессе облучения мишени первым импульсом серебряная пленка у вершин лопается, вершины частично разрушаются, и происходит сглаживание профиля мишени при сохранении крупномасштабного периода 2.9 мкм. После воздействия второго импульса в окрестности центра пучка поверхность мишени представляет собой медную поверхность с высотой профиля около 0.26 мкм, сохраняющую период 2.9 мкм и покрытую анизотропной поверхностной серебряной наноструктурой (см. Рис. 1, б). В ней можно выделить компактные «кластеры» и протяженные «нити». Размеры кластеров по порядку величин равны 10 нм, а для самых больших кластеров могут достигать 0.2 мкм. Диаметр «нитей» близок к характерным размерам кластеров, а протяженность может значительно превосходить их. Анизотропия проявляется в наличии выделенного направления, заданного поляризацией лазерного импульса, причем вдоль этого направления расположение серебряных наночастиц квазипериодично и характеризуется периодами 6.7 нм и 6.9 нм. По-видимому, величина указанных периодов определяется размерами кластеров.

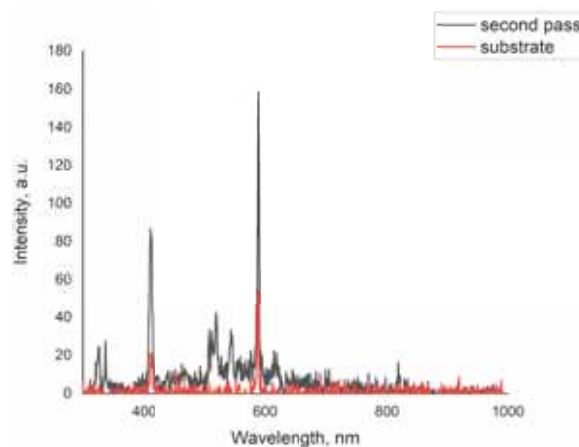


Рис. 2. Спектр отражения второго фемтосекундного лазерного импульса: отражение от микроструктурированной мишени (серая линия), отражение от металлической поверхности без предварительного микроструктурирования (красная линия).

При облучении мишени первым импульсом обусловленный градиентной нелинейностью сигнал на частоте второй гармоники от поверхности регистрируется на уровне шумов. Но затем поверхность

мишени модифицируется: высота профиля уменьшается, а на поверхности образуются серебряные «нанокластеры» и «нанонити». Лазерное излучение дифрагирует на этих дефектах, и часть дифракционных порядков попадает в условие возбуждения плазмонного резонанса. В условиях возбуждения плазмонного резонанса уменьшение высоты профиля мишени в 3.7 раз приводит к росту коэффициента усиления локального поля в 3.7 раза. При этом увеличивается градиентная нелинейность, и усиливается (примерно в 190 раз) интенсивность сигнала на частоте второй гармоники. Кроме того, образование серебряной наноструктуры нарушает симметрию материалов у поверхности и также приводит к росту нелинейной поляризации на частоте второй гармоники. В то же время сигнал на частоте третьей гармоники не столь зависим от нарушения симметрии, поэтому присутствует при первом и втором импульсах. Спектральные положения сигналов второй и третьей гармоники сдвинуты вследствие дисперсионных свойств лазерной плазмы.

Теоретическая модель генерации второй гармоники при дифракции на микроструктурированной мишени основана на том, что резонансное увеличение эффективности процессов генерации гармоник возможно в условиях возбуждения поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ). Резонансное возбуждение ПЭВ достигается при выполнении условия сохранения квазиимпульса, которое задает частотно-угловое спектральное положение ПЭВ. ПЭВ на частоте основного излучения возбуждает поверхностную волну нелинейной поляризации на частоте второй гармоники, которая в свою очередь порождает волну на удвоенной частоте. Последняя дифрагирует на поверхностной структуре, порождая свободные электромагнитные волны на частоте второй гармоники.

Таким образом, облучение интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами периодической в двух измерениях микроструктурированной металлической мишени с тонкопленочным металлическим покрытием позволяет создать на поверхности анизотропную наноструктуру,

выделенное направление которой задано поляризацией лазерного излучения, при сохранении крупномасштабного периода подстилающей поверхности. Формирование поверхностной наноструктуры приводит к повышению эффективности генерации излучения на частоте второй гармоники в геометрии на отражение. Применение методов нелинейно-оптической диагностики позволяет контролировать состояние поверхности мишени, модифицируемой лазерными импульсами, путем измерения сигналов на частоте второй и третьей гармоник.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ N 18-29-20090, 18-02-40014, а также при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

1. Головков В.М., Сохорева В.В. и др. // Физика. - Изд. ТГУ. - №10. - Т. 3. - 2007. - С. 270-275
2. Nazmov V.P., Pindyurin V.F., Mishnev S.I., Yakovleva E.N. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2001. V. 173. P. 311
3. Асадчиков В.Е., Бедин С.А., Васильев А.Б., Дьячкова И.Г., Гольденберг Б.Г., Назьмов В.П., Андреев А.В., Коновко А.А., Решетов С.А. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 3. С. 467-472.
4. С. А. Ромашевский, С. И. Ашитков, М. Б. Агранат, Фемтосекундная лазерная технология обработки твердотельных материалов: создание функциональных поверхностей и селективная модификация наноразмерных слоев, ТВТ, 56(4), 609-630 (2018).
5. Заярный Д.А., Ионин А.А., Кудряшов С.И., Руденко А.А., Бежанов С.Г., Урюпин С.А., Канавин А.П., Емельянов В.И., Алферов С.В., Хонина С.Н., Карпеев С.В., Кучмижак А.А., Витрик О.Б., Кульчин Ю.Н., Макаров С.В., Наномасштабные процессы кипения при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции золотых пленок, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2015. Т. 101. № 5-6. С. 428-432.

Выбор оптимальной стратегии электронного экспонирования шаблонов структур КМОП СБИС с технологической нормой 65 нм

В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН
Россия, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6

В работе рассматривается вопрос выбора оптимальной стратегии экспонирования для многоколонного электронного литографа с гауссовским пучком (МКЛ) [1], при производстве шаблонов с технологической нормой (ТН) 65 нм.

Приводится сравнение скорости экспонирования МКЛ с многолучевыми системами, создающими пучки переменной формы (Shaped Beam-SB)[2], многопрофильными пучки (Multi Shaped Beam –MSB)[3] и фрагменты рисунка – примитивы (Character Projection – CP) [4].

Электронно-оптическая система литографа состоит из 4-х миниатюрных высоковольтных (50 кВ) колонн диаметром 64 мм. Колонны расположены над шаблоном (рис.1) таким образом, что каждая из них экспонирует рабочий участок 64 x 108 мм.

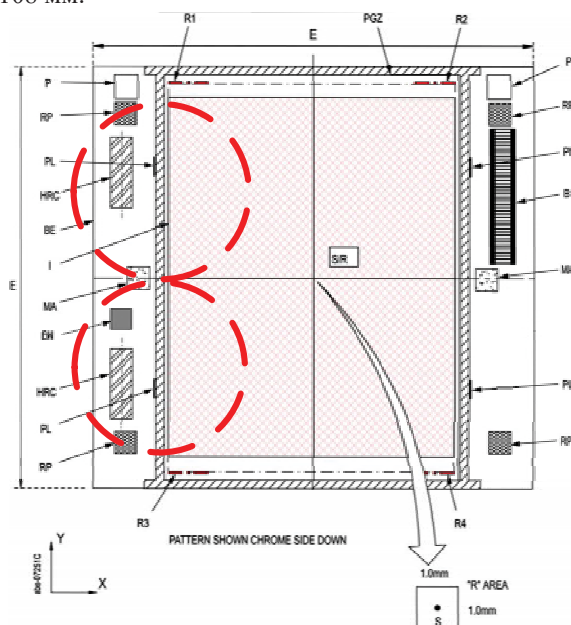


Рис. 1. Эскиз фотошаблона

Основные технические характеристики:

Ускоряющее напряжение, кВ	30-50
Количество колонн	2 (4)
Ток пучка макс, нА	300
Диаметр пучка, нм при токе 300 нА	30 -40
Тактовая частота генератора изображения, МГц	800
Размер поля экспонирования, без перемещения стола, мкм	200x200
Размер рабочего поля шаблона, мм	128x108
Время экспонирования шаблона, час	1,7÷2,6

Выбор стратегии экспонирования.

Для сравнения результатов с данными [3] определим параметры экспонирования шаблона 108 x 64 мм² для слоя «Затвор» при ТН 65 нм. В МКЛ этот участок экспонируется 1 колонной. То есть фактическая скорость экспонирования МКЛ в

2-х колонном варианте оказывается в 2 раза выше. В 4-х колонном варианте, скорость экспонирования оказывается выше в 3,25 раза из-за появления «мертвых зон» в виде полосок 64 x 10 мм², проходя над которыми каждая из колонн оказывается выключенной.

Коэффициент заполнения рисунка -0,437, следовательно экспонируемая площадь $S = 30,2 \text{ см}^2$.

Для сопоставимости результатов с [2-4] примем чувствительность резиста $D = 10^{-5} \text{ Кл/см}^2$.

Соответственно, заряд, переносимый пучком на маску равен $Q = S \cdot D = 3,02 \cdot 10^{-4} \text{ Кл}$

Скорость экспонирования можно записать как:
$$s/t = I/D \quad (1),$$

где I – ток пучка.

Однако, произвольное увеличение тока пучка не приводит автоматически к повышению скорости экспонирования и, как следствие - производительности. Рассмотрим эту ситуацию более подробно.

Для ТН 90 нм и более маска представляет собой увеличенное в 4 раза изображение соответствующего слоя. То есть, минимальная ширина линий на маске будет 360 нм, что позволяет экспонировать каждую линию, например, пучком 90 нм за 4 прохода с удовлетворительным качеством.

При ТН 65 нм и менее для экспонирования каждого критического слоя используются 2 маски: фазовая и контурная, которые содержат мелкие элементы размером 50-60 нм. При этом требования по точности становятся даже более жесткими, чем при прямом рисовании структур 65 нм.

Исходя из этого, для технологий 65 нм диаметр пучка был выбран в диапазоне 20 – 30 нм, при количестве 40 – 50 пикс/мкм или, соответственно, 1600 – 2500 пикс/мкм².

Следовательно, число экспонируемых пикселей (шотов) на шаблоне составляет $(4,8-7,5) \cdot 10^{12}$, а время экспонирования при тактовой частоте 800 МГц равно $(6-9,4) \cdot 10^3 \text{ сек}$ или, соответственно, 1,7-2,6 часа.

При этом оказывается, что ток пучка для корректной экспозиции равен 50 и 32 нА соответственно.

Обсуждение результатов.

Сравнение данных для МКЛ с результатами [2] для SB и MSB1-3 приведено в Табл. 1.

Скорость экспонирования МКЛ ограничена не током пучка, а высокой плотностью шотов и частотой генератора развертки. Поскольку частота развертки (800 МГц) близка к предельно достижимой, единственным способом повышения скорости экспонирования при заданной ТН является оптимизация числа шотов путем использования адресной сетки с переменным шагом.

	шотов/мкм	шотов/мкм ²	Число шотов *10 ⁹	Время экспо- нирования, час	Ток, нА	Длит. Шота, нсек
МКЛ	40	1600	4600	1,6	50	1,25
	50	2500	7187	2,5	32	1,25
VSB	7,11	50,5	145	11,2	7,1	200
MSB1	2,8	7,7	22	5,4	15	500
MSB2	2,3	5,2	15	3,4	23	500
MSB3	2,6	6,6	19	5,1	15,7	500

Табл. 1 Сравнение времени экспонирования МКЛ, VSB и MSB

Основными ограничивающими факторами для систем с профилированным пучком являются низкая плотность тока на мишени – 50 А/см² для VSB и 20А/см² для MSB, а также небольшой средний размер пучков. Например, повышение плотности тока в MSB до 100 А/см² повысило бы скорость экспонирования в 5 раз, однако непонятно, можно ли это реализовать при сохранении размера пучков.

Важным преимуществом МКЛ является возможность варьировать ток пучка в широких пределах – до 300 нА. Например, при необходимости использовать менее чувствительный резист ЭВП 40 с чувствительностью 40 мкКл/см², для сохранения скорости экспонирования необходимо в 4 раза повысить ток пучка, соответственно до 200 и 128 нА. Аналогично, при технологиях 90 нм, когда минимальная ширина экспонируемых линий равна 360 нм, можно использовать более грубую адресную сетку, что при соответствующем выборе тока приведет к уменьшению времени экспонирования.

Таким образом, МКЛ обладают значительно большей гибкостью при выборе параметров экспонирования, чем VSB и MSB

Для более корректного сравнения многоколонных и многолучевых систем следовало бы также оценить их производительность, то есть учесть все временные затраты на вспомогательные процедуры: горизонтирование стола, поиск глобальных и локальных маркерных знаков, совмещение систем координат стола, шаблона, дизайна и электронных

пучков и др. Однако, поскольку многолучевые системы находятся в стадии разработки и поиск лучших технических решений продолжается, то такое сравнение носит весьма приблизительный оценочный характер.

Закключение.

Приведенные результаты показывают, что многоколонные литографы с гауссовским пучком по совокупности параметров не уступают многолучевым системам с профилированным пучком. Поэтому можно утверждать, что они найдут достаточно широкое применение в традиционных для электронной литографии областях: научных исследованиях, изготовлении прототипов приборов и мелкосерийном производстве КМОП СБИС.

1. В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая и др. Высоковольтный многоколонный электронный литограф. 2-й международный форум "Техноюнити - ЭЛТМ 2017", 54.

2. Torsten Harzendorf, Frank Fuchs, Michael Banasch, Uwe D. Zeitner. Proc. of SPIE Vol. 9130 91300Y-1

3. Juergen Gramssa, Arnd Stoeckela, Ulf Weidenmuellera, Hans-Joachim Doeringa, Martin Bloeckerb, Martin Sczyrbab, Michael Finkenb, Timo Wandelb, Detlef Melzer. Proc. of SPIE Vol. 7823 782309-9

4. Uwe Huebner, Matthias Falkner, Uwe D. Zeitner, Michael Banasch, Kay Dietrich and Ernst-Bernhard Kley Proc. of SPIE Vol. 9231, 92310E .

Система позиционирования электронного пучка в электронном литографе

В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук
2 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 6

Отклоняющие системы в электронно-лучевых литографах традиционно накладывают ограничения на разрешение и размеры формируемого системой рисунка. Разработка конструкции отклоняющей системы обеспечивающей требуемые характеристики электронного пучка и поля экспонирования – задача, решение которой определяет, в конечном счете, точность позиционирования пучка и создаваемого рисунка в целом.

Предлагается система позиционирования электронного пучка в электронно-лучевом литографе, содержащая три отклоняющие системы (рис.1). Первые по ходу электронного луча две отклоняющие системы – магнитные, обеспечивающие прохождение пучка через центр объективной линзы. Третья отклоняющая система – электростатическая, центр которой расположен в максимуме поля линзы.

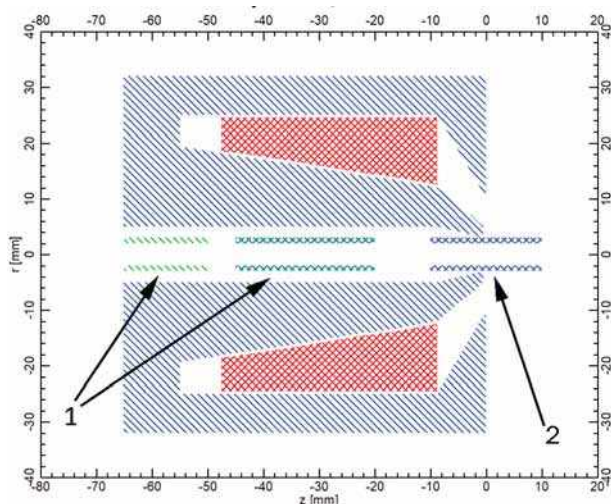


Рис. 1. Расположение отклоняющих систем в канале линзы: 1 – магнитные отклоняющие системы, 2 – электростатическая отклоняющая система

Система рассчитана на использование в электронно-оптической системе электронно-лучевого литографа с миниатюрной магнитной линзой [1], [2].

Расчеты системы проводились с помощью программного пакета EOD [3].

Такая система обладает малыми aberrациями отклонения, при этом позволит производить коррекцию положения электронного пучка, возможные искажения раstra, а используя обратную связь с лазерного интерферометра, система позволит отслеживать ошибки поля экспонирования, связанные с перемещением столика и корректировать их (рис.2).

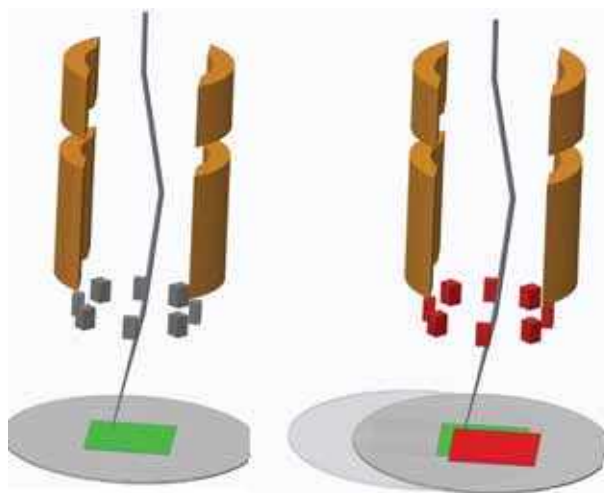


Рис. 2. Коррекция положения поля сканирования

1. В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая. Межд. форум "Техноюнити - электронно-лучевые технологии для микроэлектроники", 2019, 131.

2. В.В. Казьмирук, И.Г. Курганов, Т.Н. Савицкая. Поверхность, 2020, №12, 89-94.

3. B. Lencová, J. Zlámal.. Physics Procedia, 2008, vol. 1, 315-324.

Ионно-лучевая литография для приложений когерентной рентгеновской оптики

П.М. Медведская¹, И.И. Лятун¹, И.И. Снигирева², В.А. Юнкин³, А.А. Снигирев¹

¹Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта, Калининград, Россия

²Европейский центр синхротронного излучения (ESRF), Гренобль, Франция

³Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

Метод безмасочной ионно-лучевой литографии (ion beam lithography IBL) является уникальным инструментом изготовления трехмерных структур в микро- и нанометровом масштабе практически из любого материала с высокой прецизионностью, позволяя решать широкий спектр задач, включая область разработки и изготовления высокоразрешающей оптики для дифракционно-ограниченных источников рентгеновского излучения.

Применимость ионно-лучевой литографии была продемонстрирована для создания различных дифракционных оптических элементов из стекла и кремния. В последнее время IBL успешно применяется для производства рентгенооптических элементов, таких как бинарные и киноформные зонные пластинки Френеля [1-3].

В данной работе представлены результаты использования метода ионно-лучевой литографии для приложений преломляющей рентгеновской оптики. Экспериментально продемонстрирована возможность изготовления параболических высокоразрешающих микролинз с радиусами кривизны менее 5 мкм из перспективных монокристаллических (алмаз, кремний) и аморфных (боросиликатное стекло) рентгенооптических материалов. Кроме того, обсуждается возможность использовать метода IBL для улучшения качества поверхности и корректировки профиля линз с большой (~ 1 мм) апертурой для нового поколения источников синхротронного излучения (СИ).

Изготовление высокоразрешающей рентгеновской микрооптики было выполнено с использованием двулучевой электронно-ионной системы (Zeiss CrossBeam 540), оснащенной Ga⁺ колонной в качестве источника ионов, что позволяет производить микрообработку материала тонко сфокусированным ионным пучком с разрешением ~ 2,5 нм. Процесс изготовления микролинз методом травления выполнялся с использованием ускоряющего напряжения 30 кВ и при токе ионов 3 нА. Одним из наиболее важных этапов изготовления рентгеновских микролинз с малым радиусом является использование эффективной стратегии сканирования сфокусированным ионным пучком (ФИП). Для решения этой задачи было выполнено послойное травление трехмерного проекта рентгеновской линзы с параболическим профилем, где для каждой точки проекта (положения ионного пучка) соответствует определенное значение дозы. Проект микролинзы для установки ионно-лучевой литографии Raith был сгенерирован на N слоев равной глубины травления H/N, где H - глубина линзы). Травление проекта выполнялось начиная со слоя с наибольшей площадью. Через каждые 300 секунд травления линза выполнялась коррекция дрейф для достижения максималь-

ной точности травления. Использованный подход позволяет изготавливать элементы рентгеновской микрооптики с высоким качеством оптической поверхности и профиля, с рабочей апертурой линзы до 50 мкм и радиусом закругления от десятков микрон до единиц микрон [4-5].

Алмазная микролинза была изготовлена в монокристаллической пластине (100) толщиной 40 мкм. Радиус кривизны и физическая апертура были определены равными 5 мкм и 20 мкм соответственно для достижения фокусного расстояния линзы ~ 1 м для энергии фотонов 12 кэВ. Время травления одиночной полулинзы составил ~ 2,5 часа при ионном токе 3 нА. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) использовалась для контроля формы и геометрии полученных образцов (рисунок 1а). Для оценки профиля линзы было сделано поперечное сечение линзы (рис. (1б)). Атомно-силовая микроскопия (АСМ) была использована для визуализации высокочастотных ошибок формы профиля линзы (рис. (1в)), которые составляют значение ~ 30 нм (среднеквадратичное значение). На рисунке (1г) показан профиль изготовленной параболической линзы с радиусом $4,8 \pm 0,1$ мкм, с ошибкой профиля < 0,5 мкм [6].

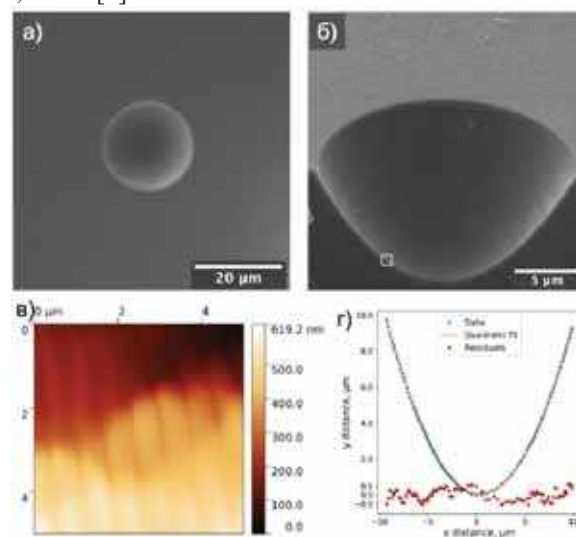


Рис. 1. (а) РЭМ-изображения поперечного сечения линз под наклоном (54 °), СЭМ-изображения поперечного сечения, белые отметки области, где (б) было получено АСМ-изображение (в), указывают на визуальное отсутствие высокого и низкочастотные ошибки формы. (г) анализ параболического профиля с радиусом $4,8 \pm 0,1$ мкм.

Идеальность параболического профиля рентгеновских микролинз, изготовленных методом ФИП являются выход распыления и топография конечной поверхности, которые зависят от совокупного различных параметров, таких как энергия ионов, доза ионов, ток пучка, угол падения, время экспозиции и

шаг сканирования, кроме того заметный вклад вносит кристаллическая структура распыляемого материала. Такие материалы как боросиликатное и кварцевое стекло являются аморфными материалами, внутренняя структура которых влияет на коэффициент распыления ионов и не вносит нежелательных искажений когерентного волнового фронта рентгеновского излучения. Это свойство делает аморфные материалы с высоким отношением δ/β (δ и β – действительная и мнимая часть декремента показателя преломления) перспективными для использования в рентгеновской оптике. Еще одним преимуществом стекла является его низкая стоимость и коммерческая доступность. Коэффициент распыления стекла составляет $4,1 \text{ мкм}^3/\text{нКл}$ по сравнению с алмазом, который равен $1,7 \text{ мкм}^3/\text{нКл}$, поэтому скорость травления стеклянных микролинз в 2,4-5 раз выше, чем у алмазных линз, а стоимость исходных подложек практически в 10 000 раз ниже [7].

Метод безмасочной ионно-лучевой литографии был успешно применен для изготовления одиночных микролинз из боросиликатного стекла. Изготовление линз были выполнены с использованием сфокусированного пучка Ga^+ с энергией ионов равной 30 кэВ при токе 3 нА на двухлучевой системе Zeiss CrossBeam 540. Изготовление одиночных микролинз с апертурой 15 мкм и радиусом 2,7 мкм было выполнено в стеклянной пластине толщиной 80 мкм (рис. 2). Для нейтрализации эффекта зарядки использовался предварительно был нанесен слой золота толщиной 50 нм, методом магнетронного распыления с использованием установки JEOL JFC-1600. На рисунке 2 показано поперечное сечение микролинзы из боросиликатного стекла. Материал внутри линзы — это слой переосажденного материала подложки, возникший в результате травления линзы и при выполнении сечения линзы с использованием ФИП. Для очистки поверхности линзы от переосажденного материала используется селективное химическое травление. Шероховатость оптической поверхности изготовленных оптических элементов и ошибка формы профиля не превышает 30 нм и 200 нм соответственно.

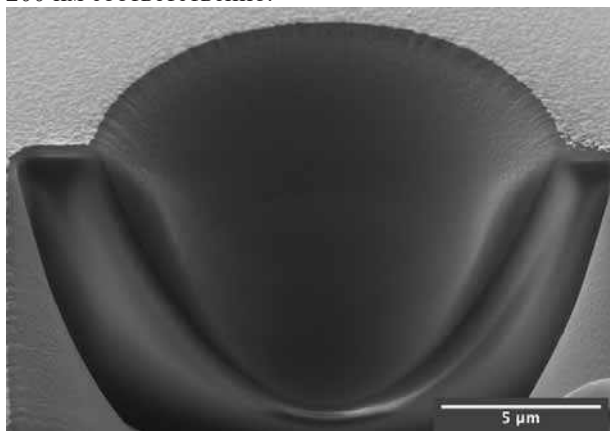


Рис. 2. РЭМ изображение стеклянной микролинзы с радиусом кривизны параболы $\sim 2,7 \text{ мкм}$ и апертурой 18 мкм.

Монокристаллические кремниевые линзы являются одними из самых высококачественных и ис-

пользуются для нанофокусировки рентгеновского излучения. Такие линзы сегодня изготавливаются в основном методами сухого травления, основанные на циклических и криогенных процессах Bosch, что позволяет изготавливать только планарную кремниевую оптику [8-10]. Метод прямого профилирования с использованием ФИП представляет собой безмасочный метод и позволяет изготавливать микрооптики из монокристаллического кремния без использования сложных многостадийных процессов травления. На рисунке 3 представлена кремниевая монокристаллическая микролинза с апертурой 15 мкм и радиусом 2,3 мкм. Время изготовления Si линз практически совпадает со временем изготовления оптики из боросиликатного стекла, а ошибка профиля формы и шероховатость поверхности не хуже чем у боросиликатных линз.

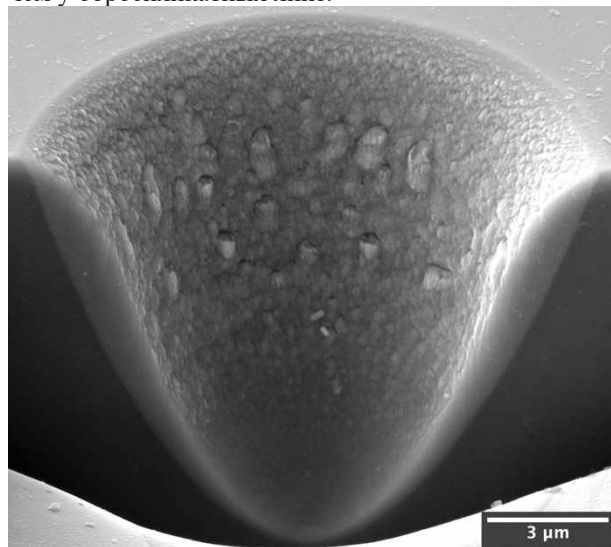


Рис. 3. РЭМ изображение поперечного сечения Si микролинзы с радиусом закругления $2,3 \pm 0,1 \text{ мкм}$.

Решение задачи снижения шероховатости оптической поверхности алмазных преломляющих линз с большой апертурой может быть также эффективно выполнено с использованием метода ФИП. Набор линейных преломляющих линз был изготовлен из высококачественного синтетического монокристаллического алмаза (тип IIa). Алмазная пластина была выращена в условиях высокого давления (5 ГПа) и высокой температуры (1750 К) (НРНТ). Затем с помощью лазерной абляции с пикосекундной длительностью импульса были изготовлены линейные (1D) преломляющие линзы. Радиус кривизны на вершине параболы, геометрическая апертура и длина одиночной линзы составляли $R = 200 \text{ мм}$, $A = 870 \text{ мм}$ и $L = 1,5 \text{ мм}$ соответственно [11-14]. Снижение шероховатости линзы было выполнено на двухлучевой системе ZEISS CrossBeam 540 с использованием максимально возможного ионного тока Ga^+ - 100 нА (рис. 4). Начальная шероховатость поверхности линзы составляла $\sim 0,7 \text{ мкм}$. Однопроходная стратегия полировки использовалась для получения гладкой оптической поверхности. Площадь травления для каждой линзы составляла более $0,25 \text{ мм}^2$ с длительностью травления ~ 12 часов, что позволяло снижать шероховатость оптической поверхности линз

до значений R_a менее 50 нм. модифицированная область (рис. 4б: модифицированная поверхность линзы сверху, исходная поверхность снизу) [5].

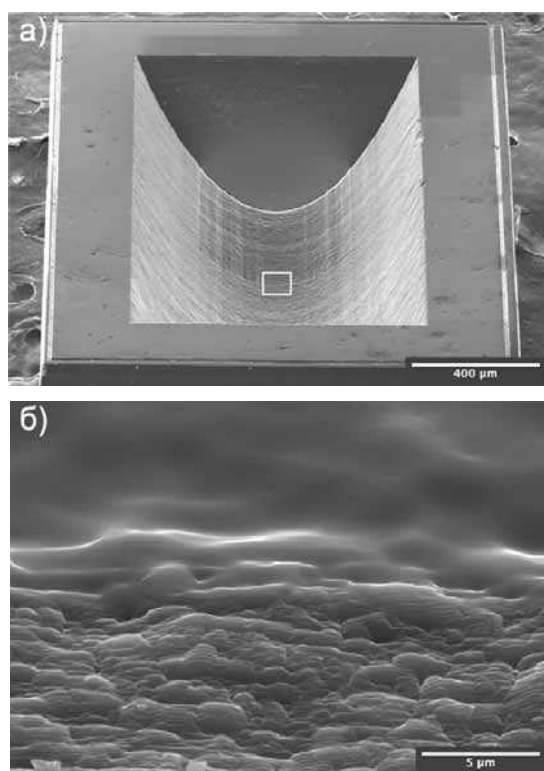


Рис. 4. а) - СЭМ-изображение линейной алмазной преломляющей рентгеновской линзы с модифицированной оптической поверхностью площадью 500х500 микрон. (б) - поверхность линзы до обработки (внизу) и после (вверху).

В данной работе были продемонстрированы возможности ионно-лучевой литографии для изготовления и модификации элементов преломляющей рентгеновской оптики. Это уникальный метод, который позволяет создавать сложные трехмерные микроструктуры и оптику любой твердости за один шаг, а также с высокой точностью в нано- и микро-масштабе. Особое преимущество метода — это возможность не только создавать 3D-объекты, но и модифицировать существующие с высокой точностью и точностью в нано- и микро-метровом масштабе. Были изготовлены преломляющие микролинзы из полностью аморфного стекла с радиусом кривизны 3,5 мкм и кремниевые микролинзы с радиусом кривизны 3,3 мкм. Погрешность профиля формы микролинз менее 200 нм.

Комбинируя современные технологии производства, процесс можно ускорить в несколько раз. Кроме того, использование систем ФИП на основе источников индуктивно-связанной плазмы, таких

как Хе, позволяет значительно ускорить процесс производства рентгеновской оптики.

Сочетание лазерной абляции и IBL подключает преимущества обоих методов, такие как скорость изготовления линз для лазерной абляции и точность IBL, приводящие к улучшенным алмазным линзам с большой апертурой. Мы надеемся, что использование этого подхода позволит использовать алмазную рентгеновскую оптику с высоким разрешением не только для формирования и согласования пучка, но и для приложений рентгеновской визуализации.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (Проект № 19-72-30009).

1. Giannuzzi L., Stevie F., N.Y.: Springer (2004).
2. Mayer M., Keskinbora K., Snigirev A., Snigireva I. et al., *J. Synchrotron Rad.*, 2013, 20, 433.
3. Keskinbora, K., Gr.vent, C., Hirscher, M., Weigand, M. and Schütz, Adv. Opt. Mater., 2015 3(6), 792–800.
4. P. Medvedskaya, I. Lyatun, S. Shevrytalov, M. Polikarpov, I. Snigireva, V. Yunkin, and A. Snigirev, *Opt. Express*, 2020, 28, 4773.
5. Medvedskaya, P., Lyatun, I., Shevrytalov, S., Polikarpov, M., Snigireva, I., Yunkin, V., & Snigirev, A. (2020, August). In *Advances in X-Ray/EUV Optics and Components XV* (Vol. 11491, p. 1149111). International Society for Optics and Photonics.
6. Medvedskaya, P., Lyatun, I., Shevrytalov, S., Korotkov, A., Polikarpov, M., Snigireva, I., ... & Snigirev, A. (2020, November). In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2299, No. 1, p. 060011). AIP Publishing LLC.
7. Medvedskaya, P., Lyatun, I., Golubenko, K., Yunkin, V., Snigireva, I., & Snigirev, A. (2021, April). In *EUV and X-ray Optics, Sources, and Instrumentation* (Vol. 11776, p. 117760I). International Society for Optics and Photonics.
8. Roth, T., Alianelli, L., Lengeler, D., Snigirev, A. and Seiboth, F., "Materials for x-ray refractive lenses minimizing wavefront distortions," *MRS Bull.* 2017 42(6), 430–436.
9. Aristov, V., Grigoriev, M., Kuznetsov, S., Shabelnikov, L., Yunkin, V., Weitkamp, T., Rau, C., Snigireva, I., Snigirev, A., Hoffmann, M. and Voges, E., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(24), 4058–4060.
10. Snigirev, A., Snigireva, I., Grigoriev, M., Yunkin, V., Di Michiel, M., Kuznetsov, S. and Vaughan, G., *Adv. X-Ray/EUV Opt. Compon. II* 6705, 670506, SPIE (2007).
11. Polikarpov, M., Polikarpov, V., Snigireva, I. and Snigirev, A., *Phys. Procedia* 84(7), 213–220 (2016).
12. M. Polikarpov, I. Snigireva, J. Morse, V. Yunkin, S. Kuznetsov, A. Snigirev., *J. Synchrotron Rad.*, 22, 23–28, 2015.
13. T. V. Kononenko. V. G. Ralchenko, E. E. Ashkinazi, M. Polikarpov, P. Ershov, S. Kuznetsov, V. Yunkin, I. Snigireva, V. I. Konov., *Appl. Phys. A*, 2016, 122, 152.
14. S. Terentyev, M. Polikarpov, I. Snigireva, M. Di Michiel, S. Zholudev, V. Yunkin, S. Kuznetsov, V. Blank and A. Snigirev, "Linear parabolic single-crystal diamond refractive lenses for synchrotron X-ray sources", *J. Synchrotron Rad.*, 2017, 24, 103–109.

Особенности распыления диоксида кремния при бомбардировке фокусированным пучком ионов галлия

А.В. Румянцев, Н.И. Боргардт, Р.Л. Волков

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1

Метод фокусированного ионного пучка (ФИП) часто используется для обработки поверхности диоксида кремния SiO_2 . Особый интерес представляют задачи модификации интегральных микросхем [1], формирования наноструктур [2] и создания устройств фотоники [3]. Для их успешного решения необходимо дальнейшее исследование процессов взаимодействия ионов с этим материалом.

В данной работе изучались особенности распыления SiO_2 фокусированным пучком ионов галлия, а также распределение имплантированных ионов в приповерхностной области образца. Рассматривались случаи бомбардировки при нормальном и скользящем падении ионов под углом 80° .

Эксперименты проводились на электронно-ионном микроскопе Helios Nanolab 650 при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка $I=900$ пА. В качестве подложки использовался термический диоксид кремния. Для формирования углублений в работе выполнялось сканирование пучка по прямоугольному шаблону размером 1×1 мкм². Доза ионов при нормальном падении составляла приблизительно $D_0=3.8 \cdot 10^{17}$ см⁻² и соответствовала установившемуся режиму распыления. Для эксперимента со скользящим углом падения, образец закреплялся на столик с наклоненной на 45° поверхностью. На сформированные углубления осаждался защитный слой платины и аморфного углерода (Pt+a-C), и подготавливались образцы для исследования методом просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ).

Полученные микрофотографии приведены на Рис. 1а, б. На Рис. 1а вблизи распыляемой поверхности наблюдается слой с характерным светлым контрастом, который представляет собой имплантированный при ионной бомбардировке галлий. Его увеличенное изображение приведено на Рис. 1в, из которого видно, что галлий собирается в преципитаты. Ширина имплантированного слоя составляет примерно 50 нм, а исследования методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа показали, что пиковая концентрация галлия составляет примерно $C_{\text{Ga}}(0)=30$ ат. %. Аналогичные изображения, соответствующие скользящему падению ионов, показаны на Рис. 1б, г. Можно заметить, что на них выявляются лишь незначительные следы имплантированного галлия. Его средняя концентрация составляет около $C_{\text{Ga}}(0)=4$ ат. %, а пиковое значение достигается на глубине примерно 5 нм. Характерный размер образующихся преципитатов составляет 5 нм при нормальном воздействии, а в случае скользящего падения ионов диаметр наиболее крупных частиц достигает 2.5 нм.

Отметим, что, несмотря на различный характер распределения галлия в двух приведенных случаях, дно углубления остается одинаково ровным.

Для нахождения коэффициента распыления Y с помощью полученных изображений определялись значения глубины H структур, которые затем использовались для расчетов по стандартной формуле $Y(\theta)=H(\theta)n/D(\theta)$, где $n=6.9 \cdot 10^{22}$ см⁻³ – атомная плотность материала подложки и $D(\theta)=D_0 \cos \theta$.

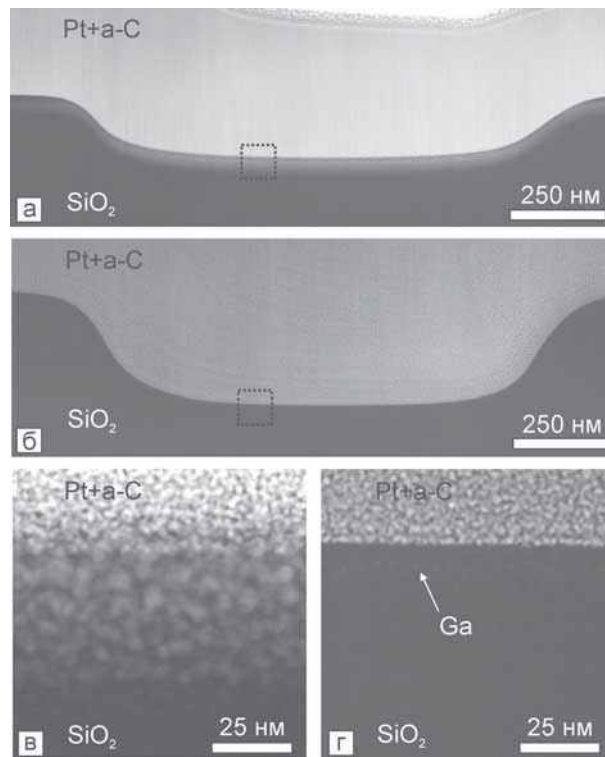


Рис. 1. ПРЭМ-изображения углублений, распыленных при нормальном воздействии (а) и при скользящем угле падения пучка 80° (б). Пунктирными линиями показаны области регистрации увеличенных изображений приповерхностной области (в, г).

Найденные значения коэффициента распыления для 0° и 80° составили примерно 2.9 и 28.0 соответственно. Заметим, что данные значения удовлетворительно согласуются с известной зависимостью $C_{\text{Ga}} \sim 1/Y$ [4].

Таким образом, в работе исследована структура приповерхностной области диоксида кремния после обработки фокусированным пучком ионов галлия, найдены коэффициенты распыления и концентрации имплантированной примеси для случаев нормального и скользящего падения ионов.

1. Livengood R. et al. Microsc. Microanal., 2011, 17, 672-673.
2. Mahady K. et al. Nanotechnology, 2016, 28, 045305.
3. Kim Y. K. et al. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 2005, 11, 1292-1298.
4. Nastasi M. et al. Ion-solid interactions: fundamentals and applications. – Cambridge University Press, 1996.

Формы частиц Ge и Si созданных на поверхности SiO₂ методами электронной и обратной литографии

Д.Е. Уткин^{1,2}, А.А. Шкляев^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. ак. Лаврентьева, 13

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 1

В последнее время энергично развивается область диэлектрической фотоники, в которой резонансное поведение высокоиндексных диэлектрических частиц (с высоким показателем преломления n) определенной формы и малыми потерями энергии используется для усиления взаимодействия света и вещества на наноуровне. Применение диэлектрических частиц в качестве покрытий с метаповерхностными свойствами обычно основано на модах магнитного и электрического дипольного резонанса Ми, при этом способность частиц концентрировать электромагнитное излучение вместе с улучшением добротности резонансных мод, увеличивается у материалов с большим n , что делает резонансы Ми сильнее и острее [1]. Кремний (Si) и германий (Ge) обладают достаточно высоким n ($n > 3.5$ для Si и $n > 4$ для Ge). Было показано, что кремниевые частицы с размерами от 100 до 300 нм поддерживают сильные магнитные и электрические дипольные резонансы для видимой и ближней ИК области спектра [2]. При этом из-за большого n , частицы Ge могут быть более эффективными чем частицы Si в ближней ИК-области спектра, где Ge характеризуется низкими потерями на диссипацию [3].

Для создания массивов диэлектрических частиц на поверхности подложек обычно используются традиционные литографические методы микро- и нанотехнологий с последующим плазменным или плазмохимическим травлением. Нами разрабатывается методика, не требующая проведения процессов травления, высоких температур и создания шаблонов, при этом, позволяющая контролировать положение, форму и размер частиц на подложке. Её суть заключается в следующем: на поверхности SiO₂ подложки методом электронной литографии формируется резистная маска [4], затем, в сверхвысоковакуумной камере на её поверхность методом резистивного распыления осаждается Ge или Si, после чего проводится обратная (взрывная или lift-off) литография. В результате, на поверхности SiO₂ подложки в заданных местах образуются частицы Ge или Si.

Формирование частиц на подложке определяется главным образом успешностью процесса обратной литографии: основные лимитирующие факторы – отношение толщин D_r резиста и D_m осаждаемого материала и адгезия частиц к подложке. Слабая адгезия может приводить к полному отрыву частиц в процессе lift-off, а при соотношении $D_r / D_m < 1$, процесс lift-off может быть затруднён. Также оказывает влияние наклон стенок резистивной маски.

Форма образующихся в процессе осаждения частиц в основном зависит от резистивной маски, температуры процесса и положения образца относительно

потока (источника) материала. При этом свой вклад в формирование может вносить и процесс lift-off.

На Рис. 1 показаны СЭМ-изображения массива частиц Ge в форме дисков (b-c) и усечённых конусов (a). Толщина осаждённого слоя Ge составила около 170 нм, при толщине резистивной маски около 190 нм.

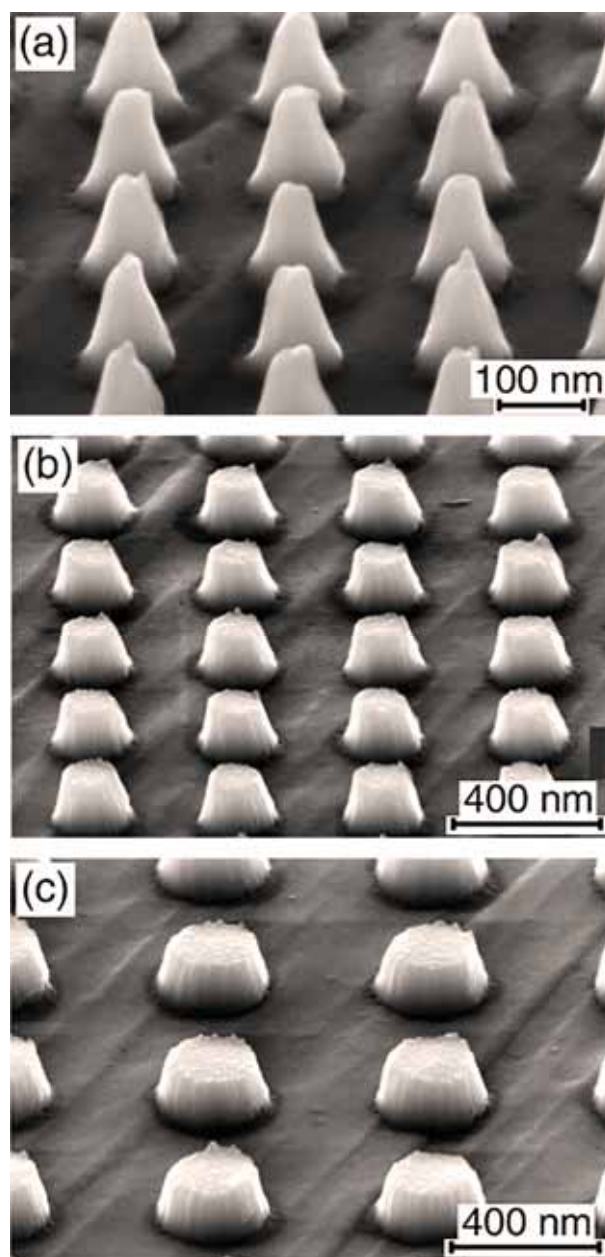


Рис. 1. (a-c) СЭМ-изображения дисков Ge (в форме усечённых конусов) с высотой 170 нм и диаметрами около 100, 200 и 300 нм в основании соответственно.

Зернистость, наблюдаемая на поверхности частиц Рис. 1 (b-c) свидетельствует о поликристалли-

ческой структуре Ge, что согласуется с литературными данными [5], поскольку достигаемые температуры в процессе осаждения Ge лежат в диапазоне около 200°C.

На Рис. 2 демонстрируются частицы с ассиметричной формой стенок. При этом левая сторона вертикальна (90°), а правая имеет наклон в 70°.

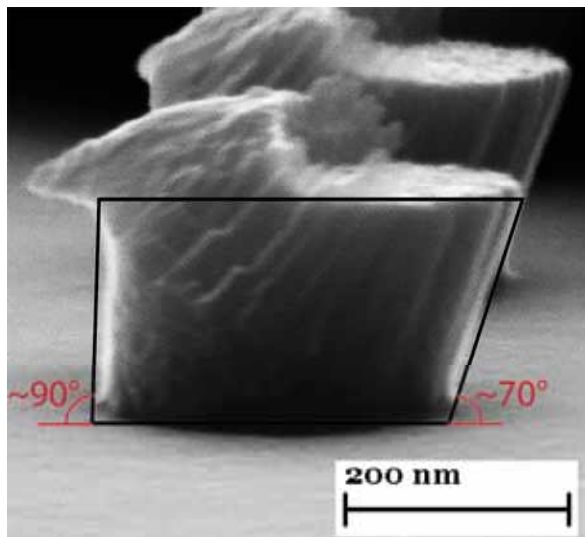


Рис. 2. СЭМ-изображение дисков Ge ассиметричной формы с вертикальной и отклоненной от вертикали стенкой.

Таким образом, показана возможность получения частиц Ge или Si на поверхности SiO₂ без привлечения травления, при том, с низкими температурами процесса, позволяющими использовать эту технологию в новейших гибридных органико-полупроводниковых системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-72-30023 на базе ЦКП «Наноструктуры» (диагностика) и «ВТАН НГУ».

1. J.A. Schuller, M.L. Brongersma, "General properties of dielectric optical antennas," Opt. Express, vol. 17, pp. 24084–24095, 2009.

2. Andrey B. Evlyukhin, Carsten Reinhardt, Andreas Seidel, Boris S. Luk'yanchuk, and Boris N. Chichkov, "Optical response features of Si-nanoparticle arrays", Phys. Rev. B, 82, 045404, 2010.

3. R. Gomez-Medina, Braulio Garc'ia-Camara, Irene Suarez-Lacalle, Francisco González, F. Moreno, M. Nieto-Vesperinas, J. Jose Saenz, "Electric and magnetic dipolar response of germanium nanospheres: interference effects, scattering anisotropy, and optical forces", J. Nanophoton., 5, 053512, 2011.

4. D. E. Utkin, et.all, "Formation of 2D-PhCs with missing holes based on Si-layers by EBL", J. Phys: Conf Ser, V.917 p. 062030, 2017.

5. R. Yoshimine, K. Moto, T. Suemasu, K. Toko, Advanced solid-phase crystallization for high-hole mobility (450 cm²V⁻¹s⁻¹) Ge thin film on insulator, Appl. Phys. Express, Vol 11, 031302, 2018.

Секция 5.
Электронно-лучевые технологии
в микроэлектронике

Электрические свойства графеноподобных пленок, селективно выращенных на предварительно облученных низкоэнергетичными электронами подложках Si/SiO₂

М. А. Князев, Д.М. Коротицкая-Седловец, О. А. Солтанович, С.В. Ковешников

Институт проблем технологии микроэлектроники РАН
142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 6

Графеноподобные пленки (ГПП) являются перспективным материалом, который может найти применение в некоторых важных областях микроэлектроники, включая разработку прозрачных самосовмещенных электродов, датчиков и полевых транзисторов. Методы прямого осаждения ГПП представляют большой интерес, поскольку они позволяют избежать сложности и ограничений процесса переноса пленки. Одним из таких методов является метод газофазного синтеза [1]. В работе [2] было показано, что электронное облучение стимулирует селективный рост ГПП, получаемых в процессе газофазного синтеза на подложках термически окисленного кремния. Такой метод селективного осаждения ГПП представляет особый интерес для изготовления микро- и наноструктур без использования литографии.

В данной работе исследовались электрические свойства селективно выращенных проводящих графеноподобных пленок. Определенные участки кремниевой подложки с пленкой окисла толщиной 50 нм предварительно облучались электронами с энергией 3 кэВ с дозой от 500 до 1000 мкКл/см². Затем из паров спирта при температуре 950°C осуществлялся газофазный синтез ГПП. В результате ГПП были синтезированы только на участках подложки экспонированных электронами. Таким образом, были получены структуры, представленные на **рис. 1**. Длина узкой области ГПП l у таких структур варьировалась от 100 мкм до 1000 мкм, а ширина h составляла 20 мкм. У структур с длиной $l=1000$ мкм одна из контактных площадок была существенно больше по площади (рис.1б). На этих площадках в дальнейшем осуществлялись измерения вольт-фарадных характеристик.

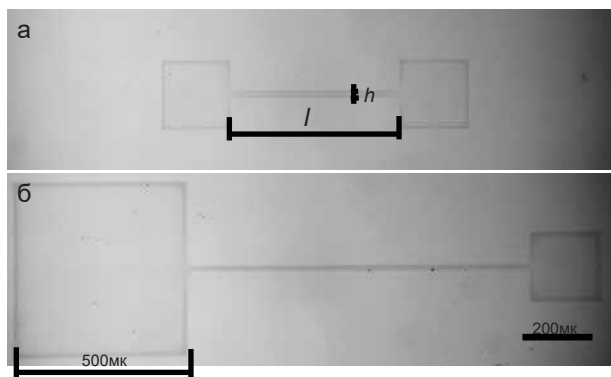


Рис. 1. Селективно выращенные ГПП структуры.

Для начала было измерено сопротивление полученных ГПП. Поскольку сопротивление структуры линейно увеличивается с увеличением длины канала, то из зависимости сопротивления от длины l ,

было получено удельное сопротивление пленки. Оно оказалось равным $(1\div 2)\times 10^{-3}$ Ом см. Таким образом, исследуемые ГПП продемонстрировали достаточно высокую проводимость, что делает их перспективными для использования в качестве материала само-совмещенного затвора для МОП структур. Условия синтеза ГПП могут влиять на состояние, как интерфейса, так и окисла и привести к образованию дополнительных зарядов в этих областях. На **рис. 2** представлены вольт-фарадные характеристики МДП конденсаторов с селективно выращенной ГПП, используемой в качестве затвора. Сравнение с МДП структурами, в которых в качестве затвора использовался алюминий, показывает, что синтезированные ГПП существенно улучшают электрические свойства оксида кремния и его границы раздела с кремнием. Так, в оксиде кремния существенно уменьшилась концентрация мелких ловушек, вызывающих наличие гистерезиса на C-V кривой, и плотность поверхностных состояний, о чем свидетельствует увеличение наклона C-V характеристики. Вместе с тем, данные на **рис. 2** указывают на необходимость дальнейшей оптимизации процесса синтеза для дальнейшего улучшения свойств диэлектрика и границы раздела.

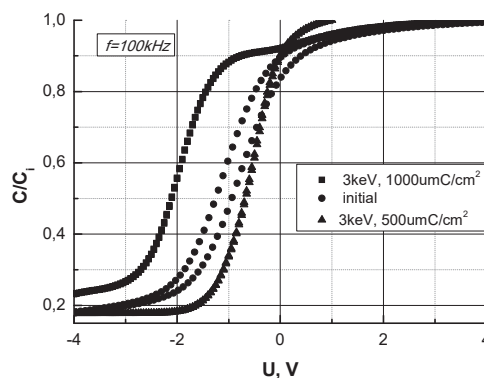


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики МДП конденсаторов с селективно выращенной ГПП в качестве затвора (квадратики и треугольники). Кружочками показана характеристика МДП структуры с алюминиевым затвором.

Кроме того, известно, что пленки на основе графена, перенесенные на поверхность SiO₂, имеют перспективы быть использованными для создания канала в полевых транзисторах [3]. Далее были проведены исследования ГПП структур, как полевых транзисторов, где кремниевая подложка играла роль затвора. Измерения показали, что ток утечки незначителен и не влияет на измерения тока в канале ГПП структуры. Также было установлено, что вели-

чина тока в канале меняется примерно на 70%, при изменении напряжения подаваемого на подложку от -16В до 16В. Ток в канале уменьшается при подаче положительно напряжения на подложку и увеличивается при подаче отрицательного напряжения. Такая зависимость от полярности напряжения может указывать на то, что проводимость пленки определяют дырки. Принимая во внимание возможность более сложного механизма проводимости пленки, для его проверки необходимы дополнительные эксперименты.

В заключение следует отметить, что предварительное облучение структур SiO_2/Si может быть использовано для селективного роста проводящих графеноподобных пленок. Такие пленки могут быть использованы для изготовления высококачествен-

ных МОП-структур без использования литографии, в которых ГПП играет роль металлического затвора. ГПП, выращенная на предварительно облученном электронами оксиде кремния, может использоваться в технологии микроэлектроники, поскольку SiO_2 остается важным подзатворным диэлектриком для кремния и является основным диэлектриком для МОП-транзисторов на основе карбида кремния и нитрида галлия.

1. D. Sedlovets, A. Redkin, V. Korepanov, *Applied Surface Science*, 2013, 275, 278-281.

2. M. Knyazev, D. Sedlovets, O. Trofimov, A. Redkin, *Materials Research Bulletin*, 2017, 86 322-326.

3. M.C. Lemme, T. Echtermeyer, M. Baus, B.N. Szafraneck, *ECS Trans.* 2007, 11, 413-419

Исследования кварца, имплантированного Zn, для применения в мемристорах

В.В. Привезенцев¹⁾, В.С. Куликаускас²⁾, А.Н. Ковальский³⁾, А.Н. Терещенко⁴⁾, А.В. Горячев⁵⁾

¹⁾Федеральное государственное учреждение «Федеральный научный центр НИИ системных исследований Российской академии наук», Москва 117218, Россия,

²⁾НИИ ядерной физики им Д.В. Скобельцина, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва 119991, Россия

³⁾Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл. 142432, Россия

⁴⁾Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл. 142432, Россия

⁵⁾Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва, 119991, Россия

В настоящее время для энергонезависимой памяти нового поколения резистивная оперативная память (ReRAM) широко исследуется из-за ее хороших свойств, таких как низкая стоимость, простая структура, высокая скорость работы и неразрушающее считывание [1]. Среди множества резистивных переключающих материалов тонкие пленки оксида кремния наиболее привлекательны для этих целей благодаря совместимости их технологии со стандартной технологией кремниевых ИМС и относительной стабильностью по сравнению с оксидами металлов [2]. Недавно было предложено использовать легирование оксида кремния Zn для создания устойчивых проводящих каналов в этом материале, связанных с наноразмерными Zn-содержащими кластерами в этом материале, в частности, состоящими из фазы ZnO [3].

В настоящей работе мы исследуем свойства образцов кварца, имплантированного Zn и отожженно при повышенных температурах в окислительной среде, с целью возможности их использования в мемристорных устройствах.

Аморфные кварцевые подложки с размером 10×10 мм и толщиной 0.25 мм были имплантированы Zn с дозой $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 40 кэВ при ионном токе не более $0.55 \mu\text{А/см}^2$ во избежание излишнего перегрева образцов по сравнению с комнатной температурой. Затем они были отожжены в кислороде в течение часа температурах от 400 до 900°C с шагом 100°C. Планарные электроды изготавливались из напыленного Al.

Определение образовавшихся после имплантации Zn и отжига фаз в образцах исследовалось с помощью (рамановского) комбинированного рассеяния (КР) света. Спектры КР света были получены с использованием системы SENTERRA, которая включает в себя модуль рамановского спектрометра с тройным лазером и модуль конфокального микроскопа. Измерения проводились при облучении структур зеленым лазером с длиной волны 532 нм с варьируемой мощностью от 0.2 до 20 мВт.

Выявление полученных фаз было проведено также методом фотолюминесценции (ФЛ) при температуре 10 К в диапазоне длин волн 350-800 нм с использованием He-Cd-лазера с длиной волны 325 нм и мощностью накачки 0.5 Вт/см². Для регистрации спектров ФЛ использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79.

Наличие и визуализация Zn-содержащих кластеров, а также элементов матрицы кварца - Si и O определялись методом Оже электронной спектроскопии (ОЭС). Анализ проводился на Оже-электронном спектрометре JAMP-9510F (JEOL). Электронная пушка с термополевым эмиссионным катодом (катод Шоттки) имела следующие параметры: ускоряющее напряжение 10 кВ; при регистрации спектров первичный ток был равен 37 нА, при получении изображений во вторичных электронах и оже-электронах ток был равен 2 нА.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов, отожженных при температуре 700°C, измерялись с помощью мультимера Keithley 2450.

На рис.1 представлены спектры КР света при различных температурах отжига. Эти спектры

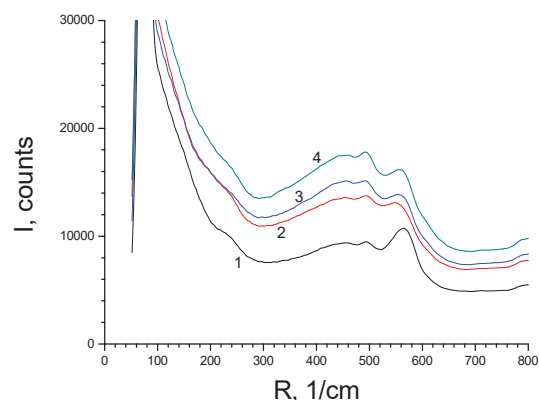


Рис.1. Спектры КР света кварца, имплантированного Zn; #1-после имплантации, отжиг на воздухе при $t, ^\circ\text{C}$: #2-400, #3-600, #4-800).

типичны для нано-структурированных пленок $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ с характерными пиками в диапазоне $440\text{-}580 \text{ см}^{-1}$, обусловленные комбинацией акустических и оптических фононов. Разделение пиков показывает наличие особенности около 440 см^{-1} , что можно ожидать при наличии кристаллической фазы ZnO. Положение этого пика немного выше ожидаемого значения в 438.4 см^{-1} для объемного ZnO (около 442 см^{-1} для отжига при 400°C в нашем случае). Это может указывать на напряжение решетки из-за различия в коэффициентах термического расширения материалов [4-6]. Также были обнаружены незначительные особенности в районе 330 см^{-1} , что можно рассматривать как

дополнительное подтверждение содержания нанокластеров кристаллической формы ZnO. Обе упомянутые выше области (330см^{-1} и 440см^{-1}) обычно связывают с пиками второго порядка на границе зоны ($3E_{2H}-E_{2L}$ and E_{2H} , соответственно). Пик в районе 560см^{-1} обычно связывают с модой $E_1(\text{LO})$, а его значительная высота в нашем случае может указывать на значительный недостаток кислорода [7]. Более детальное изучение спектра комбинационного рассеяния и формулирование более точных выводов о кристаллической структуре материала затрудняют довольно слабые и размытые полученные данные, что скорее всего, связано либо с низкой концентрацией нанокластеров ZnO в исследованных пленках, либо с преобладанием аморфной фазы материала.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ для исследованных образцов имплантированного кварца, как исходного до имплантации (1), так и после имплантации цинком (2) и отожженных при температурах 400 (3), 600 (4) и 800°C (5). Из этого рис. следует, что до имплантации на спектре ФЛ наблюдается небольшой уширенный пик ФЛ с центром около 420нм, связанный, по-видимому, со стехиометрическими дефектами использованной подложки кварца. После имплантации цинком (спектр 2) этот пик возрастает, что обусловлено появлением радиационных дефектов, связанных с этим процессом, которые накладываются на

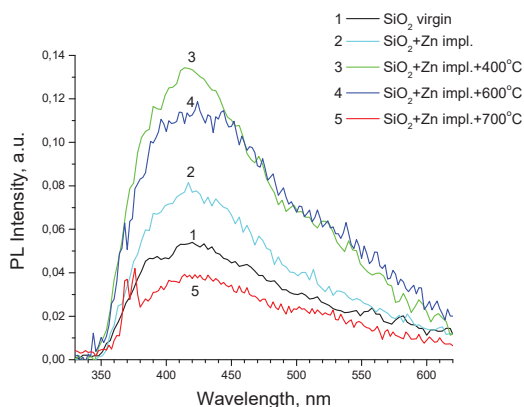


Рис.2. Спектры ФЛ кварца, имплантированных Zn; #1-исходная подложка, образец после имплантации (2); отжиг на воздухе при t, °C: #3-400, #4-600, #4-800).

структурные дефекты. После отжига при 400°C (спектр 3) этот пик опять несколько возрастает, что мы связываем с ростом НК металлического цинка в подложке (созревание Оствальда). При дальнейшем росте температуры отжига (600°C) (спектр происходит небольшое уменьшение максимума этого спектра, но начинает проявляться небольшой пик на длине волны 370нм, связанный с началом образования фазы ZnO. При увеличении температуры отжига до 700°C происходит достаточное резкое уменьшение интенсивности пика на линии волны 420нм, обусловленное отжигом структурных и радиационных дефектов в подложке. При этом становится довольно явным пик ФЛ в виде дублета на длине волны 370нм, что указывает на формирование значитель-

ного количества фазы ZnO и хорошего качества, что показывает дублетная форма пика ФЛ.

На рис.3 представлены профили элементов, снятые в Оже-спектрометре, после имплантации цинка.

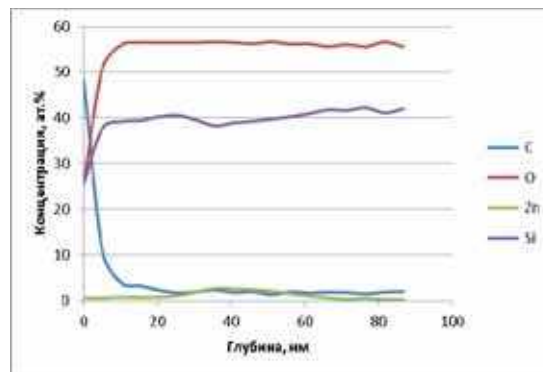


Рис.3 Профили элементов после имплантации Zn.

И этого рисунка следует, что поверхность образца сильно загрязнена углеводородами, а максимум концентрации имплантированного цинка не превышает нескольких % на глубине около 35нм. На рис.4 показано изображение РЭМ-ВЭ, снятое непосредственно в Оже-спектрометре на глубине 35нм в максимуме концентрации цинка после отжига при

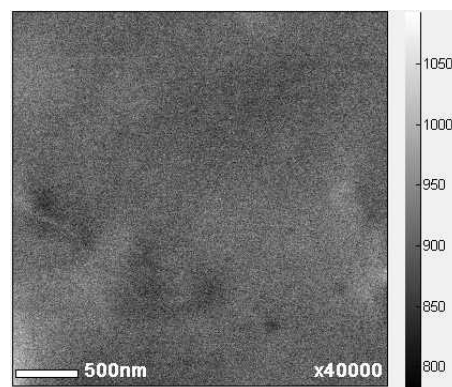


Рис.4 РЭМ-ВЭ изображение на глубине 35нм для образца после отжига при 700°C.

температуре 700°C. На этом рисунке видны бугорки и темные пятна-кратеры с размерами менее 1μм. Бугорки по всей видимости являются Zn-содержащими нанокластерами, а темные пятна-кратеры представляют собой дефекты поверхности. Состав поверхности на этой глубине можно охарактеризовать с помощью Оже-спектра (не показан), на котором были зафиксированы пики от имплантированного Zn и элементов матрицы кварца – кислорода и кремния.

На рис. 5 представлен модуль вольт-амперной характеристики образца, отожженного при 700°C. Из рисунка видно, что напряжение на образце изменяется в пределах $\pm 2\text{В}$, а ток при этом изменяется в пределах 3-х порядков и на ВАХ наблюдается гистерезис.

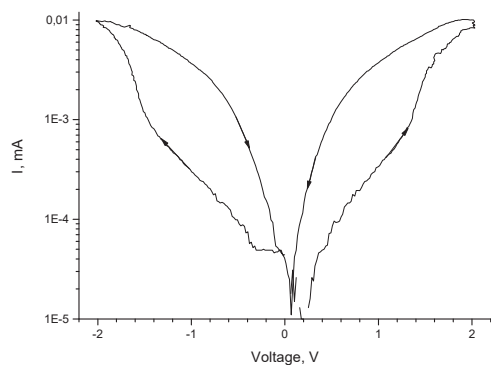


Рис. 5. Модуль вольт-амперной характеристики образца, отожженного при 700°C.
 1. X. Y. Dong, X. X. Wu, G. Y. Sun, Y. Xie, H. Li, and Y. Chen, in *Proceedings of the Design Automation Conference* (2008), 554–559.

2. T. M. Tsai, K. C. Chang, T. C. Chang, Y. E. Syu, K. H. Liao, B. H. Tseng, and S. M. Sze, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(11), 112906.
3. W. F. Chung, T. C. Chang, H. W. Li, S. C. Chen, Y. C. Chen, T. Y. Tseng, and Y. H. Tai, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(15), 152109.
4. Huang Yanqiu, Liu Meidong, Li Zhen, Zeng Yike, Liu Shaobo *Materials Science and Engineering B, Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2003, 97(2), 111-116.
5. Garcia-Sotelo, Alejandra, Avila-Meza, Mario, Melendez-Lira, Miguel Angel, Fernandez-Muñoz, Jose Luis, Zelaya-Angel, Orlando. *Materials Research. Epub* September 23, 2019, 22(4), e201901059.
6. Torchynska Tetyana, El Filali Brahim, Polupan G., Shcherbyna Lyudmula. *MRS Advances*. 2019, 2, 1-6.
7. S.J. Chen, Y.C. Liu, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan. *J. Crystal Growth*, 2006, 289, 55–58.

Исследование передачи энергии возбуждения от тербия к европию в керамике на основе кубического ZrO_2

А.А.Шакирова^{1,2}, Г.А.Гусев¹, М.В.Заморянская¹

¹ ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, ул.Кронверский проспект 49

Важной практической задачей является разработка детекторов ионизирующего излучения (сцинтилляторов) с высокой радиационной, химической и механической стойкостью, что позволяет использовать их в экстремальных условиях. Кубический диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, обладает всеми перечисленными свойствами [1]. Для получения сцинтиллятора на основе кубического ZrO_2 его необходимо активировать ионами – центрами люминесценции, например, ионами европия. Однако, выход люминесценции европия в оксиде циркония относительно низкий [2]. Для увеличения световых выходов можно использовать явление сенсibilизации. Для этого ZrO_2 активированный европием может быть дополнительно активирован ионами тербия. Благодаря переносу энергии возбуждения от Tb^{3+} к Eu^{3+} , интенсивность люминесценции последнего может увеличиваться в разы [3].

Основной задачей работы являлось исследование процесса передачи энергии возбуждения между центрами люминесценции (ионами тербия и европия) в керамике на основе кубического оксида циркония. В ходе работы были исследованы образцы керамики, активированные отдельно ионами европия (Eu^{3+}), тербия (Tb^{3+}) и смешанного состава: $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.09})\text{O}_{1.91}$, $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Tb}_{0.09})\text{O}_{1.91}$, $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.045}\text{Tb}_{0.045})\text{O}_{1.91}$. Керамика была получена методом со-осаждения. Элементный состав образцов контролировался методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), люминесцентные свойства исследовались методом локальной катодолюминесценции (КЛ).

Данные РСМА показали соответствие полученного соотношения элементов в материале заданному составу в пределах погрешности измерения.

Были получены и расшифрованы на основании литературных данных [4, 5] спектры КЛ всех образцов (пример спектра КЛ образца с европием и тербием – рисунок 1). В образце, содержащем только ионы европия, наблюдалась сравнительно слабая красная люминесценция (пример КЛ изображения – рисунок 2а). В образце, содержащем два вида РЗИ, интенсивность люминесценции европия увеличилась (пример КЛ изображения-рисунок 2б) почти в пять раз, хотя его содержание уменьшилось в 2 раза. При этом интенсивности КЛ наиболее яркой полосы тербия существенно уменьшилась.

Измерения кинетики полос излучения показали, что в присутствии европия время послесвечения полосы, связанной с ионом тербия, значительно уменьшается. Это приводит к более медленному насыщению интенсивности КЛ полосы излучения тербия от плотности тока.

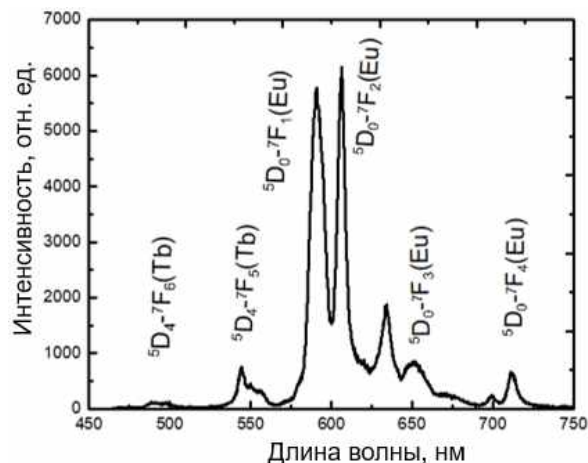


Рис. 1. Спектр КЛ образца, содержащего ионы европия и тербия.

Эти результаты показывают, что в образце, содержащем Eu/Tb , присутствует канал передачи энергии от тербия к европию.

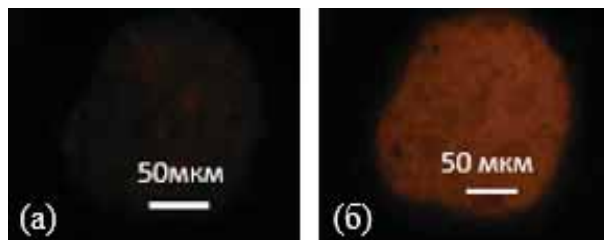


Рис. 2. Примеры КЛ изображений образцов: содержащий только европий $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.09})\text{O}_{1.91}$ (а); содержащий европий и тербий $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.045}\text{Tb}_{0.045})\text{O}_{1.91}$ (б).

В представленной работе был исследован процесс передачи энергии между тербием и европием в образцах кубического оксида циркония, активированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} . Процесс сенсibilизации приводит к значительному увеличению световых выходов европия. Дальнейшие исследования будут направлены на определение оптимального содержания РЗИ в этом материале для максимизации световых выходов.

1. E.V. Ivanova, V.A. Kravets, K.N. Orekhova, G.A. Gusev, T.B. Popova, M.A. Yagovkina, O.G. Bogdanova, B.E. Burakov, M.V. Zamoryanskaya. J. Alloys Compd, 2019, 808, 151778.

2. L. Huangqing, W. Lingling, C. Shuguang, Z. Bingsuo, P. Zhiwei. Appl. Surf. Sci., 2007, 253, 3872–3876.

3. Z. Yahiaoui, M.A. Hassairia, M. Dammaka, E. Cavalli, F. Mezzadri. J. Lumin., 2018, 194, 96–101.

4. M.V. Nazarova, D.Y. Jeona, J.H. Kanga, E.-J. Popovicib, L.-E. Muresanb, M.V. Zamoryanskaya, B.S. Tsukerblatd. Solid State Communications, 2004, 131, 307–311.

5. K. Binnemans. Coord. Chem. Rev, (2015), 295, 1–45.

Секция 6.
Рентгеновская кристаллооптика

Диагностика микропор в монокристаллах методом фазово-контрастного изображения в синхротронном излучении

Т.С. Аргунова¹, В.Г. Кон²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, 194021, С.-Петербург, РФ

² НИЦ "Курчатовский институт", пл. Курчатова, 1, 123182, Москва, РФ

Методом фазового контраста с использованием синхротронного излучения (СИ) можно получать изображения объектов с размерами микро- и наномасштаба. Другие методы имеют очень малое поле зрения. В рентгеновской микроскопии (РМ) используют фокусировку преломляющими линзами, зонными пластинками или зеркалами. В методе КДИ (когерентное дифракционное изображение) регистрируют картины от микро объектов на большом расстоянии и затем решают обратную задачу численно. Птайкография из серии картин КДИ позволяет восстановить параметры более крупных объектов [1].

Например, в методе КДИ размер пучка на образце должен быть меньше длины поперечной когерентности, не превышающей 100 мкм. Поэтому методы РМ и КДИ не подходят для диагностики пор, включений или микротрещин, распределенных с низкой плотностью в объеме почти совершенных кристаллов. Для этих целей нужен метод с большим полем зрения и для этого как раз подходит метод фазово-контрастного изображения на просвет [2, 3]. Метод фиксирует микродефекты через полный сдвиг фазы волнового поля излучения вдоль пути лучей в кристалле.

Известно, что размер фазово-контрастного изображения в ближнем поле равен размеру объекта. При этом расстояние между наиболее сильными осцилляциями коррелирует с истинным размером объекта при условии: $2r_1 < D$, где D – размер поперечного сечения объекта в направлении, перпендикулярном направлению пучка СИ; $r_1 = (\lambda r_d)^{1/2}$ – радиус первой зоны Френеля; где r_d – расстояние от объекта до детектора, λ – длина волны для максимума спектра излучения. Не зная D , нельзя установить априори пределы ближнего поля. В докладе обсуждаются возможности метода фазово-контрастного изображения на просвет для количественной визуализации пор со средним размером сечения, не превышающем нескольких микрон.

Рассмотрим цилиндрическую пору с диаметром 2 мкм в кристалле карбида кремния (SiC), который освещен пучком с энергией фотонов 16 кэВ от источника СИ на расстоянии 36 м. Теоретически обосновано и экспериментально установлено, что корректную оценку размеров сечения такой микропоры можно получить путем моделирования изображений, измеренных в широком интервале расстояний r_d [3]. Отметим, что регистрация изображений на очень малых расстояниях $r_d < 1$ см технически затруднена в силу конструкции системы регистрации и низкого качества изображений из-за паразитного шума, особенно сильного для излучения с широким спектром. Интересно узнать на каком расстоянии снизу возникает фазовый контраст в данном случае?

Ответ на него можно получить с помощью компьютерной программы PCI2d, разработанной нами для расчета двумерных фазово-контрастных изображений. На малых и средних расстояниях программа использует метод преобразования Фурье для расчета свертки волновой функции с пропагатором Френеля, а в дальнем поле – метод преобразования Фурье на специальной сетке. Код программы написан на языке ACL и является модулем более общей программы vkACL.jar [4].

Для численных экспериментов выбрана сетка точек с шагом $d = 0.1$ мкм и числом точек $N = 2048$. Все показанные ниже изображения показывают только половину расчетной области, в диапазоне от -51.2 до $+51.2$ мкм. На рис. 1,а показано изображение микротрубки на расстоянии $r_d = 0.1$ см. Края трубки находятся между пиками и минимумами с максимальной высотой.

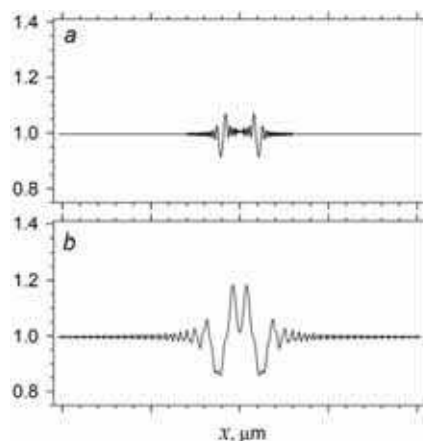


Рис. 1. Изображение поры в виде трубки диаметром 2 мкм на расстояниях 0.1 см (а) и 1 см (б).

Они формируются потому, что края поры отклоняют лучи к центральной оси цилиндра. Реальный размер трубки можно измерить прямо на расчетной картинке. На рис. 1,б показано изображение той же поры на расстоянии $r_d = 1$ см. Картинка стала шире, при этом два пика сблизились, но они еще не сливаются. Раширение можно объяснить, используя аналогию с квантовой механикой. Для рассматриваемой нами трубки возмущение локализовано в области размером $D = 2$ мкм. Значит трубка создает угловую расходимость излучения $A = \lambda/D$, где A – угол. Так в данном случае $A = 3.9 \cdot 10^{-5}$, то на расстоянии 1 см поперечный размер изображения можно оценить как 3.9 мкм, что уже почти в два раза больше диаметра поры. Как было сказано выше, критерием ближнего поля является диаметр первой зоны Френеля.

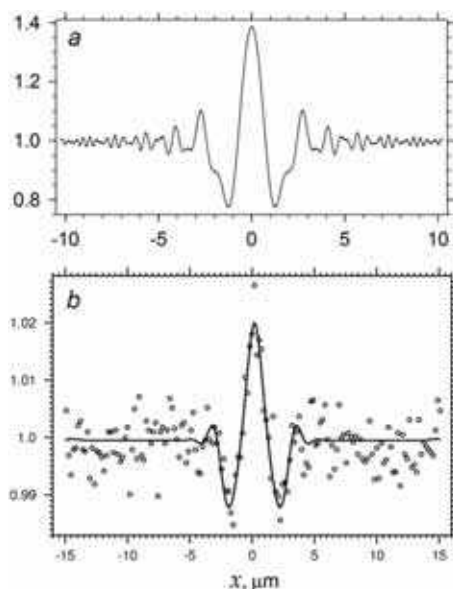


Рис. 2. (а) Расчетное изображение трубки диаметром 2 мкм на расстоянии 4 см. (б) Экспериментальное изображение, записанное на расстоянии 5 см (круглые маркеры). Кривая, полученная путем подгонки по программе FIMTIM [3] (сплошная линия).

Для расстояния $r_d = 1$ см диаметр $2r_1 = 1.8$ мкм, и он меньше диаметра трубки $D = 2$ мкм. Однако этот диаметр увеличивается пропорционально $r_d^{1/2}$. На расстоянии $r_d = 4$ см центральные пики схлопнулись в один пик (рис. 2,а). В этом случае происходит фокусировка центральной частью профиля сечения трубки, которая работает как линза. Можно оценить фокусное расстояние по формуле: $F = R/2\delta$, где $\delta = 1 - n$, n – коэффициент преломления для SiC. В нашем случае $\delta = 2.614 \cdot 10^{-6}$ и $F = 1.9$ см.

Экспериментальный профиль (рис. 2,б) не противоречит свойствам расчетного изображения, перечисленным выше. Однако он имеет только центральный максимум и сглаженные боковые осцилляции на фоне сильного шума, присущего излучению с широким спектром ($\Delta E/E \approx 0.7$). Последний позволяет фиксировать микротрубки через появление первой зоны Френеля, в то время как следующие зоны уже полностью подавлены. График, показанный на рис. 2,б сплошной линией, был получен методом моделирования профиля с использованием программы FIMTIM, описанной нами ранее в ряде статей (см., например, [3]).

Изображения в ближнем поле, представленные на рисунках 1,2, позволяют сформулировать общие принципы формирования профилей интенсивности. На очень малых расстояниях ($r_d = 0.1$ см) видны, в основном, края микropоры. Отклоняясь к центру поры, преломленные лучи формируют структуру из минимума и максимума. На средних расстояниях есть фокусировка центральной области сечения поры. Полный размер дифракционного изображения пропорционален расстоянию r_d , и его можно грубо оценить по формуле $\lambda r_d/D$. Кроме дифракции есть еще интерференция лучей, отклоненных за пределы поры и лучей идущих мимо поры. Они образуют осцилляции с периодом зон Френеля. Диаметр первой зоны Френеля равен $2(\lambda r_d)^{1/2}$.

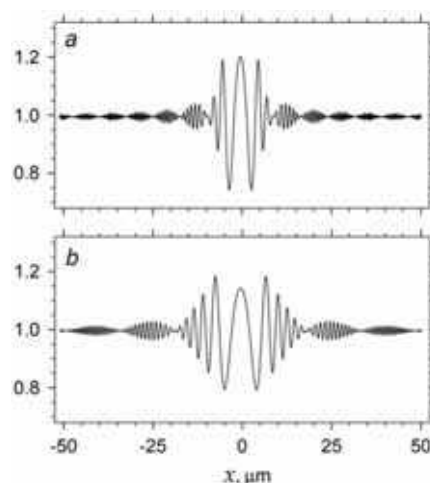


Рис. 3. Расчетные изображения трубки диаметром 2 мкм на расстояниях 20 см (а) и 40 см (б). Для $r_d = 20$ см диаметр первой зоны равен $2r_1 = 7.9$ мкм.

Условия дальнего поля формируются на расстояниях $r_d > 10$ см. При этом изображение трубки заметно меняется. Максимум в центре расширяется, а расстояние между первыми минимумами грубо соответствует диаметру первой зоны Френеля $2r_1$. В то же время возникают зоны Френеля более высокого порядка.

На рис. 3 показаны примеры изображений для расстояний $r_d = 20$ см (а) и 40 см (б). При еще большем увеличении расстояния картина в центре принципиально не изменяется, но увеличивается ее горизонтальный размер. В частности, графики, соответствующие расстояниям 40 см и 80 см полностью подобны. Размер зон Френеля пропорционален $r_d^{1/2}$, а период модуляции зон пропорционален r_d . Наибольший контраст виден внутри центрального периода модуляции, где на больших расстояниях можно зафиксировать много зон Френеля в когерентном освещении.

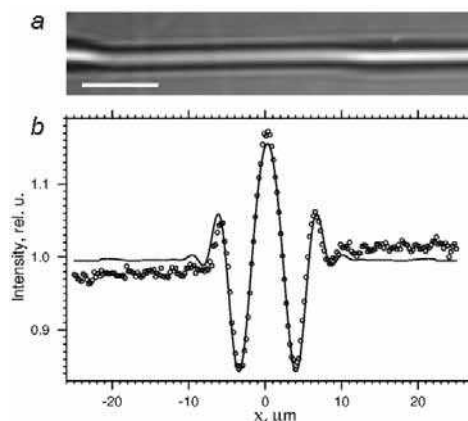


Рис. 4. Фазово-контрастное изображение микротрубки в кристалле SiC (а). Масштаб 30 мкм. (б) Результат моделирования экспериментального профиля интенсивности с использованием программы FIMTIM. Подробности в тексте.

Однако в реальном эксперименте когерентность недостаточная и много зон Френеля увидеть не удастся. Первая зона дает нам информацию о том, что пора присутствует в кристалле, но детали формы сечения получить нельзя.

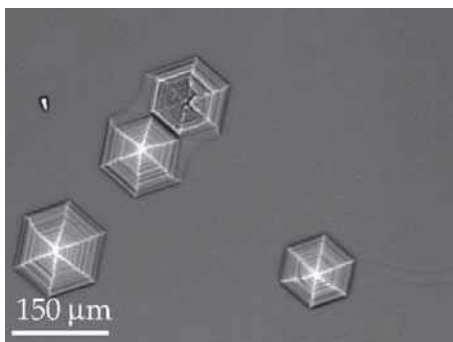


Рис. 5. Микропоры в монокристалле AlN. Расстояние $r_d = 15$ см.

Площадь сечения трубки определяется по величине контраста. На рис. 4 приведены изображения микротрубки в дальнем поле (a) и график, полученный путем моделирования профиля интенсивности, измеренной детектором на расстоянии $r_d = 40$ см (b). Условия эксперимента следующие: $\lambda = 0.775$ Å (многослойный монохроматор с $\Delta E/E = 0.4\%$). Эффективный размер пикселя детектора 0.45 мкм, а поле зрения 1804×2672 мкм². Толщина кристаллического образца SiC 50 мкм. Из условия наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных профилей определены значения диаметров: $a = 2.41$ мкм и $b = 2.38$ мкм, где a и b – поперечный и продольный диаметры эллиптического сечения микротрубки.

Из-за низкого уровня когерентности и невозможности локализации микропоры в объеме кристалла остается только численное решение обратной задачи с помощью программы FIMTIM, которая моделирует изображение поры с учетом всех указанных особенностей и находит параметры соответствующие экспериментальным данным.

Отметим, что кроме решения обратной задачи бывает необходимо просто выполнить расчет двумерных изображений микрообъектов довольно сложной формы. Для этой цели нами разработана программа PCI2d. В качестве примера рассмотрим моделирование микропоры гексагональной формы. Такие поры наблюдались в SiC, AlN, GaN и других гексагональных кристаллах. Определение параметров микропор путем моделирования их изображений проливает свет на проблему их образования.

На рис. 5 показано экспериментальное изображение микропор в слое AlN толщиной 0.75 мм. Поры имеют сложную структуру, сформированную из границ, террас, вершин и фасеток. Однако главная особенность, облегчающая получение количественных оценок, состоит в том, что они имеют довольно крупный размер. Можно ожидать, что это свойство исключает необходимость решения обратной задачи в ближнем поле. Для определения пределов ближнего поля выполнено моделирование изображений образца, представляющего собой пирамиду с шестиугольным основанием, вписанным в круг диаметром 10 мкм. Высота пирамиды равна 10 мкм, и она ориентирована перпендикулярно пучку СИ.

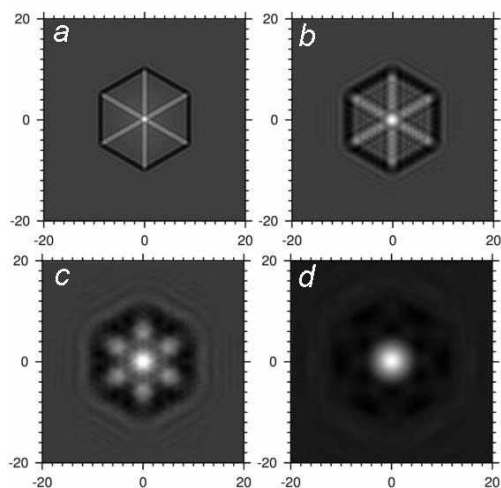


Рис. 6. Моделирование изображений поры в форме пирамиды. Энергия фотонов $E = 16$ кэВ. Материал: SiC. Расстояние r_d равно: (a) 1 см. (b) 4 см. (c) 16 см. (d) 64 см.

Изображения, полученные с помощью программы PCI2d, показаны на рис. 6. На расстоянии $r_d = 1$ см (рис. 6,a) ребра и дно пирамиды дают соответственно светлый и темный контраст. Скачок производной сдвига фазы изменяет знак из плюса в минус и обратно. Четкий краевой контур показывает, что размеры поры можно измерять на изображениях.

С ростом расстояния от 1 до 4 см контуры всех деталей постепенно размываются, и формируются осцилляции (рис. 6,b), расширяющие изображение. На расстоянии 16 см хорошо видна светлая область в центре, которая увеличивается в яркости и размере так, что при $r_d = 64$ см мелкие осцилляции уже почти не видны (рис. 6,c, d). Интерпретируя светлое пятно как пик фокусировки, делаем вывод, что для решения обратной задачи большие расстояния не интересны. Сравнение с рис. 5 показывает, что поры в AlN явно крупнее: при $r_d = 15$ см их контуры сохраняют четкость, а пик фокусировки еще не появился.

Итак, рассмотрены возможности метода фазово-контрастного изображения для количественной визуализации микропор в кристаллах. Представлены компьютерные программы. Получены полезные оценки пределов ближнего и дальнего поля, изменения размеров изображений в сравнении с объектом, длины фокусного расстояния. Даже при низком уровне когерентности можно получить надежные количественные оценки на микроуровне.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 19-29-12043 mk и 19-29-12041 mk.

1. *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications* (Eds: S. Mobilio, F. Boscherini, C. Meneghini), Springer-Verlag, Berlin, Germany 2015.

2. A. Snigirev, I. Snigireva, V. Kohn, S. Kuznetsov, *I. Schelokov*, Rev. Sci. Instrum. 1995, 66, 5486-5492.

3. T.S. Argunova, V.G. Kohn, *Physics – Uspekhi*, 2019, 62, 602-616. T.C. Аргунова, В.Г. Кон, УФН, 2019, 189, 643-658.

4. В.Г. Кон. <http://kohnvict.ucoz.ru/vkac/vkACLDrr.htm>

Новый метод математической реконструкции в рентгеновской микротомографии для исследования изменяющихся объектов.

А.В. Бузмаков^{1,3}, М.В. Григорьев², М.В. Чукалина^{1,3}, В.Е. Асадчиков¹, Д.П. Николаев^{4,3}

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский просп., 59

²ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,

Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6

³Смарт Энджинс Сервис, 117312, Москва,

⁴Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, Москва, Б. Каретный п., 19

Рентгеновская микротомография позволяет изучать внутреннюю трёхмерную структуру объектов по набору двумерных рентгеновских изображений. Традиционно при таких исследованиях предполагается, что структура объекта не меняется во время проведения измерений. Если же структура объекта меняется, то, при использовании традиционных методов реконструкции, в восстановленной структуре объекта появляются искажения – артефакты реконструкции. Существует целый класс объектов, изменение структуры которых происходит таким образом, что количество вещества (а с ним и поглощение рентгеновского излучения) в каждой точке объекта монотонно не убывает со временем. Примерами таких процессов можно назвать – течение жидкости в некоторых пористых средах, рост кристаллов, 3D-печать и др.

Для достижения временного разрешения используются различные подходы:

1. Моделирование динамики объекта последовательностью статичных состояний с проведением полной томографической съёмки на каждом шаге. [1]

2. Квазистатический метод предполагает, что объект меняется мало за время полной томографической съёмки. В этом случае от объекта непрерывно регистрируются проекции под разными направлениями, а томографическая реконструкция производится по набору проекций с бегущим окном. [2]

3. Создание модели объекта и включение этой модели в алгоритм реконструкции. [3]

В данной работе мы описываем новый подход к реконструкции динамических объектов, поглощение которых в любой точке может только увеличиваться за время томографического измерения. Таким условиям зачастую удовлетворяют гидродинамические системы, в которых течёт достаточно густая жидкость. В качестве возможного применения предлагаемого алгоритма можно рассматривать течение воды или нефти в пористой среде.

Опишем разработанный нами итерационный алгоритм реконструкции. Пусть I_n – проекция объекта, полученная при угле поворота a_n , в момент времени t_n , причём $t_i > t_j$, при $i > j$, $n = 1...N$. Пусть R_n – реконструкция состояния объекта в момент времени t_n . Исходя из нашей модели объекта для любой точки пространства при $i > j$ должно выполняться условие $R_i \geq R_j$, (1).

Шаг 0. Инициализация переменных. Создаём для каждого R_i синограмму S_i^{iter} , заполненную нулями

и содержащую проекционные данные для углов a_n , $n = 1...N$.

Шаг 1. Использование экспериментальных значений. В каждую синограмму S_i^{iter} на позицию a_i вставляем экспериментальную проекцию I_j .

Шаг 2. Реконструкция. Любым алгоритмом проводим томографическую реконструкцию S_i^{iter} и получаем решение на текущей итерации R_i^{iter} .

Шаг 3. Использование данных о модели объекта. Для каждой точки $\vec{r}$ проверяем, что выполняется условие (1).

$$R_i^{iter}(\vec{r}) = 0.5 \times \left(\max_{j=1..i} (R_j^{iter}(\vec{r})) + \min_{j=i..N} (R_j^{iter}(\vec{r})) \right)$$

Шаг 4. Использование данных о структуре среды, в которой распространяется жидкость. Если нам известна структура объекта, в котором распространяется жидкость (например, на основании предварительных томографических измерений среды без жидкости), то можно использовать эту информацию для ускорения сходимости алгоритма. Заменяем значения концентрации жидкости в тех пикселях, где нет пор, на 0.

Шаг 5. Переход в пространство синограмм. Если качество реконструкции R_i^{iter} не удовлетворительное по какому либо критерию, рассчитываем синограмму S_i^{iter} от каждого R_i^{iter} и переходим к Шагу 1.

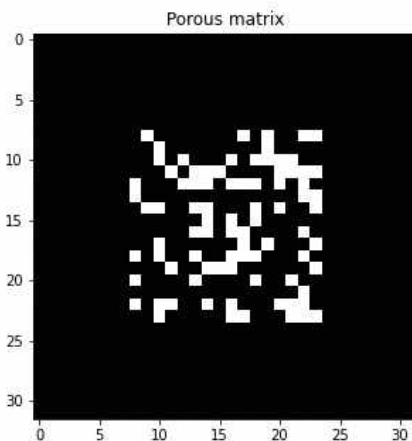


Рис.1 Модель одного слоя пористой среды. Белым цветом обозначены поры, которые может заполнять жидкость.

Разработка алгоритма проводилась для исследования динамики движения жидкости в пористых

структурах, поэтому тестирование проводилось на модельных цифровых пористых объектах.

Для демонстрации работы алгоритма использовалась модельная пористая структура, показанная на рис 1.

Для симуляции наполнения пористой среды жидкостью были синтезированы карты заполненности вокселей пор жидкостью в 100 точках по времени. Заполненность меняется в диапазоне от 0 (жидкости нет) до 1 (воксель полностью заполнен). Причём заполненность является неубывающей функцией от времени, т.е. количество жидкости в вокселе не убывает во времени.

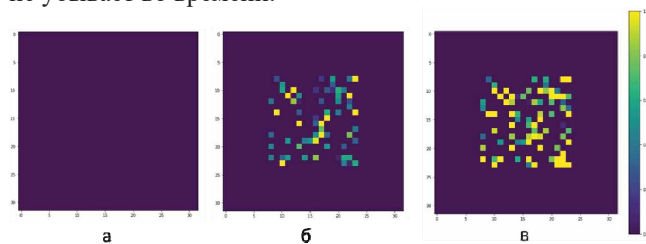


Рис. 2. Распределение жидкостей в вокселях пористой среды в разные моменты времени а) 0 сек., б) 50 сек., в) 100 сек.

В качестве алгоритма реконструкции использован на шаге 2 работы описываемого алгоритма был использован алгебраический метод SIRT из программного пакета ASTRA toolbox.

На рис 3 видно, что на 1000 шаге алгоритма реконструкция очень близка к модельному значению.

Таким образом, использование априорных данных в процессе томографической реконструкции (информация о неубывании количества жидкости в вокселях) позволило восстановить временную динамику течения жидкости в объекте имея лишь по одной проекции объекта на каждый момент времени, а наличие информации о структуре пор ускорило сходимость алгоритма.

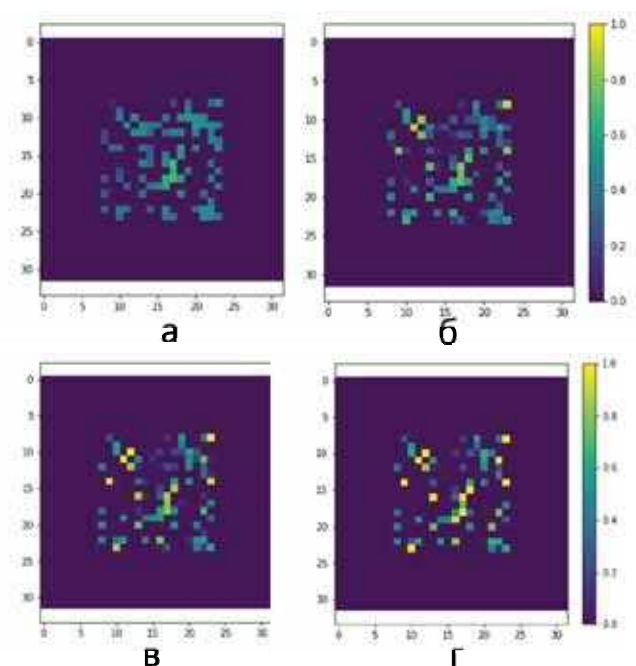


Рис. 3. Результат итерационного восстановления заполненности вокселей жидкостью на 50 сек. по времени а) 1-ая итерация, б) 200-ая итерация, в) 1000-ая итерация, г) модельное значение (ground truth).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части проведения томографических измерений и интерпретации результатов, Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (гранты 18-29-26028, 18-29-26019) в части томографической реконструкции.

[1] *dos Santos Rolo T. et al.* In vivo X-ray cinetomography for tracking morphological dynamics //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2014. – Т. 111. – №. 11. – С. 3921-3926.

[2] *Buurlage J. W. et al.* Real-time reconstruction and visualisation towards dynamic feedback control during time-resolved tomography experiments at toMcAt //Scientific Reports. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-11.

[3] *Zang G. et al.* Warp-and-project tomography for rapidly deforming objects //ACM Transactions on Graphics (TOG). – 2019. – Т. 38. – №. 4. – С. 1-13.

Экспериментальное исследование тонкой структуры рентгенодифракционных картин, полученных от двухблочных кристаллических систем с недифрагирующей зоной

Г.Р. Дрмеян^{1,2}

¹Институт Прикладных Проблем Физики НАН РА
Республика Армения, г. Ереван, ул. Грачья Нерсисяна 25, 0014
²Ширакский Государственный Университет им. М. Налбандяна,
Республика Армения, г. Гюмри,
E – mail: drm-henrik@mail.ru

Известно [1-3], что рентгеновские интерференционные картины возникают не только из-за различия ориентировок и межплоскостных расстояний отражающих плоскостей, но и из-за других фазовых сдвигов интерферирующих волн, возникающих при дифракции. Так как, при наличии воздушного зазора (недифрагирующей зоны) между блоками двухблочного интерферометра, пучки, налагающиеся на входной поверхности второго блока интерферометра, смещаются друг относительно друга, то возникают разности фаз между ними, следовательно, периодическое распределение интенсивности суммарной волны, т. е. формируется интерференционная картина. Такие картины можно назвать картинами смещения (линиями или полосами смещения). Получается, что возникновение полос смещения в двухблочных интерферометрах почти неизбежно: даже в идеальных двухблочных интерферометрах происходит смещение налагающихся волн друг относительно друга, следовательно, и возникают полосы смещения. Наши опыты показывают, что в случае двухблочного интерферометра полосы смещения возникают, если пользоваться достаточно широкими падающими пучками и расстояние между этими блоками сделать достаточно малыми, с таким расчетом, чтобы пучки, полученные в результате расщепления первичного пучка в первом блоке, налагались бы друг на друга во втором блоке. Однако рентгеновские дифракционные методы, которые имеют широкое применение при выявлении структурных несовершенств кристаллических материалов, имеют ограниченные возможности из-за недостаточности разрешения, в частности, невозможно выявить тонкую структуру рентгенодифракционных картин, полученных от двухблочных кристаллических систем с недифрагирующей зоной. Двухблочные интерферометры не нашли широкого применения, хотя, на наш взгляд, они более перспективны, так как однозначная расшифровка интерференционных картин, полученных от них - задача более простая, чем расшифровка картин трехблочных интерферометров. Поэтому, исследование рентгенодифракционных изображений несовершенств в кристаллах, полученных от этих систем, является актуальной задачей как для физики конденсированных сред, так и для производства полупроводниковых приборов.

Двухблочными интерферометрами пользовались разные авторы [4-11], применяя его для решения разных задач, в частности, исследована зависимость интерференционной картины, полученной

в двухблочном интерферометре, от характера первичного излучения. Однако, так как авторам этих работ не был известен метод увеличения интерференционных картин [12], то они не смогли наблюдать линии смещения, полученных от двухблочных систем, блоки которых сравнительно тонки. Более того, авторы этих работ ограничились исследованием только двухблочных систем, состоящих из достаточно толстых параллелепипедальных кристаллических пластин, а двухблочные системы, состоящие из параллелепипедальных тонких блоков и из комбинаций кристаллических блоков других форм (из клина и пластинок) ими не исследованы. Нами экспериментально исследованы структуры полос смещения, полученных от двухблочных кристаллических систем с недифрагирующей зоной, в зависимости как от толщины и формы их блоков, так и от ширины и ориентации недифрагирующей зоны. Показано, что период полос смещения прямо пропорционален сумме толщин блоков. Выявлена связь между периодом полос смещения и ширины недифрагирующей зоны. Показано, что когда блоки достаточно близки друг к другу и один из них или оба толстые, то наблюдается тонкая структура интерференционной картины – линий смещения, а когда оба блока тонкие, она не наблюдается. Экспериментально доказано, что увеличение ширины недифрагирующей зоны резко уменьшает период полос смещения. Предложен метод увеличения рентгенодифракционных картин, полученных в двухблочных кристаллических системах.

Список литературы

1. Аладжаджян Г.М., Кочарян А.К., Труни К.Г. // Кристаллография. 1979. 24. с. 1135.
2. Bushuev V.A., Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // Kristallografiya. 1996. 41 (5); 808; Kristallografiya. 1998 43 (4); 586 (in Russian)
3. Bushuev V.A. and Sergeev A.A. // Surface Investigation. 2001. V. 16 pp. 1429-1436.
4. Authier A., Miln A.D., Sauvage M. // Phys. Stat. sol. V. 1968. 26. 469-484.
5. Hart M., Milne A.D. // Acta Cryst. 1970. A26. 223.
6. Hashizume H., Ishida H., Kohra K., // Phys. Stat. sol. 1972 (a) 12. 453.
7. Bonse U., Te-Kaat E., // Phys Z. 1968. 214. 16.
8. Bonse U., Te-Kaat E., P. Spieker // (NBS Special publication 343. Gaithersburg 1971. pp. 291-295.

9. *Becker P., Bonse U., Appl J. // Cryst., 1974. 7. 593.*

10. *Drmeyan H.R. // Formation of X-Ray Shift fringes and a new method for determination of the differences sign of interplanar distances. Acta Crystallography. 2004. A60. p. 521-524.*

11. *Drmeyan H.R. // Use of Dependence of the Edge Effect and X-ray Focusing for the Interpretation of X-ray Diffraction Patterns. Journal*

of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Technigues. 2019. vol.13 pp. 508-510.

12. *Drmeyan H. R., Margaryan H. G. // X-Ray Diffraction Method of Investigation of Imperfections in Crystals Based on Interpretation of Sectional Topogram. Proceedings Part I, International Conference on Electron, Positro, Neutron and X-Ray Scattering under the External Influences. Yerevan-Meghri. Armenia 2019. pp 193-199.*

Управление параметров отраженного пучка жесткого рентгеновского излучения кристаллом кварца при наличии внешних воздействий

В.Р. Кочарян^{1,2}, А.С. Гоголев², Э.Г. Багдасарян¹, А.В. Шагвердян¹, А.Г. Мкртчян¹

¹ Институт прикладных проблем физики НАН Армении, 0014, Гр. Нерсисяна 25, Ереван, Армения

² Национальный исследовательский томский политехнический университет, 634050, пр. Ленина, 30, Томск, Россия

Получение интенсивных источников и базовых элементов «оптики» рентгеновского излучения коротковолнового диапазона с управляемыми рабочими параметрами (энергия, интенсивность, фокусное расстояние) дает возможность совершенствовать технологии используемые в медицине и расширить области применения рентгеновской дифрактометрии. В этом направлении свое особое и актуальное место занимают вопросы дифракции при внешних воздействиях. Например, для оптимизации необходимой дозы облучения пациентов нужно, чтобы из белого спектра рентгеновского излучения выделялось энергия от 30 кэВ до 250 кэВ с необходимой полосой, светосилой и плотностью излучения. С целью получения таких пучков свое особое и актуальное место занимают вопросы дифракции при внешних воздействиях. Например, наличие внешних акустических полей или температурного градиента в кристаллических монохроматорах позволяет управлять параметрами дифрагированного рентгеновского излучения в пространстве и во времени [1,2]. В работе [3,4] впервые наблюдается явление полной переборки рентгеновских лучей из направления прохождения в направлении отражения в монокристаллах кварца под действием температурного градиента или ультразвуковых колебаний. В случае геометрии дифракции Брэгга в монокристаллах обычно возбуждаются высокочастотные поверхностные акустические волны, который приводит к образованию дополнительных максимумов (сателлитов) и уменьшению основного максимума [5], который может использоваться как электронный аналог механического затвора. В работах [6] наблюдалось резкое уменьшение коэффициента поглощения рентгеновского излучения в геометрии Лауэ под влиянием температурного градиента перпендикулярного к отражающим атомным плоскостям. В работе [7] на основе монохроматоров с управляемыми параметрами, создан высокоразрешающий диффрактометр. В работе [8] экспериментально показано, что под действием температурного градиента угловая ширина полного перебрасываемого рентгеновского излучения зависит от толщины монокристалла кварца и эта зависимость прямо пропорциональная. В работах [9,10] экспериментально и теоретически показано, что с помощью акустического поля и температурного градиента можно контролировать местоположение фокуса отраженного излучения в

пространстве и времени, а также преобразовывать сферическую волну в плоскую. В этих работах экспериментально не рассмотрен вопрос о переборки и управления фокуса отраженного жесткого рентгеновского излучения (выше 30кэВ). Хотя именно в этом диапазоне получение интенсивных монохроматоров и линз с контролируемыми параметрами перспективно для использования в медицине [11] и астрономии [12].

С целью получения базовых элементов жесткого рентгеновского излучения (выше 30кэВ) с контролируемыми параметрами рассмотрены принципы и закономерности отражения жесткого рентгеновского излучения от кристалла кварца в геометрии Лауэ под влиянием температурного градиента в диапазоне выше 30 кэВ.

В эксперименте использован белый спектр рентгеновского излучения, который генерировался от рентгеновской трубки Мо БСВ-29 под напряжением 45кВ и анодным током 10мА. Эксперименты проводились по однокристалльной схеме Береговской дифракции в геометрии Лауэ, до падения на образец, пучок коллимировался с помощью двух щелей 0.1мм, расстояние между которыми - 20см. В качестве исследуемых образцов были использованы прямоугольные пластинки (30х30мм²) монокристалла кварца с толщинами 6мм и 9мм. Нагревающая грань пластины была параллельна отражающим атомным плоскостям (10 $\bar{1}$ 1), т.е. температурный градиент был приложен перпендикулярно отражающим атомным плоскостям, причем вектор температурного градиента и вектор дифракции были антипараллельны. Температурный градиент в образце создавался с помощью нихромовой спирали с сопротивлением 0.3 Ом. Подаваемая на спираль разность потенциалов было 40В, а ток изменялся от 0 до 25мА, который соответствует температурному градиенту 0 до 250 К/см между точками t_1 и t_2 . Для калибровки величины температурного градиента с током в разных точках ($t_1=0$ мм, $t_2=4$ мм, $t_3=15$ мм и $t_4=30$ мм) измерялась температура в поверхности кристалла, где t_1 соответствует нагревающей грани пластины. В области между t_1 и t_2 направлялся пучок рентгеновского излучения, где наблюдался максимальный температурный градиент. Экспериментально рассмотрена зависимость интенсивности отраженного рентгеновского излучения 30кэВ и 40кэВ из отражающих атомных плоскостей (10 $\bar{1}$ 1) от величины температурного градиента.

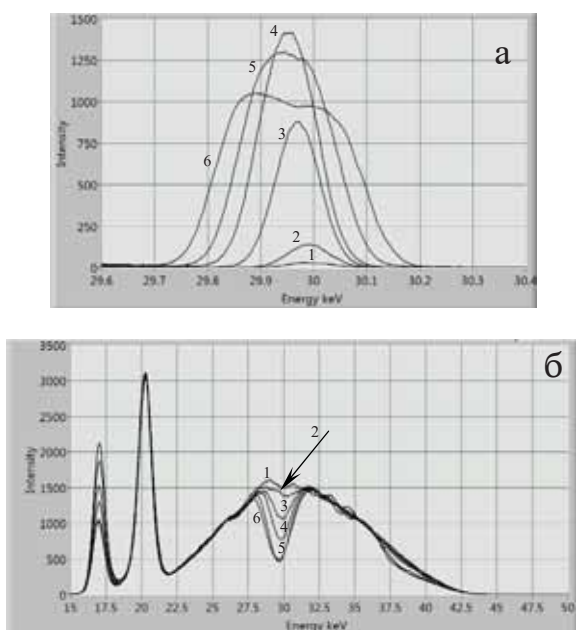
В экспериментах наблюдается увеличение интенсивностей отраженных пучков более 60 раз при энергии 30кэВ и более 45 раз при энергии 40кэВ,

когда толщина монокристалла составляет 6мм. При толщине монокристалла равной 9мм увеличение интенсивностей отраженных пучков достигает уровня в 90-110 раз для энергий фотонов 30 кэВ, а для энергий фотонов 40 кэВ увеличение получается больше 80 раза.

Множественное увеличение интенсивности обусловлено явлением полной переборки рентгеновского излучения от направления прохождения в направлении отражения с большой угловой шириной, которая намного больше, чем угловая ширина столба Дарвина и зависит от толщины исследуемого монокристалла.

Насыщение и резкое уменьшение интенсивности параллельно с увеличением температурного градиента обусловлено тем, что при больших деформациях длина экстинкции становится намного больше, чем эффективная область (толщина) дифракции каждого монохроматического излучения участвующей дифракции. Так как для энергии 40 кэВ длина экстинкции больше, чем для энергии 30 кэВ то насыщение получается при меньшем значении температурного градиента.

На рисунке 1 приведены спектры пучков отраженного и проходящего рентгеновского излучения от отражающих атомных плоскостей ($10\bar{1}1$) монокристалла кварца с толщиной 9мм при энергии отражения 30кэВ для разных значений температурного градиента. Спектры сняты спектрометром XR-100CR с разрешением 270 эВ на линии Am241 17,74



кэВ.

Рис.1 Спектры отраженного (а) и проходящего (б) рентгеновского пучка для разных значений температурного градиента: 1) $\Delta T/\Delta x=0$ К/см, 2) $\Delta T/\Delta x=10$ К/см, 3) $\Delta T/\Delta x=100$ К/см, 4) $\Delta T/\Delta x=150$ К/см, 5) $\Delta T/\Delta x=200$ К/см, 6) $\Delta T/\Delta x=250$ К/см.

Как видно из спектра отраженного рентгеновского пучка (рис. 1а), с увеличением значений температурного градиента происходит многократное увели-

чение интенсивности, уширение спектра (что обусловлено искривлением отражающих атомных плоскостей) и смещение спектра к направлению низких энергиях (что обусловлено увеличением межплоскостных расстояний отражающих атомных плоскостей). Одновременно исследовались характеристики эффекта переборки в спектре проходящего излучения в зависимости от величины температурного градиента (рис. 1б). В сплошном спектре проходящего пучка наблюдался провал, глубина которого определялась величиной температурного градиента и энергетическим разрешением детектора. Из рис. 2 видно, что с увеличением величины температурного градиента увеличивается интегральная интенсивность и ширина спектра отраженного пучка.

Явление фокусировки отраженного пучка под воздействием температурного градиента исследовано для пучков с энергией 40кэВ. Для наблюдения эффекта фокусировки и нахождения местоположения фокуса после кристалла-образца на расстояниях L_1 (4см), L_2 (35см), L_3 (70см) и L_4 (110см) снимались фронтальные сечения пучка без и под воздействием температурного градиента (при разных значениях тока подаваемого на спираль с шагом 10 мА). Зависимость фокусного расстояния отраженного пучка для семейства отражающих атомных плоскостей ($10\bar{1}1$) монокристалла кварца от величины температурного градиента приведено на рисунке 3. Из рисунка 3 видно, что с увеличением величины температурного градиента фокус приближается к кристаллу. Из рисунков 2 и 3 видно, что с увеличением величины температурного градиента параллельно приближением фокуса к кристаллу увеличивается интегральная интенсивность и ширина спектра отраженного пучка.

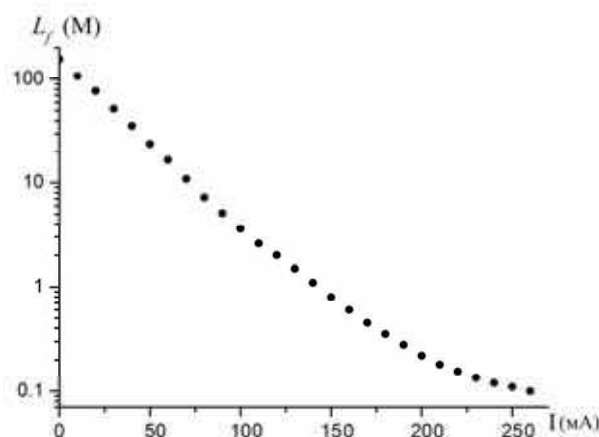


Рис.3 Зависимость фокусного расстояния отраженного пучка для семейства отражающих атомных плоскостей ($10\bar{1}1$) монокристалла кварца от величины температурного градиента.

Далее для изучения эффекта «переборки» в более жестком диапазоне, использовался белый спектр рентгеновского излучения, который генерировался вольфрамовой рентгеновской трубкой РАП-150МН

при напряжении до 120 кВ и токе 95 мкА. До падения на образец, пучок коллимировался с помощью двух щелей шириной 1 мм. Спектр отраженного рентгеновского излучения, при разных значениях температурного градиента приложенного на кристалл, измерены на расстоянии 50 см от кристалла (угол наблюдения ($2\theta_B$) было около $4,5^\circ$) в геометрии Лауэ. На рис. 4 приведен спектр отражающего излучения в зависимости от температурного градиента для кристалла кварца толщиной 9 мм в диапазоне $20\div 120$ кэВ. Для выбранной ориентации кристалла первый порядок дифракции соответствовал энергии 47 кэВ, а второй - 94 кэВ. Именно при этих энергиях в белом спектре проходящего излучения наблюдался провал, глубина которого определяется величиной градиента температуры и энергетическим разрешением детектора.

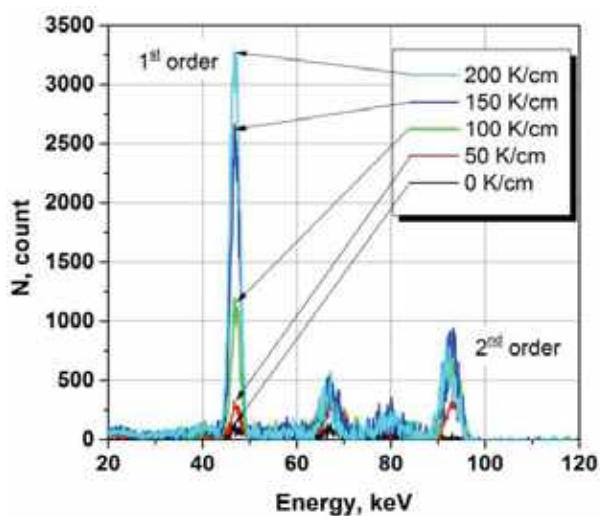


Рис.4 Спектр отраженного рентгеновского излучения в диапазонах $20\div 120$ кэВ для разных значениях температурного градиента $\Delta T/\Delta x$, приложенного к монокристаллу кварца толщиной 9 мм.

Для кристалла кварца толщиной 9 мм увеличение интенсивности отражающего рентгеновского излучения при присутствии температурного градиента наблюдалось на 2 порядка по сравнению без температурного градиента. Из рис. 4 видно, что при значениях температурного градиента $\Delta T/\Delta x = 200$ К/см энергия первого и второго порядка отраженного излучения равны $46,86 \pm 0,05$ и $93,33 \pm 0,05$ кэВ, а

их ширина составляет $2,2 \pm 0,1$ и $3,4 \pm 0,3$ кэВ соответственно. Таким образом, можно получить пучок с высокой интенсивностью и с большой спектральной шириной.

Таким образом, экспериментально получено, что используя отражение рентгеновского излучения от атомных плоскостей ($10\bar{1}1$) монокристалла кварца с Х-срезом можно увеличивать интенсивность и ширину спектра отраженного пучка с энергией от 30 кэВ до 100 кэВ на порядки, в зависимости от толщины монокристалла и величины применяемого температурного градиента. Таким образом, можно в большом диапазоне управлять параметрами пучка: из белого пучка отделить пучок с большой угловой и спектральной шириной, перебрасывать в направлении отражения, фокусировать и изменит фокусное расстояние.

1. A.R. Mkrtchyan, M.A. Navasardyan, R.G. Gabrielyan, L.A. Kocharian, R.N. Kuzmin, Solid State Communication, (1986) 59, 147-149.
2. V. Kocharian, A. Mkrtchyan, A. Gogolev, S. Khlopuzyan, P. Grigoryan. Advanced Materials Research, (2015) 1084, 107-110.
3. А.Р. Мкртчян, М.А. Навасардян, В.К. Мирзоян. Письма в ЖТФ, (1982) 8, 677-680.
4. А.Р. Мкртчян, М.А. Навасардян, Р.Г. Габрелян и др. Письма в ЖТФ, (1983) 9, 1181-1183.
5. D.V. Roshchupkin, D.V. Irzhak, V.V. Antipov. Appl. Phys. Lett., (2009) 94, 222903.
6. V.R. Kocharyan, R.Sh. Aleksanyan, K.G. Truni. Journal of Contemporary Physics, (2010) 45, 190-194.
7. A.R. Mkrtchyan, A.H. Mkrtchyan, V.R. Kocharyan, A.E. Movsisyan, S.B. Dabagov, A.P. Potylicyn. Journal of Contemporary Physics, (2013) 48, 141-143.
8. С.Н. Нореян, В.К. Мирзоян, В.Р. Кочарян. Известия НАН Армении, Физика, (2004) 39, 124-130.
9. R.G. Gabrielyan, H.A. Aslanyan. Phys. Stat. sol. (b), (1984) 123, K97.
10. A.R. Mkrtchyan, M.A. Navasardian, R.G. Gabrielyan, L.A. Kocharian, R.N. Kuzmin. Solid State Communications, (1986) 59, 147-151.
11. Y. Liu, J. Nelson, C. Holzner, J. C Andrews, P. Pianetta. J. Phys. D: Appl. Phys., (2013) 46, 494001.
12. V. Guidi, V. Bellucci, R. Camattari, I. Neri. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, (2013) 309, 249-253.

Особенности диагностики термомиграционных p -каналов Si(Al) методом трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии в геометрии Брэгга

А.А. Ломов¹, Б.М. Середин², В.И. Пунегов³, А.Ю. Белов⁴, С.Ю. Мартюшов⁵, И.В. Гаврус²

¹ Физико-технологический институт имени К.А. Валиева РАН, Россия, 117282, г. Москва, Нахимовский проспект, дом 36/1

² Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова Россия, 346400, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, дом 132

³ Физико-математический институт «Коми НЦ УрО РАН», Россия, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Оплесина, д.4

⁴ Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59

⁵ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, 108840 г. Москва, г. Троицк, Россия 108840, город Москва, город Троицк, улица Центральная, дом 7а

Развитые в последнюю четверть двадцатого века высокоразрешающие рентгеновские методики создали впечатление об их безграничных возможностях в интерпретации дифракционных данных [1]. Современные технологии часто преподносят для исследований непредсказуемые объекты-головоломки, свидетельствующие о незавершенности развития рентгеновских методик для восстановления структурных данных об этих объектах.

Для формирования кремниевых миниатюрных высоковольтных матричных фотопреобразователей солнечного излучения необходимо осуществить последовательное соединение фотоэлементов с p - n переходами, перпендикулярных рабочей поверхности матричной пластины [2]. Основная трудность в изготовлении такой матрицы заключается в организации локального легирования узких сквозных на всю толщину стандартной пластины чередующихся монокристаллических каналов с шириной менее 100 мкм. Использование процесса диффузионного легирования для этих целей нецелесообразно из-за размытия границы между основной матрицей пластины и обогащенной примесью областью, а также изменения концентрации акцепторов по глубине.

Альтернативным способом получения таких локальных сквозных областей может быть метод термомиграции (ТМ) [2, 3], позволяющий получать p - n переходы с резкими границами перпендикулярно поверхности подложки на всю ее толщину. Процесс термомиграции заключается в последовательной перекристаллизации кристаллического тела жидкой зоной растворителя, движущейся под действием градиента температуры. На рис. 1а,б показаны фрагменты проекционных топограмм со сформированными методом ТМ p -каналами Si(Al) вдоль плоскостей (1-10) в пластинах Si(111). Каналы хорошо видны в виде более плотных параллельных прямых с переменным по сечению канала контрастом. Центральные области каналов более светлые, чем изображения их границ, контраст которых значительно меняется в зависимости от направления вектора дифракции. Широкие черные линии, окаймляющие канал по обе его стороны обусловлены значительным градиентом напряжений. Несмотря на это термомиграционные каналы кремния на основе лигатуры алюминия, являются совершенными монокристаллическими областями с низкой плотностью дислокаций. Центральная часть канала светлая,

что говорит о динамическом характере рассеяния в объеме канала. В приповерхностных слоях матрицы пластины кремния на границах канала лежат полупетли. Их разбег от границы каналов составляет 2-3 ширины канала. Эти дислокации образованы за счет частичной релаксации напряжений на поверхности пластины, вызванных несоответствием параметров кристаллических решеток матрицы и p -канала в объеме пластины.

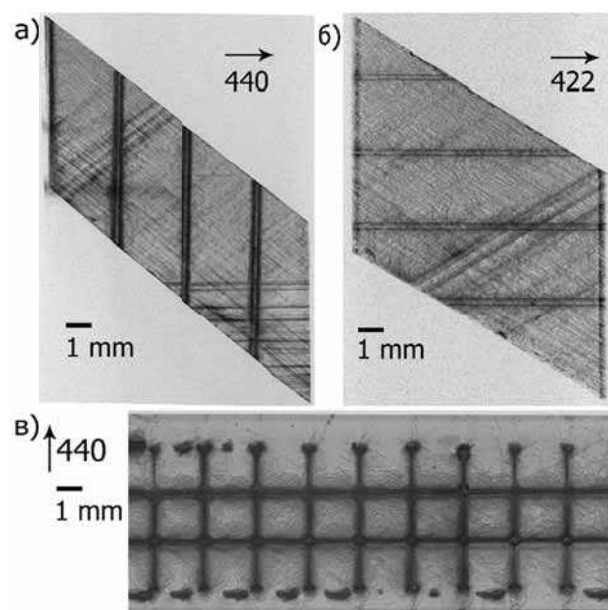


Рис. 1. Рентгеновские топограммы по методу Ланга пластин Si(111) с термомиграционными каналами Si(Al): параллельными (а, б) и взаимно –перпендикулярными (ячейка 2*2мм, 440 отр.) (в). Температура процесса $T \sim 1400\text{K}$. $\text{AgK}\alpha_1$ излучение.

В матрице образца также наблюдаются единичные полосы скольжения, вызванные релаксацией термических напряжений при проведении процессе термомиграции.

Казалось бы, при отсутствии дислокаций несоответствия и концентрации алюминия $\sim 10^{19}\text{см}^{-3}$ совершенство структуры приповерхностных слоев таких монокристаллических каналов из-за когерентного сопряжения кристаллических плоскостей с матрицей пластины не может быть изучено методом дифракции в геометрии Брэгга.

На рис. 2 представлены кривые дифракционного 111 и 333 отражения в геометрии Брэгга полученные на трехкристальном рентгеновском спектрометре ТРС (СКБ ИКАН РАН) при параллельном бездисперсионном расположении кристаллов с плоским кристаллом - монохроматором Si(111). Источником излучения служила рентгеновская трубка с медным анодом и видимым размером линейного фокуса в плоскости дифракции 0.05 мм и 10 мм перпендикулярно к ней. Размеры выходных щелей коллиматора были равны 0.08 и 2 мм соответственно.

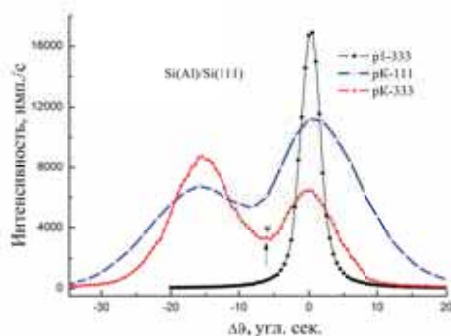


Рис. 2. Двухкристальные кривые дифракционного отражения от различных участков пластины Si(111) с ТМ каналом Si(Al) шириной 0.1–0.12 мм: вдали (p1-333) и в области р-канала (pK-111, pK-333). * - отражение от центральной части Si(Al) канала.

Видно, что в зависимости от места засветки (см. рис. 2) и порядка отражения рентгеновского пучка на кривых дифракционного отражения наблюдаются один пик (кривая p1), два пика (кривая pK-111) или два пика и максимум (кривая pK-333). Пик на дифракционной кривой p1-333 (участок поверхности между каналами) имеет полуширину 3.5 ° , что близко к значению 2.63° для совершенного кристалла кремния. На кривых КДО от участка поверхности с каналом Si(Al) в общем случае наблюдаются два более широких пика. Угловое расстояние $\Delta\theta$ между этими пиками на КДО обусловлено как деформацией $\Delta d/d$, так и разориентацией Ψ участков поверхности: $\Delta\theta = \Delta\theta(\Psi) + \Delta\theta(\Delta d/d)$. На представленных кривых КДО от 111 и 333 отражений видно, что величина $\Delta\theta$ не меняется и равна $\sim 16^{\circ}$. Это показывает, что пики, в первую очередь, обусловлены развернутыми относительно друг друга участками кристаллических плоскостей (111) образца вблизи границ канала Si(Al). Переход на 333 отражение позволил наблюдать на КДО появление при $\Delta\theta \sim -6^{\circ}$ слабого максимума (* на рис.2). Авторами ранее было показано, что по данным ВИМС в канале Si(Al) концентрация алюминия равна $0.85 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Подтверждение возможности зарегистрировать дифракцию от канала Si(Al) можно получить при анализе карты двумерного распределения интенсивности ($R_{\text{Si(Al)}} S_{\text{Si(Al)}} M_{\text{Si(Al)}}$) от 333 узла обратной решетки (рис. 3). Карта RSM строилась на основе массива сечений, полученных методом трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТРД). Для записи сечений ТРД перед детектором был дополни-

тельно установлен кристалл-анализатор Si(333). Карты RSM записывались от различных участков поверхности образца вблизи канала Si(Al).

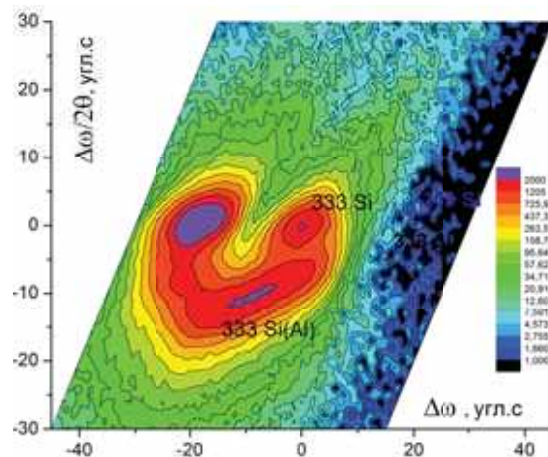


Рис. 2. RSM карта 333 отражения по Брэггу от ТМ канала Si(Al) шириной 0.1–0.12 мм в пластине Si(111). Плоские Si кристаллы монохроматор и анализатор. CuKα излучение.

Карта RSM на рис.3 выглядит по сравнению с картой от планарных структур необычно. Трансформация ее вида при смещении пучка по поверхности образца показывает, что рассеяние от канала Si(Al) является составленным от различных его частей и «замыленным» инструментальной функцией. Наблюдаемые при $\Delta\omega/2\theta=0$ угл.с два пика соответствуют пикам КДО вблизи центра канала (рис.2). Их положение на карте RSM связано с рассеянием на кристаллических плоскостях канала вблизи границы с матрицей пластины. Яркой особенностью на карте является дополнительный тяж в виде подковы с максимумом при $\Delta\omega=-10$ и $\Delta\omega/2\theta=-10$ угл.с. и соединяющийся с двумя пиками 333_Si. Для более детального анализа величины деформации кристаллической решетки в канале было проведено моделирование дифракции X-лучей с учетом места падения пучка на поверхность образца.

Теория динамической Брэгг дифракции рентгеновских лучей в кристаллах разработана для плоской пространственно неограниченной рентгеновской волны [4]. Для численного моделирования дифракции в геометрии Брэгга и расчета карт RSM в обратном пространстве предложен формализм пространственно ограниченных рентгеновских пучков, который рассмотрен для совершенного кристалла, кристалла с градиентом деформаций по глубине, кристалла с поверхностной решеткой другого материала и кристалла, промодулированного поверхностной акустической волной [5, и ссылки в ней].

К моменту выполнения работы в случае дифракции в кристалле кремния с термомиграционными каналами Si(Al) вышеуказанный формализм не пригоден, поскольку поле атомных смещений $u_A(x,z)$ отражающих плоскостей зависит от координат x и z и не является периодической функцией в пределах пространственного размера падающего рентгеновского пучка. Поэтому для вычисления углового распреде-

ления дифракционной интенсивности воспользуемся уравнениями дифракции [6] в косоугольной системе координат. Чтобы промоделировать карты RSM, мы использовали численный алгоритм "полушаговой производной" с граничными условиями для случая Брэгга [7]. При расчетах были учтены: L_x - засветка поверхности кристалла падающим пучком, L_z - глубина проникновения пучка в кристалл, $2a$ - размер канала, p и q - шаги интегрирования в направлении прохождения и дифракции рентгеновского пучка, соответственно.

При анализе брэгговской дифракции от монокристаллической пластины с термомиграционным каналом, ограниченным перпендикулярными к поверхности плоскостями, необходимо учесть изменение упругого поля за счет релаксации напряжений:

$$\sigma_{zz}(x,0)=0, \quad \sigma_{xz}(x,0)=0 \quad (1)$$

на свободной поверхности. Рассматривая термомиграционный канал как плоско-параллельное включение с однородным распределением атомов примеси, удобно представить поле смещений в кристалле в виде суммы двух составляющих:

$$u_i(x,z) = u_i^\infty(x) + \bar{u}_i(x,z), \quad (2)$$

где $u^\infty(x)$ – одномерное поле смещений включения в неограниченном кристалле. Поскольку в канале отлична от нуля связанная с полем $u^\infty(x)$ компонента напряжений $\sigma_{zz}^\infty(x) = -2Ge^0(1+\nu)/(1-\nu)$ (G – модуль сдвига), выполнение граничного условия (1) обеспечивается за счет составляющей $\bar{u}(x,z)$ поля смещений (2). Она определяется из решения плоской краевой задачи теории упругости для полубесконечного кристалла, на поверхности которого задано распределение нормальных напряжений [8]. Расчет поля деформации в термомиграционном канале Si(Al) представлен на рис.4. Видно, что деформация в канале является сильно неоднородной, и у поверхности кристалла ее значения могут даже несколько превышать величину собственной деформации e^0 .

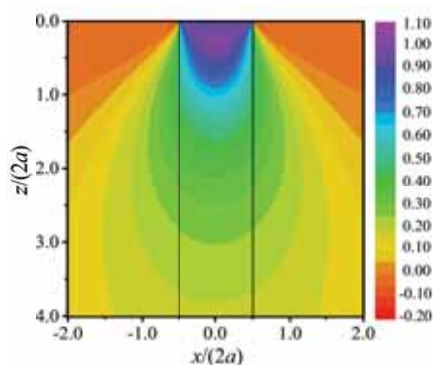


Рис. 4. Распределение деформаций $\varepsilon_{zz} = u_{z,z}$ в окрестности выхода термомиграционного канала Si(Al) на поверхность кристалла ($2a$ – ширина канала, $\nu = 0.278$).

Уравнения Такаги содержат компоненту градиента смещения $u_z(x,z)$ и для выполнения численного интегрирования необходимо учесть ее производные: $\partial u_z(x,z)/\partial z$ и $\partial u_z(x,z)/\partial x$, определяющие

изменение межплоскостных расстояний и наклон отражающих плоскостей. Расчет карты RSM (рис.5) выполнен для случая падения рентгеновского пучка в центре канала Si(Al) и величине деформации $\varepsilon_0 = 10^{-5}$. Ширина канала составляла $2a = 100 \mu\text{m}$ (рис.4).

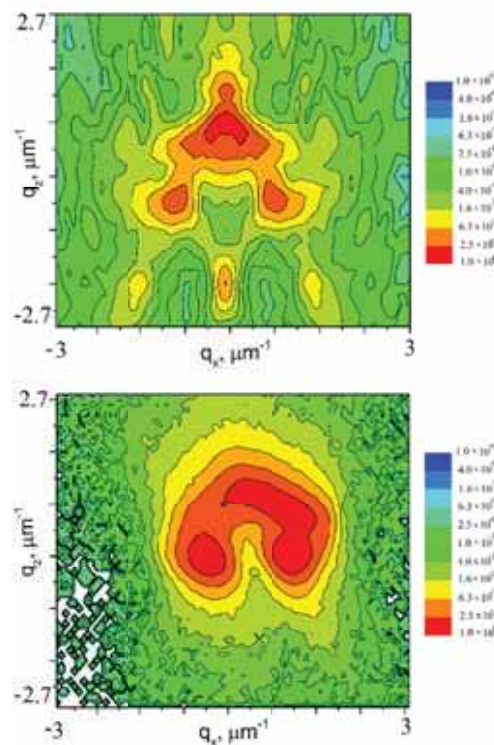


Рис. 5. Расчетная с учетом влияния инструментальной функции (а) и экспериментальная (б) карты RSM от монокристаллической пластины кремния Si с каналом Si(Al) в случае падения рентгеновского пучка в центре канала.

Анализ полученных результатов показывает, что методом Брэгговской дифракции высокого разрешения возможно извлечь информацию о наличии структурных искажений в кристаллической решетке канала вблизи поверхности. На основе моделирования рассеяния в рамках динамической теории можно восстановить модель структурных искажений и оценить концентрацию атомов примеси в ТМ узких вертикальных каналах в монокристаллических пластинах кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 19-07-00306.

1. D.K. Bawin, B.K. Tanner. *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*, London; Bristol, PA: Taylor & Francis, 1998.
2. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. *Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов*, М.: Металлургия, 1987. 232 с.
3. A.C. Norskog, R.M. Warner. J.AIP. Phys., 1981, 52(3), 1552-1554.
4. A. Authier. *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*. Oxford University Press, 2001.
5. V.I. Punegov. J. Appl. Cryst., 2019, 52, 1289-1298.
6. S. Takagi. Acta Cryst., 1962, 15, 1311-1312.
7. Y. Epelboin. Mater. Sci. Eng. 1985, 73, 1-43.
8. Yu.N. Rubtsov. *Mechanics of Deformable Solids* [in Russian], Nauka, Moscow, 1979.

Влияние γ -излучения на кристаллическую структуру эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

¹Нуриев Г.Р., ²Мехрабова М.А., ³Гасанов Н.Г., ⁴Казимова А.И., ¹Садыков Р.М.

¹Институт Физики НАНА, AZ1143, пр. Г.Джавида, 131, Баку, Азербайджан

²Институт Радиационных Проблем НАНА, AZ 1143, ул. Б. Вагабаде, 9, Баку, Азербайджан

³Бакинский Государственный Университет, ул.З.Халилова, 23, 1148, Баку, Азербайджан

⁴Гянджинский Государственный Университет, пр. Ш.И.Хатаи, Гянджа, Азербайджан

Тонкие пленки полумагнитных полупроводников (ПМП) привлекают большое внимание из-за возможностей их применения приборостроении. ПМП - это полупроводниковые кристаллы, в решетку которых частично замещаются магнитные ионы (Mn, Fe, Co и т. д.), что приводит к появлению интересных свойств в этих материалах. Наиболее широко исследовано семейство ПМП, легированных марганцем, в котором ион Mn^{2+} ($3d^5$) имеет основной свободный ионный уровень $^6S_{5/2}$. Одним из таких материалов является ПМП $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, которые кристаллизуются в структуре вюрцита [1-7].

Для изучения стойкости материалов к внешним воздействиям, в том числе и к γ -излучению, представляет большой интерес исследование влияния γ -излучения на физические свойства полупроводников [8].

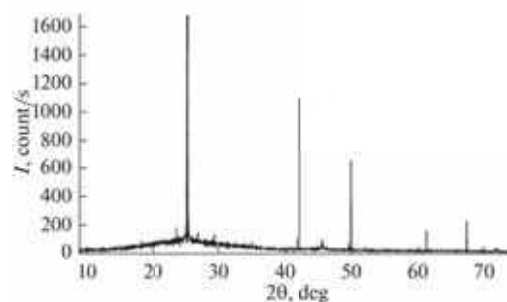
В данной работе было изучено влияние γ -излучения ($E=1,17\text{МэВ}$, $E=1,33\text{МэВ}$) на кристаллическую структуру тонких поликристаллических пленок ПМП $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.05$) на установке X-ray diffractometer BRUKER XRD D8 ADVANCE.

Рентгенодифрактометрический анализ - наиболее надежный экспериментальный метод получения информации о структуре и динамике кристаллической решетки твердых тел под влиянием внешних воздействий, т.е. давления, температуры и излучения. Этот метод позволяет идентифицировать фазы кристаллов, проводить их количественный анализ и определить атомную структуру. На самом деле исследовать образец сложного состава другими методами довольно сложно.

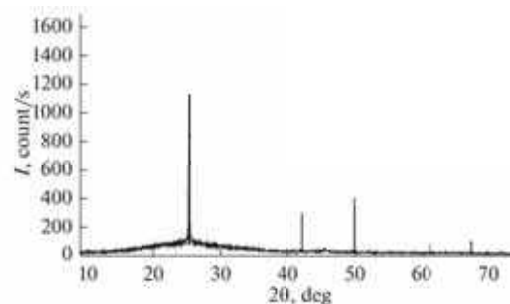
Тонкие пленки ПМП $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.05$) толщиной $0.5\div 1\text{мкм}$, были выращены на стеклянных подложках методом конденсации молекулярных пучков в вакууме 10^{-4}Па при температуре источника $T_{ист}=1000\text{--}1100\text{К}$, при температуре подложки $T_{п}=470\text{К}$. В качестве источника использовались синтезированные твердые растворы $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.05$).

Особенности роста и структуры пленок исследовались рентгенодифракционным методом. Исследования показали, что после γ -облучения образцов происходит изменения в рентгенодифрактометрических спектрах (рис.1). Тонкие пленки $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ облучались дважды. После первого облучения при дозе $D_\gamma=120\text{Гр}$ появляются новые рефлексы в XRD спектрах, интенсивность некоторых рефлексов меняется. После второго облучения при дозе $D_\gamma=220\text{Гр}$

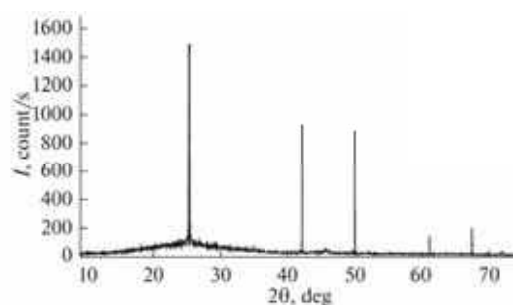
кристаллическая структура практически восстанавливается, а некоторые рефлексы малой интенсивности полностью исчезают.



а)



б)



в)

Рис.1. Рентгенодифрактометрические изображения тонких поликристаллических пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $x = 0,05$ а) $D_\gamma = 0$, б) $D_\gamma = 120\text{Гр}$, в) $D_\gamma = 220\text{Гр}$

Ключевые слова: Тонкая пленки, кристаллическая структура, поверхность, γ -излучение, XRD

Данная работа выполнена при финансовой поддержке проекта SOCAR-2019.

1. *Adachi S.* Cadmium-Based Semimagnetic Ternary Alloys ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, etc.). Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors. 1999, p. 602-608
2. *Furdyna J.K.*, Diluted Magnetic Semiconductors. J.Appl.Phys 1988, 64, 4, p.R29
3. *Mycielski A., Mycielski J.* Acceptors in semimagnetic semiconductors. Phys J.. Soc. Jpn. 1980, 49, p.809.
4. *Willardson P.K., Beer A.C.* (Eds.), Semimetals and Semiconductors, Academic Press, New York, 1988, 25,.
5. *Twardowski A.* Magnetism of Semimagnetic Semiconductors. Physica Scripta, 1991, 39, 124
6. *Mehrabova M.A., Nuriyev H.R., Hasanov N.H., Kerimova T.I., Kazimova A.I., Safarov N.A., Nazarov A.M.*. Dielectric properties of $\text{CdMnTe}(\text{Se})$ semimagnetic semiconductors. Conference Proceedings Modern Trends in Physics, Baku, 01-03 May, 2019, p.56-59
7. *Nuriyev I. R., Mehrabova M. A., Nazarov A. M., Hasanov N. H., Sadigov R. M., Farzaliyev S. S., Farajov N. V.* Structure and surface morphology of $\text{Cd}_{1-x}(\text{Mn}, \text{Fe})_x\text{Se}$ epitaxial films. Journal of surface investigation: X-ray, synchrotron and neutron techniques, 2019, V.13, № 6, p. 1083-1085
8. *Mehrabova M.A., Hasanov N.H., Huseynov N.I., Kazimova A.I., Asadov F.G.* Effect of defects on electronic structure of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ semimagnetic semiconductors. Journal of Radiation Reserches, 2018, v.5, №2, p.46-50.

Изучение ионного распыления монокристаллического кремния с целью формирования рентгенооптических элементов

А.Е. Пестов¹, М.С. Михайленко¹, А.К. Чернышев¹, М.В. Зорина¹, Н.И. Чхало

¹Институт физики микроструктур РАН, ул. Академическая, д. 7, Нижний Новгород, 607680.

Развитие современных источников рентгеновского излучения, а именно лазеров на свободных электронах и синхротронов 3+ и 4-го поколения ставят перед исследователями новые фундаментальные и технологические задачи. В части разработки оптики для монохроматизации, фокусировки, коллимации и т.п. существенно повышаются требования на качество как структуры элемента (кристаллическая или многослойная), так и его поверхности (форма и шероховатость). Современные требования к элементам скользящего падения приближаются к требованиям накладываемым на точность формы элементов нормального падения ЭУФ и МР диапазонов длин волн, а именно среднеквадратическое отклонение формы поверхности на уровне 1 нм, а шероховатость лучше 0,2-0,3 нм. Для задач монохроматизации необходима высококачественная кристаллическая структура. Важной характеристикой элементов оптики для источников рентгеновского излучения последнего поколения является тепловая стойкость. В первую очередь это связано с колоссальными тепловыми нагрузками, приходящимися на первый оптический элемент в схеме. На него может приходиться порядка кВт средней мощности, из которых всего порядка единиц процентов приходится на рабочий спектральный диапазон, остальное поглощается элементом и подложкой.

Наиболее перспективным материалом для этих целей видится монокристаллический кремний. Он обладает низким ТКЛР и высокой теплопроводностью при низких температурах, развитую технологию производства, обеспечивающую высокое качество кристаллической структуры. Хорошо развита методика полировки монокристаллического кремния любых ориентаций, однако, если мы говорим о придании формы, то тут возникают существенные сложности.

В мире кремний как правило обрабатывают на ультрапрецизионном микрофрезерном станке с алмазным резцом [1]. Эта технология достаточно неплохо отработана, но имеет ряд недостатков, с которыми следует потом долго бороться. Это формирующийся приповерхностный нарушенный слой и повышенная шероховатость в частности борозды с шагом резца. Поэтому в последнее время появляются работы с предложением финишной доводки поверхностей ионными пучками (IBF).

IBF развитая методика формирования прецизионных элементов рентгеновской оптики, обеспечивающая точность формы поверхности на уровне 1 нм по RMS и атомарно-гладкой шероховатостью. Однако данные результаты получены на аморфных материалах.

Ионная обработка кристаллических материалов довольно сложный и до конца не изученный процесс. Давно известно, что в случае с кристалличе-

скими мишенями взаимная ориентация кристаллографических плоскостей, среза кристалла и угла падения ионов на поверхность образца могут вносить существенную неоднозначность в процедуру ионно-пучкового травления [3].

В качестве образцов использовались пластины размером 15x15 мм, вырезанные из стандартных суперполированных кремниевых подложек (эффективная шероховатость $\sigma_{\text{eff}} \sim 0.2$ нм в диапазоне пространственных частот $\nu \in [4.9 \cdot 10^{-2} - 6.3 \cdot 10^1 \text{ } \mu\text{m}^{-1}]$) диаметром 100 мм и толщиной 0,5 мм с ориентацией $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Эксперименты проводились на установке ионного травления [3]. Контроль глубины травления производился с помощью “свидетеля” – аналогичный образец, часть которого закрывалась маской. В результате ионного травления на границе маски формировалась ступенька, высота которой измерялась на интерференционном микроскопе белого света TalySurf CCI2000. Для адекватного сравнения влияния ионного травления на шероховатость поверхности измерения шероховатости производились для съема материала на глубину порядка 2 мкм. Шероховатость поверхности оценивалась по методике, основанной на построении PSD-функции шероховатости по данным измерений на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT).

При нормальном падении ионов Ag на поверхность образца из кристаллического кремния с ориентацией $\langle 100 \rangle$ наблюдается существенный рост высоты среднеквадратической шероховатости (рис.1).

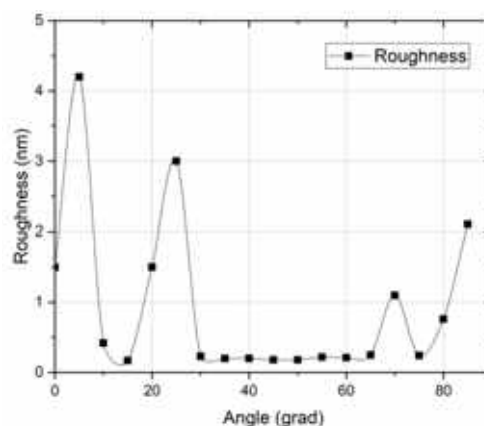


Рис. 1. Зависимость эффективной шероховатости от угла падения ионов на поверхность монокристаллического кремния (100). Энергия ионов – 400 эВ, плотность ионного тока – 0.39 мА/см²

Сглаживание шероховатости наблюдается в узком диапазоне углов падения ($\theta_{\text{пад}}=30^\circ\text{--}50^\circ$). Причем обнаружено, что размах высот (PV – peak-to-valley) имеет практически линейную зависимость от глубины (времени) травления (рис.2). Латеральные размеры неоднородностей также увеличиваются с увеличением глубины травления. Нормаль – оптимальный угол для ионно-пучковой обработки. Здесь не нужно думать о проекции пучка на поверхность при ее обработке малоразмерным ионным пучком или профиля маски при работе с широкоапертурным источником и при такой геометрии мы имеем максимальную плотность ионного тока. Поэтому было принято решение изучить поведение шероховатости поверхности под действием ионного травления для других ориентаций монокристаллического кремния с целью проведения глубокого травления (несколько мкм) без деградации шероховатости.

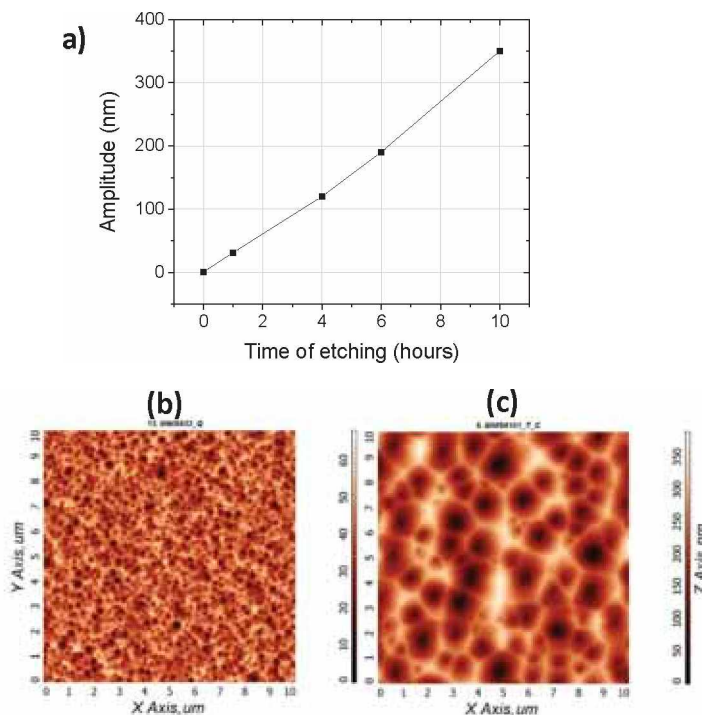


Рис. 2. Зависимость PV от времени травления (a); ASM кадры поверхности после 4 часов (b) и 10 часов (c) ионного травления.

Две другие рассмотренные в работе ориентации обеспечивают минимальную шероховатость ($\sigma_{\text{eff}} < 0.3 \text{ nm}$) в широком интервале углов от нормали почти до 60° при съеме материала до 2 мкм (рис.3). Более того при нормальном падении ионов на поверхность образца наблюдается заметное сглаживание и это для уже исходно супергладких поверхностей. Исходная шероховатость для образцов обеих ориентаций была порядка 0,2 нм. Пример ASM кад-

ра поверхности и построенных по ним PSD-функций шероховатостей представлены на рис.4 и рис.5.

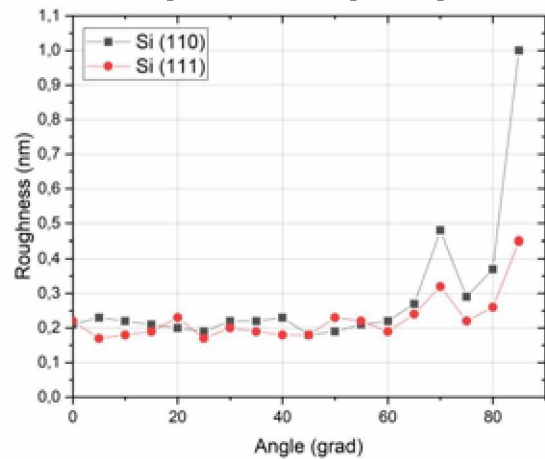


Рис. 3. Зависимость эффективной шероховатости от угла падения ионов на поверхность монокристаллического кремния (110) и (111). Энергия ионов – 800 эВ, плотность ионного тока – 0.39 mA/cm^2

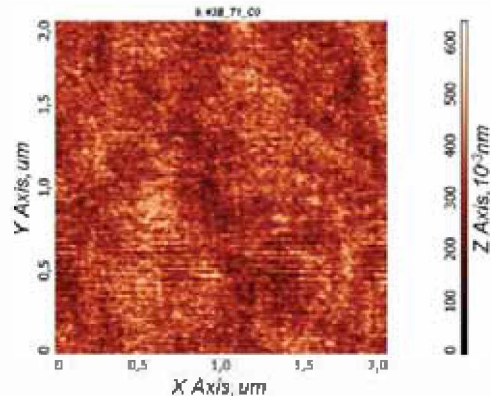


Рис. 4. ASM кадр поверхности кремния (110) после травления ионами аргона под нормалью с энергией 800 эВ.

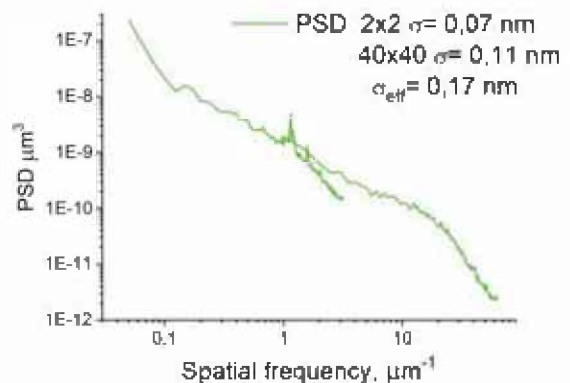


Рис. 4. PSD-функция поверхности после травления кремния (110). Энергия ионов – 800 эВ, плотность ионного тока – 0.39 mA/cm^2

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-72-20108) с использованием оборудования ЦКП “Физика и технологии микро- и наноструктур” при ИФМ РАН.

1. L.N. Abdulkadir et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology (2018) 96:173–208
2. N. I. Chkhalo et al. Polishing the surface of a z-cut KDP crystal by neutralized argon ions // Applied Optics. Vol. 57, No. 24. (2018)
3. N.I. Chkhalo et al. / Precision Engineering 48 (2017) 338–346

CVD монокристаллы алмаза высокого структурного совершенства для рентгеновской оптики.

С. Н. Поляков^{1,4}, А. А. Ломов², И. Л. Шутькина³, С. Ю. Мартюшов¹, В. Н. Денисов^{1,5}, В. Д. Бланк¹

¹Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, Центральная ул., д.7а

²Физико-технологический институт имени К.А. Валиева РАН, Россия, 117282, г. Москва, Нахимовский пр-т, д.36/1

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д.26

⁴Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Россия, 119991, ГСП-1 Москва, Ленинский пр-т, д.53

⁵Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, Физическая ул., д.5

В последние годы синтетические алмазы находят широкое применение в качестве элементов рентгеновской оптики, предназначенных для работы в мощных пучках синхротронов 4-го поколения (СИ) и лазеров на свободных электронах (ЛСЭ) [1-3]. Влияние примесных атомов в решетке алмаза на стойкость таких элементов в реальных условиях воздействия сверхъярких рентгеновских пучков до сих пор не изучено. Известно, что в синтетических алмазах, выращенных методом температурного градиента (НРНТ), могут присутствовать атомы металлов в силу особенностей этого метода роста [4]. Благодаря технологии роста алмазов из газовой фазы методом химического осаждения (CVD) возможно выращивание монокристаллов без примесных атомов металлов. Однако, гомоэпитаксиально выращенные кристаллы алмаза методом CVD, обычно содержат большое количество дефектов, являются блочными и сильно деформированными.

Современные требования к совершенству реальной структуры кристаллов, использующихся в качестве элементов рентгеновской оптики, очень высоки [5]. Для их изготовления требуются кристаллы с поперечными размерами вплоть до 10x10 мм² и толщиной от 30 мкм до 2 мм. При этом деформация кристаллической решетки должна быть на уровне 10⁻⁶, а содержание примесей порядка 10¹⁶ см⁻³. Такие кристаллы ранее удавалось выращивать только методом НРНТ. В работе [6] авторы показали, что благодаря использованию монокристаллических подложек типа Ib и высокой скорости роста удавалось выращивать монокристаллы хорошего качества и большого размера, но структурное совершенство CVD кристалла было ниже, чем у подложки.

В настоящей работе мы демонстрируем, что имеется принципиальная возможность выращивания методом CVD монокристаллов алмаза большого размера, структурное совершенство которых не уступает совершенству монокристаллов, выращенных методом НРНТ. Этот вывод сделан на основе экспериментальных данных, полученных методами двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии, проекционной и секционной топографии, а также фотолуминесценции. Установлено, что в отдельных участках кристалла размером 10x10x1.7 мм³ деформация кристаллической решетки $\Delta d/d$ не превышает 10⁻⁶ со статическим фактором Дебая-Валлера не более 0,02 и полуширинами кривых дифракционного отражения (КДО) близкими к теоретическому значению.

Для выращивания CVD кристалла мы использовали монокристаллическую подложку алмаза типа Ib с (100) ориентацией поверхности размером 10x10x0.7мм³. Выращенный монокристалл толщиной 1.7 мм затем отделялся от подложки с помощью технологического лазера с последующей полировкой поверхности.

На рис. 1 а, б представлены проекционные топограммы подложки и выращенного на ней CVD монокристалла.

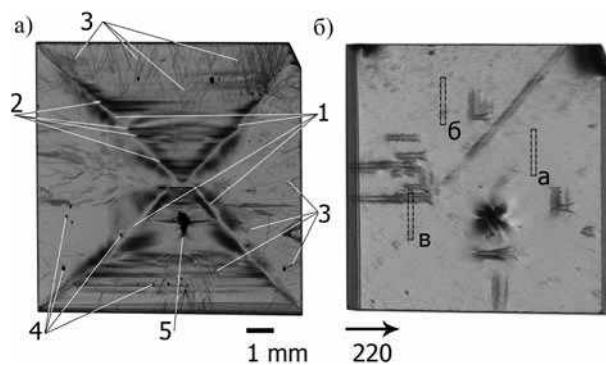


Рис. 1. Проекционные топограммы по Лангу подложки из алмаза типа Ib с ориентацией (100) (а) и CVD монокристалла (б), снятые с использованием AgK_α -излучения 5,4 кВт вращающегося анода.

Из рис. 1 а видно, что подложка содержит хорошо выраженные границы (1) секторов роста. Темные области в этих секторах обусловлены повышенным уровнем напряжений кристаллической решетки. Дефектные области, напоминающие страты (2), возможно, связаны с локальным скоплением микродефектов. Такие микродефекты образуются в объеме кристалла во время роста из-за неравномерного захвата примеси. Хорошо видно, что часть дислокаций (3) соединяются со стратами. Наличие таких дислокаций говорит о том, что микродефекты в слоях имеют различный размер и являются источниками различных по величине напряжений кристаллической решетки. В подложке также присутствуют отдельные включения (4), одно из которых (5) имеет достаточно большие размеры. Напряжения вокруг него настолько велики, что наследуются растущим CVD кристаллом. Сравнительный анализ проекционных топограмм CVD кристалла (рис.1 б) и подложки (рис.1 а) показал, что многие структурные дефекты подложки подавлены. Кроме того, на значительной части CVD кристалла алмаза размером 3x3 мм² на топограмме дефекты вообще отсутствуют. С другой стороны, на

топограмме обнаружен неизвестный тип крупномасштабных дефектов в виде полосок клиновидной формы с границами без контраста (рис.1б), обусловленными наличием напряжений. Небольшое их скопление наблюдается также и в левой части кристалла. Этими дефектами могут быть дефекты упаковки. Границы этих дефектов имеют явно нетипичный вид и могут представлять собой дефекты типа дисклиний [7]. Следует отметить, что такой тип дефектов рентгенотопографическими методами ранее в алмазах не наблюдался.

Для получения информации о распределении дефектов по толщине кристалла мы применили метод секционной рентгеновской топографии. Этот метод обычно используется для исследования почти совершенных кристаллов и идеально подходит для монокристаллов алмаза, мало поглощающих рентгеновское излучение [8, 9]. Он в двадцать раз чувствительнее проекционного метода Ланга в отношении слабых нарушений кристаллической решетки, поскольку основан на интерференционных явлениях в кристаллах. Важной его особенностью является наличие интерференционных полос или полос Като, которые наблюдаются лишь в кристаллах, деформация решетки которых $<10^{-6}$.

На рис. 2 (а, б, в) представлены секционные топограммы CVD кристалла алмаза, соответствующие бездефектной области (а), а также областей, которые содержат большие единичные структурные дефекты (б) и протяженные дефекты (в). Важно отметить, что четкие интерференционные полосы (полосы Като) наблюдаются вдоль всей выделенной области протяженностью ~ 3 мм (см. рис. 2 а). В дефектных же областях интерференционные полосы прерываются (см. рис. 2 б, в).

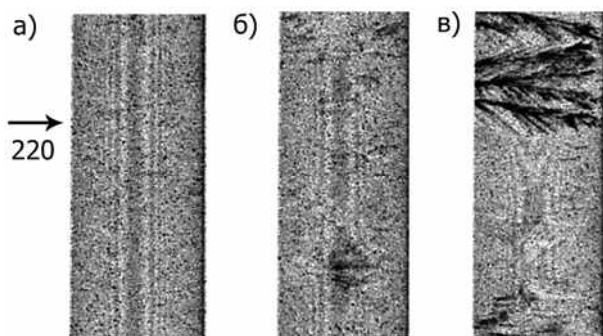


Рис. 2. Рентгеновские секционные топограммы различных областей CVD кристалла алмаза, соответствующие бездефектной области (а), области с отдельными объемными дефектами (б) и области с большим количеством дефектов (в).

Анализ секционных топограмм подложки показал, что в ее бездислокационных областях интерференционные полосы не наблюдались. Отсюда следует вывод о том, что структурное совершенство CVD кристалла в бездислокационных областях выше структурного совершенства подложки. Важно отметить, что поперечные размеры областей с четко выраженными полосами Като составляют до 3×4 мм², что вполне достаточно для изготовления элементов ди-

фракционной и преломляющей рентгеновской оптики.

Для получения количественной оценки структурного совершенства CVD кристаллов алмаза мы использовали метод двухкристалльных кривых дифракционного отражения в бездисперсионной схеме дифракции. В качестве первичного кристалла монохроматора использовали монокристаллическую пластину высокосовершенного алмаза типа Па (кристалл-эталон), выращенного методом НРНТ. Снимались и анализировались (400) кривые дифракционного отражения (КДО) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения.

На рис. 3 представлены экспериментальные КДО для бездефектной области, соответствующей секционной топограмме с четко выраженными полосами Като (рис.2а), а также расчетные кривые, полученные на основе динамической теории дифракции рентгеновских лучей [10].

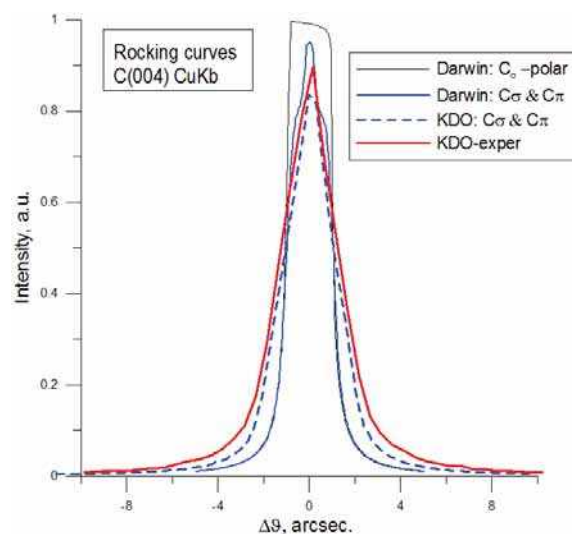


Рис. 3. Экспериментальная КДО (красного цвета) от структурно совершенной части образца CVD алмаза и расчетные КДО с учетом и без учета свертки с кристаллом – монохроматором (кривые Дарвина для σ и суммы σ и π поляризации). 004 отражение, $\text{CuK}\alpha$ излучение.

Сравнительный анализ экспериментальной КДО с рассчитанной теоретически с учетом свертки показал, что коэффициент отражения (80%) и полуширина (2.7-2.8 угл.с) кривых практически совпадают. Наблюдалось лишь небольшое уширение «хвостов» кривых вблизи максимума КДО, свидетельствующее о вкладе дополнительного рассеяния в регистрируемую интенсивность. Это может быть связано с диффузным рассеянием на крупных дефектах, малоугловым рассеянием на шероховатостях поверхности CVD кристалла, влиянием щелей коллиматора и др. Кроме того при записи КДО всегда остается открытым вопрос о качестве кристалла-монохроматора, с которым происходит свертка кривой от образца. Сравнительный количественный анализ позволяет сделать вывод о том, что структурное совершенство CVD алмаза не уступает совершенству НРНТ алмаза, а по таким параметрам, как наличие примесей и дефектов, даже превосходит его.

Прежде чем приступить к обсуждению механизма отстройки от дефектов подложки в растущем CVD кристалле алмаза кратко остановимся на существующих подходах, связанных с сопряжением кристаллических решеток на интерфейсе [11]. Из нескольких существующих подходов при решении этой проблемы уделим особое внимание подходу, связанным с псевдоморфизмом, то есть, когда сопряжение периодов решеток происходит постепенно до их полного соответствия через переходный слой. В большинстве случаев сопряжение решеток на интерфейсе происходит без псевдоморфизма за счет образования дислокаций несоответствия, что приводит к образованию малоугловых границ и росту блочного монокристалла. В нашем случае этого не наблюдалось, в отличие от структуры выращенных CVD кристаллов большого размера, в которых наблюдалось наличие блоков [6].

Для гомоэпитаксиального роста CVD кристалла мы использовали подложку монокристалла алмаза типа Ib с концентрацией одиночных азотных С-центров порядка 200 ppb. На рис. 4 представлены данные локального картографического фотолюминесцентного анализа торца образца, состоящего из Ib подложки, интерфейса и CVD кристалла. Спектры фотолюминесценции возбуждались лазерным лучом ($\lambda = 532$ нм), сфокусированным в пятно диаметром 1 мкм на поверхность торца образца. Сканирование образца осуществлялось с помощью прецизионного автоматизированного XYZ столика с шагом 10 мкм. Анализ основан на регистрации распределения флуоресценции азотно-вакансионных центров NV⁻ (637 нм) вдоль и поперек торца. Эти центры полностью отсутствуют в подложке. На начальной стадии роста CVD кристалла в ростовую среду добавлялся азот, и концентрация NV⁻ центров в интерфейсе достигала порядка 10 ppb. Через некоторое время дальнейший рост алмаза осуществлялся с меньшей концентрацией азота в ростовой среде. В результате концентрация NV⁻ центров в CVD монокристалле алмаза уменьшалась до ~ 3 ppb.

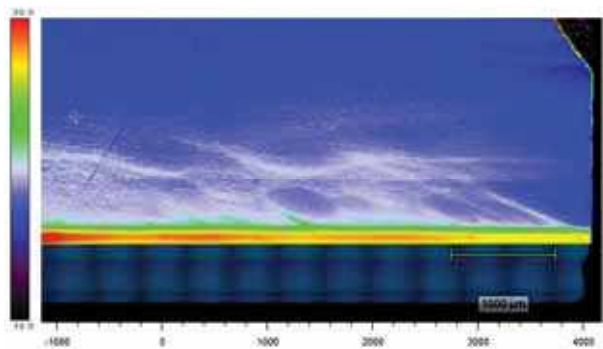


Рис. 4. Карта распределения флуоресценции азотно-вакансионных NV⁻ центров в торце образца: Ib подложка (700 мкм) - интерфейс (100 мкм) - CVD алмаз (1700 мкм).

Проведенные экспериментальные исследования методами двухкристальной рентгеновской дифрактометрии, проекционной и секционной топографии, а также фотолюминесценции, показали принципи-

альную возможность выращивания CVD монокристаллов алмаза, структурное совершенство которых не только не уступает совершенству НРНТ кристаллов алмаза, но и превышает их совершенство. Кристаллы такого качества могут использоваться для изготовления элементов рентгеновской оптики, пригодных для работы в мощных пучках источников синхротронного излучения нового поколения и рентгеновских лазеров.

1. Y.V. Shvyd'ko, S. Stoupin, V. Blank, S. Terentyev, Near 100% Bragg Reflectivity of X-ray, *Nature Photon.*, (2011), 5, 539-542.
2. J. Amann, W. Berg, V. Blank et al, Demonstration of self-seeding in a hard-X-ray free-electron laser, *Nature Photon.*, (2012), 6, 693-698.
3. I. Nam, C.-K. Min, Bonggi oh et al, High-brightness self-seeded X-ray free-electron laser covering the 3.5 keV to 14.6 keV range, *Nature Photon.*, (2021), 15, 1-7.
4. H. Sumiya, S. Satoh, High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal, *Diam. Relat. Mater.*, (1996), 5, 1359-1365
5. S. Polyakov, V. Denisov et al, Characterization of top-quality type IIa synthetic diamonds for new X-ray optics, *Diam. Relat. Mater.*, (2011), 20, 726-728
6. C.S. Yan, Y. Vohra, H.K. Mao, R.J. Hemley. Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, (2002), 99, 12523-12525
7. В.И. Владимиров, А.Е. Романов, Дисклинации в кристаллах, Ленинград, Наука, 1986, 224
8. М.Г. Мильвидский, Ю.А. Осипьян, И.А. Смирнова, Э.В. Суворов, Е.В. Шулаков. Наблюдение микродефектов в кремнии методами рентгеновской топографии, *Поверхность*, 2001, 6, 05-11
9. И.Л. Шульпина, Р.Н. Кютт, В.В. Ратников, И.А. Прохоров, И.Ж. Безбах, М.П. Щеглов. Методы рентгеновской дифракционной диагностики сильнолегированных монокристаллов полупроводников, *ЖТФ*, 2010, 4, 105-114.
10. S.A. Stepanov. X-ray Server, (1997), <http://x-server.gmca.aps.anl.gov>
11. С.Н. Поляков, А.Т. Рахимов, Н.В. Суетин, М.А. Тимофеев, А.А. Пилевский. Рост и структура эпитаксиальных алмазных пленок, выращенных на монокристаллах Si (111), *Письма в ЖЭТФ*, 1997, 65, 414-418.

Лауэ дифракция пространственно ограниченных рентгеновских пучков в периодических структурах

В.И. Пунегов

Физико-математический институт ФИЦ Коми научного центра УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Россия

Многослойные структуры (МС) используются в установках синхротронного излучения для транспортировки рентгеновских пучков, фокусировки излучения, в EUV литографии и в астрономии. Такие МС в основном относятся к отражателям скользящего рентгеновского излучения. Для фокусировки жестких рентгеновских лучей предложено создать многослойные Лауэ линзы [1]. Теоретические основы рентгеновской дифракции такими линзами представлены в [2]. Изготовление многослойных Лауэ линз является достаточно сложной проблемой, поэтому первым шагом в этом направлении является изучение Лауэ дифракции в МС с постоянным периодом [3]. В работе рассмотрена теория дифракции рентгеновских пучков в многослойных структурах в геометрии Лауэ. Для этого был использован формализм пространственно ограниченных рентгеновских полей [4,5].

Используя уравнения дифракции рентгеновских лучей в периодических структурах [4, 5], с учетом граничных условий Лауэ дифракции, получаем решение для амплитуды дифракционного микропучка в обратном пространстве

$$E_1(q_x, q_z) = \frac{ia_1 f \exp(i\psi L_x)}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\kappa \frac{\sin(\xi L_x / 2)}{\xi / 2} \hat{Y}_m(\kappa) \hat{Y}_{ex}(\kappa - q_z), \quad (1)$$

где $\xi = -\sqrt{[q_x - (q_z - 2\kappa) \tan \theta_B]^2 + 4a_1 a_{-1}}$, $a_0 = \pi \chi_0 / (\lambda \cos \theta_B)$, $a_1 = C \pi \chi_1 / (\lambda \cos \theta_B)$, $a_{-1} = a_1$, θ_B - угол Брэгга, χ_0 и χ_1 - Фурье коэффициенты рентгеновской поляризуемости в направлении прохождения и дифракции, соответственно, λ - длина волны рентгеновского излучения в вакууме, C - поляризационный фактор, f - фактор затухания, зависящий от дефектов в МС.

Трехосевая регистрация рентгеновских волн в обратном пространстве зависит от углового положения образца ω и анализатора (позиционно чувствительного детектора) ε [6,7]. В симметричной геометрии Лауэ эти углы связаны с проекциями отклонения вектора дифракции от условия Брэгга соотношениями

$$q_x = k \sin \theta_B (2\omega - \varepsilon) \quad \text{и}$$

$$q_z = -k \cos \theta_B \varepsilon.$$

Коэффициент

$$P(\kappa, L_{S1}) = \exp\left(-i\lambda \frac{L_{S1} \kappa^2}{4\pi (\cos \theta_B)^2}\right)$$

является пропагатором в Фурье пространстве [8] в приближении Френеля, L_{S1} - расстояние от пространственного ограничителя S_1 (коллиматора, щели и т.д.) до входной поверхности многослойной структуры.

Множитель в (1)

$$\hat{Y}_{in}(\kappa) = P(\kappa, L_{S1}) \frac{\sin(\kappa L_z^{(in)} / 2)}{\kappa / 2}$$

является граничной функцией падающей рентгеновской волны в Фурье пространстве, где

$L_z^{(in)} = w_1 / \cos \theta_B$, w_1 - ширина падающего рентгеновского микропучка (рис.1).

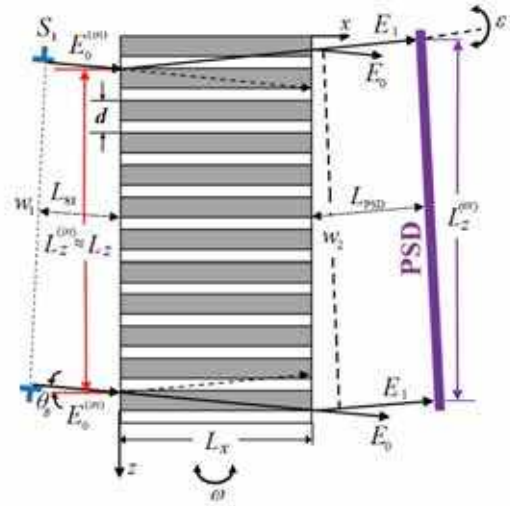


Рис. 1. Схематическое представление Лауэ дифракции в МС с глубиной L_x и толщиной L_z . Размер падающего пучка w_1 , проекция которого на входную грань мультислоя есть $L_z^{(in)} \approx L_z$. Расстояние от щели S_1 до входной грани ($x=0$) мультислоя - L_{S1} . Расстояние от выходной грани ($x=L_x$) до позиционно чувствительного детектора (PSD) - L_{PSD} . Поперечная ширина выходящего пучка - w_2 , вертикальный размер которого $L_z^{(ex)}$.

Второй множитель в (1)

$$\hat{Y}_{ex}(\kappa - q_z) = P(\kappa - q_z, L_{PSD}) \frac{\sin(L_z^{(ex)} [\kappa - q_z] / 2)}{[\kappa - q_z] / 2}$$

является коэффициентом пропускания дифрагированной волны в Фурье пространстве, $L_z^{(ex)}$ - ширина дифрагированного рентгеновского пучка. Распространение отраженной рентгеновской волны от многослойной структуры до PSD детектора (анализатора) описывается пропагатором

$$P(\kappa - q_z, L_{PSD}) = \exp\left(-i\lambda \frac{L_{PSD}}{4\pi (\cos \theta_B)^2} [\kappa - q_z]^2\right),$$

где L_{PSD} - расстояние от выходной поверхности МС до позиционно чувствительного детектора (PSD). Распределение дифрагированной интенсивности в обратном пространстве от многослойной структуры с ограниченным фронтом рентгеновских волн находится как

$$I_1(q_x, q_z) = |E_1(q_x, q_z)|^2. \quad (2)$$

Решение (1) с учетом (2) являются основным соотношением для расчетов карт распределения интенсивности рассеяния в обратном пространстве (reciprocal space map, RSM).

Мы выполнили численное моделирование углового распределения интенсивности рассеяния рент-

геновских лучей от многослойной структуры Mo/Si. Параметры многослойной структуры и характеристики падающего синхротронного излучения соответствуют экспериментальной работе [3]. Длина волны падающего синхротронного излучения составляла $\lambda = 0.1305$ nm. Период многослойной структуры Mo/Si равен $d = d_{\text{Mo}} + d_{\text{Si}} = 7$ nm, где $d_{\text{Mo}} = d_{\text{Si}} = 3.5$ nm, угол Брэгга $\theta_B = 2.25$ mrad. Оптические константы для этой МС получены с использованием рентгеновского сервера [9].

На рис.2 показан маятниковый эффект для совершенной и несовершенной многослойной структуры Mo/Si. Наличие дефектов в МС приводит к увеличению периода маятниковой бахромы (рис.2b).

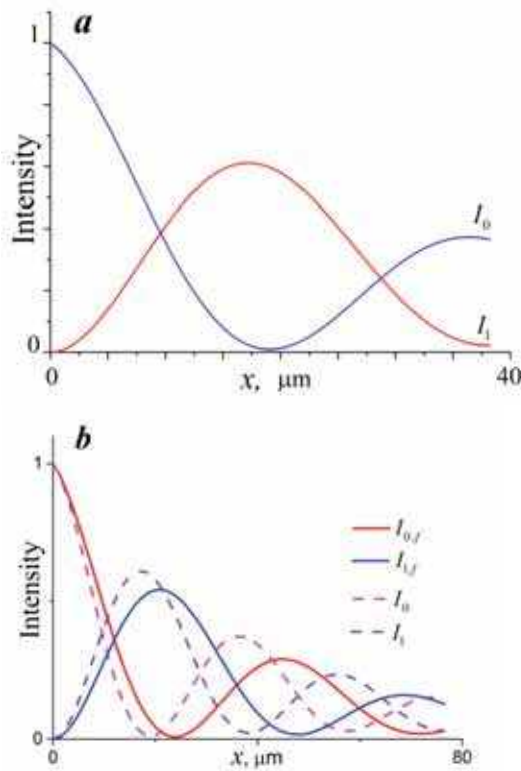


Рис. 2. Расчетные распределения проходящей $I_0(x)$, $I_{0,f}(x)$ и дифракционной $I_1(x)$, $I_{1,f}(x)$ интенсивности внутри совершенного ($f = 1$) $I_{0,1}(x)$ (a) и несовершенного $I_{0,1,f}(x)$ ($f = 0.8$) (b) МС Mo/Si.

Динамическая Лауэ дифракция рентгеновских лучей в многослойных структурах ассоциирует с так называемым маятниковым эффектом (*Pendellösung*), когда интенсивность рентгеновского пучка проходящей волны перекачивается в дифракционный пучок и далее, с увеличением глубины, наоборот, интенсивность дифрагированной волны передается в направление проходящего пучка. Период таких маятниковых осцилляций в симметричной геометрии Лауэ равен $L_{\text{Pen}} = \lambda |\cos \theta_B| / (C|\chi_1|)$.

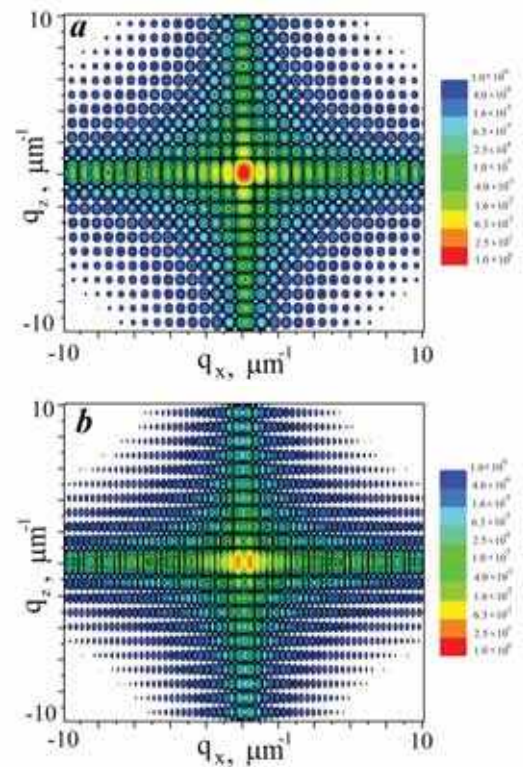


Рис. 3. Расчетные карты RSM дифракционной интенсивности с энергией синхротронного излучения 9.5 кэВ от многослойной структуры Mo/Si секционированной глубиной $L_x = I_{\text{Pen}}^{\text{MoSi}} / 2$ (a) и $L_x = I_{\text{Pen}}^{\text{MoSi}}$ (b) для граничных условий в приближении геометрической оптики.

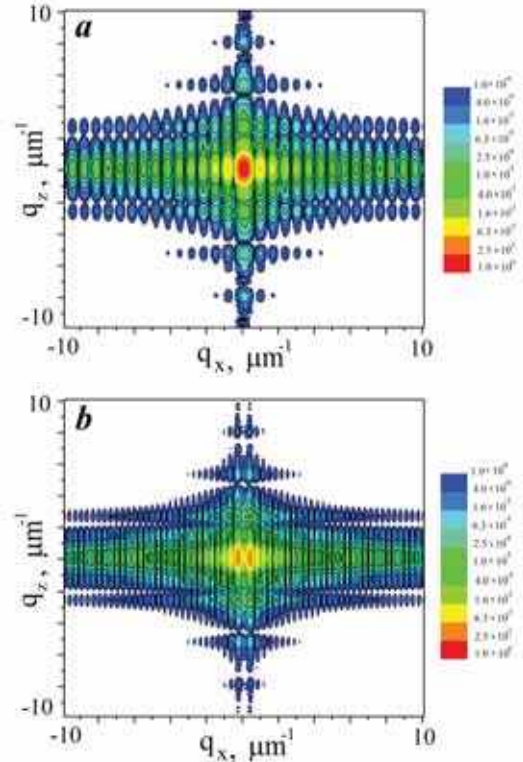


Рис. 4. Расчетные карты RSMs дифракционной интенсивности с энергией синхротронного излучения 9.5 кэВ от многослойной структуры Mo/Si секционированной глубиной $L_x = I_{\text{Pen}}^{\text{MoSi}} / 2$ (a) и $L_x = I_{\text{Pen}}^{\text{MoSi}}$ (b) для граничных условий в приближении Френеля. $L_{s1} = 30$ мм, $L_{\text{PSD}} = 40$ мм.

Поскольку при малых углах Брэгга $\cos\theta_B \approx 1$, период маятниковых осцилляций обратно пропорционален Фурье коэффициенту рентгеновской поляризуемости в дифракционном направлении. Для совершенной многослойной структуры Mo/Si этот период равен $l_{Pen}^{MoSi/Si} = 38.2 \mu\text{m}$.

Численные расчеты карт RSM выполнены для многослойных структур Mo/Si с секционированными глубинами $L_x = l_{Pen}^{MoSi} / 2 = 19.2 \mu\text{m}$ и $L_x = l_{Pen}^{MoSi} = 38.2 \mu\text{m}$. Ширина падающего рентгеновского микропучка равна $w_1 \approx L_z = 14 \mu\text{m}$ (рис.1). Результаты вычислений в рамках геометрической оптики представлены на рис.3. Отметим, что для секционной глубины, равной периоду маятниковых осцилляций, наблюдается расщепление главного дифракционного пика (рис.3b).

На рис.4 показаны расчетные карты RSM для граничных условий в приближении Френеля. Сравнивая результаты на рис.3 и 4, легко видеть, что угловые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в случае геометрической оптики и приближения Френеля отличаются.

Таким образом, теоретически исследована Лауэ дифракция рентгеновских микропучков в секционированных многослойных структурах. Как и в гео-

метрии Брэгга [4], в случае Лауэ дифракции микропучков при выполнении расчетов карт RSM всегда необходимо выбирать граничные условия в приближении Френеля. Отметим, что решение (1) справедливо только для МС с постоянным периодом. Для аperiodических многослойных структур необходимо численно интегрировать уравнения рентгеновской дифракции [2].

1. J. Maser, G B Stephenson, S. Vogt, Y. Wenbing, A. Macrander, H.C.Kang, L. Chian, R. Conley, Proc. SPIE. 2004, 5539, 185-194.
2. V.I. Punegov, 2020 JETP Letters. 111, 376-382.
3. H.C. Kang, G.B. Stephenson, C. Liu, R. Conley, A.T. Macrander, J. Maser, S. Bajt, H.N. Chapman, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 151109.
4. V.I. Punegov, A.V. Karpov, *Acta Cryst. A*, 2021, **77**, 117-125.
5. V.I. Punegov, K.M. Pavlov, A.V. Karpov, N.N. Faleev, *J. Appl. Cryst.* 2017, 50, 1256-1266.
6. V.I. Punegov, *Physics-Uspekhi*. 2015, 58, 419-445.
7. A. Iida, K. Kohra, *Phys. Status Solidi (A)*, 1979, 51, 533-542.
8. V.G. Kohn, I. Snigireva, A. Snigirev, *Phys. Status Solidi B*. 2000, 222, 407-423.
9. S. Stepanov, R. Forrest, *J. Appl. Cryst.* 2008, 41, 958-962.

Устройство монохроматора для характеристики параметров двумерных энергодисперсионных рентгеновских детекторов

В.Е. Асадчиков¹, Ю.М. Дымшиц¹, А.В. Лапкин², В.А. Рожков², Б.С. Рошин¹, Е.А. Черепанова², Г.А. Шелков²

¹ *Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук
119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59*

² *Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6*

Разработано и изготовлено устройство перемещения кристалла-монохроматора для обеспечения условий тестирования эффективности в режиме счёта квантов одной энергии новых рентгеновских детекторов, в частности, основанных на гибридных пиксельных микросхемах считывания семейства Medipix [1].

Международная коллаборация Medipix базируется в Европейском центре ядерных исследований (CERN). Гибридная технология производства пиксельных детекторов, что означает соединение чувствительного полупроводникового слоя детектора с электроникой считывания пайкой методом перевернутого кристалла, была разработана для детекторов в физике частиц, но со временем была показана возможность применения данной технологии для решения прикладных задач, например, получение рентгеновских изображений и рентгеновской компьютерной томографии. Гибридная технология позволяет использовать различные материалы чувствительных элементов (Si, GaAs, CdTe, CZT) в зависимости от области применения детектора: полупроводники, микроканальные пластины и даже газовые камеры.

В микросхеме Timerix, реализованы режимы, основанные на временной информации о сигнале, возникшем при прохождении частицы:

- Medipix или счетный режим: считается сколько раз во временном окне сигнал с усилителя превышает заданный порог по энергии, т.е. число зарегистрированных частиц;
- Time-over-Threshold (TOT) режим или режим измерения энергии: измеряется длительность пребывания сигнала с усилителя над порогом по энергии;
- Time-of-arrival (TOA) режим или режим измерения времени: считается время с момента превышения сигналом с усилителя порогового уровня до момента закрытия временного окна;

Созданная оснастка предусматривает работу с микрофокусной рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом, диапазон энергий излучения 30-120 кэВ.

Рассчитаны угловые диапазоны для двух кристаллов: пиролитического графита и лейкосапфира. Оценочные значения степени монохроматичности ($\Delta\lambda/\lambda$) составили 10^{-2} для графита и 10^{-4} для лейкосапфира. При этом эффективность отражения для графита ожидается на уровне 10-15%, а для лейкосапфира на уровне 5%. Внешний вид устройства представлен на рис. 1.

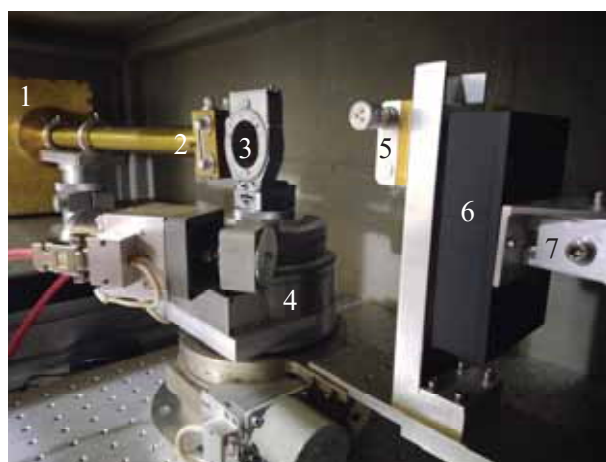


Рис. 1. Установка для тестирования рентгеновских детекторов: 1 – источник излучения; 2 – коллиматор; 3 – кристаллодержатель; 4 – гониометр с системой приводов; 5 – цель детектора; 6 – детектор; 7 – устройство перемещения детектора.

Программное обеспечение позволяет задавать нужное значение энергии или длины волны излучения, после чего, система поворачивает кристалл на угол Брэгга, а детектор на удвоенный угол. Из-за ограниченной ширины дифракционного отражения от кристалла, оценка эффективности счёта предполагается путем сканирования детектором вдоль одной координаты.

1. <https://medipix.web.cern.ch>

Исследование распространения поверхностных и псевдоповерхностных акустических волн в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии

Д.В. Рошупкин, Д.В. Иржак, Е.В. Емелин, О.А. Плотицына

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо-чистых материалов Российской академии наук,

142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 6

Кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 активно используются в акустоэлектронике, акустооптике и оптоэлектронике благодаря большим значениям пьезоэлектрических модулей и коэффициентов электро-механической связи. Сегодня широкое применение нашли практически только YZ- и 128° Y- срезы кристалла LiNbO_3 и 36° YX- срез кристалла LiTaO_3 . Существует еще ряд срезов кристаллов, которые могут представлять потенциальный интерес для применения в акустоэлектронике и акустооптике. В целом ряде срезов кристаллов существует возможность применения как поверхностных (ПАВ), так и псевдоповерхностных акустических волн (ППАВ).

Обычно для измерения скоростей акустических волн и коэффициентов электро-механической связи используют электроизмерительные методы. Однако данные методы работают на основе сравнения входного и выходного сигналов акустоэлектронного устройства. В настоящей работе предлагается исследовать процесс распространения ПАВ и ППАВ на поверхность подложек кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 современными методами, позволяющими визуализировать акустические волновые поля на поверхности кристаллов в режиме реального времени и исследовать реальную деформацию кристаллической решетки акустической волной. Для данных целей можно использовать методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской топографии и рентгеновской дифрактометрии.

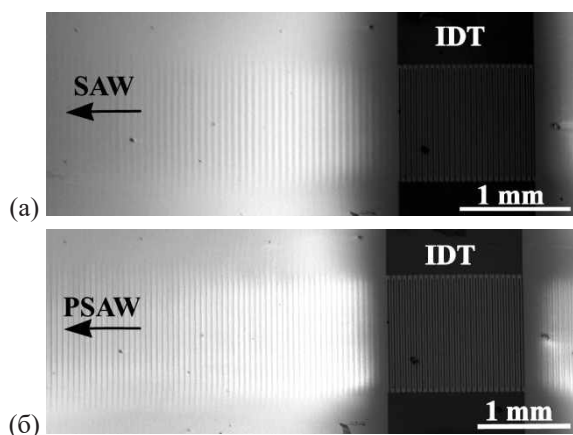


Рис. 1. СЭМ микрофотографии ПАВ (а) и ППАВ (б) в 64° YX-срезе кристалла LiNbO_3 . ПАВ: $\Lambda=60$ мкм, $f=61.3$ МГц; ППАВ: $\Lambda=60$ мкм, $f=78.2$ МГц.

На рис. 1 представлены результаты исследования распространения ПАВ (а) и ППАВ (б) с длиной волны $\Lambda=60$ мкм в 64° YX-срезе кристалла LiNbO_3 сканирующей электронной микроскопии. Резонансная

частота возбуждения ПАВ составляет $f=61.3$ МГц, а ППАВ $f=78.2$ МГц, соответственно. Скорость ПАВ составляет $V=3680$ м/с, а скорость ППАВ составляет $V=4690$ м/с. Амплитуда входного высокочастотного сигнала на ВШП составляла $U=5$ В. На рисунке можно наблюдать отсутствие расходимости и дифракционных явлений в акустическом пучке. Следует отметить и более высокий потенциальный контраст изображения ППАВ, что свидетельствует о более высоком значении амплитуды ППАВ и коэффициенте электро-механической связи.

В отличие от сканирующей электронной микроскопии методы рентгеновской дифрактометрии и топографии позволяют не только визуализировать акустические волновые поля, но и определять амплитуды акустических волн.

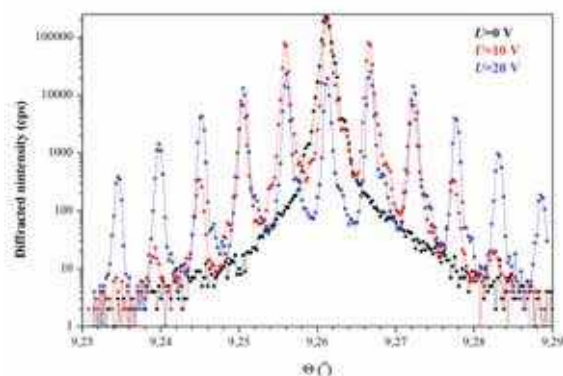


Рис. 2. Кривые качания 41° -среза кристалла LiNbO_3 , промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda=4$ мкм и резонансной частотой возбуждения $f=910.25$ МГц. $U=10$ В, $h\sim 2.39$ Å. Отражение (012).

На рис. 2 представлены кривые качания 41° -среза кристалла LiNbO_3 , промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda=4$ мкм. Распространение ПАВ в кристалле приводит к синусоидальной модуляции кристаллической решетки, которая выступает в качестве дифракционной решетки для рентгеновского излучения и приводит к появлению дифракционных сателлитов на кривой качания. Угловая расходимость между дифракционными сателлитами определяется длиной волны ПАВ, а их интенсивность и количество зависят от амплитуды ПАВ.

Таким образом, методы сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии и топографии позволяют исследовать процесс распространения ПАВ и ППАВ в твердых телах в режиме реального времени, исследовать взаимодействие акустических волн с дефектами кристаллической решетки, определять амплитуды акустических волн и затухание по длине и глубине кристаллов.

Определение оптических постоянных в области резонансного фотопоглощения на примере фуллерита C₆₀

Р. Н. Скандаков¹, С. В. Некипелов¹, О. В. Петрова¹, Д. В. Богачук¹, В. Н. Сивков¹, Д. В. Сивков^{1,2}

¹ Физико-математический институт, ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Оплеснина, 4, Сыктывкар, 167904

² Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 119034

Фундаментальной характеристикой материала является спектральная зависимость коэффициента преломления (рефракции) $n(E)$ в области ближней тонкой структуры рентгеновского фотопоглощения (near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS). В области резонансного фотопоглощения не представляется возможным непосредственное измерение $n(E)$ из-за его малой величины ($\sim 10^{-6}$), поэтому необходимо использовать косвенные методы, одним из которых является применение соотношений Крамерса-Кронига (Kramers–Kronig relations, KKR) [1,2]. KKR позволяют определить $n(E)$ в области NEXAFS путём интегрирования сечения поглощения $\sigma(E)$, которое может быть измерено в широком интервале энергий от 0 до 100 кэВ. Из спектров $n(E)$, $\sigma(E)$ могут быть определены спектральные зависимости коэффициентов отражения, фазового сдвига и атомного форм-фактора. В работе проведены измерения спектральной зависимости сечения поглощения в области NEXAFS C1s края поглощения фуллерита C₆₀, а для расчетов оптических постоянных использованы табличные данные по сечениям вне области резонансного поглощения и литературные данные по сечениям фуллерита C₆₀ в оптической области спектра [3].

В работе выполнены расчеты спектральной зависимости коэффициента рефракции $n(E)$ в области C1s порога ионизации фуллерита C₆₀. Для получения этой спектральной зависимости необходимо иметь данные по сечениям поглощения в широком спектральном интервале. Для расчетов были использованы табличные данные по сечениям поглощения атома углерода в широком интервале 10–30000 эВ вне краев поглощения [3] и в области энергий 0–120 эВ из работ [4–6]. В области C1s порога ионизации (280–350 эВ) использовались спектральные зависимости сечения поглощения, измеренные на Русско-Немецком канале выхода и монохроматизации излучения на BESSY II. Сечения поглощения в области энергий выше 30 КэВ были получены путем экстраполяции степенной зависимости данных в диапазоне 10–30 КэВ из работы [3]. Все используемые данные по сечениям поглощения были приведены к абсолютной шкале в Мегабарнах согласно методике описанной ранее [7,8].

Сумма сечений поглощения C₆₀ в интервале энергий 0–100 кэВ в расчете на один атом углерода составила 6.4. Полученная величина, согласно правилу сумм Томаса-Рейхе-Куна [9], близка к числу электронов в атоме углерода $Z=6$ и указывает на высокую достоверность и точность данных по сечениям поглощения в широкой области спектра фуллерита C₆₀, использованных при расчетах.

Далее, используя соотношение КК [1,2]

$$n(E_0) = 1 + C \frac{2}{\pi} V \cdot p \cdot \int_0^\infty \frac{\sigma(E)}{E^2 - E_0^2} dE, \quad (1)$$

где $C=0.83$ эВ/см² – константа, а символ $V \cdot p$ говорит о том что интеграл берется в смысле собственного значения, была рассчитана зависимость $n(E)$.

Расчеты спектральной зависимости $n(E)$ проводились методом численного интегрирования. При этом спектральная зависимость сечения поглощения в областях вдали от краев поглощения интерполировалась степенной зависимостью. Остальные оптические коэффициенты, однозначно определяются из спектральных зависимостей $n(E)$ и $\sigma(E)$.

Результаты расчетов $n(E)$ и измеренная зависимость $\sigma(E)$ области C1s-края представлены на рис. 1.

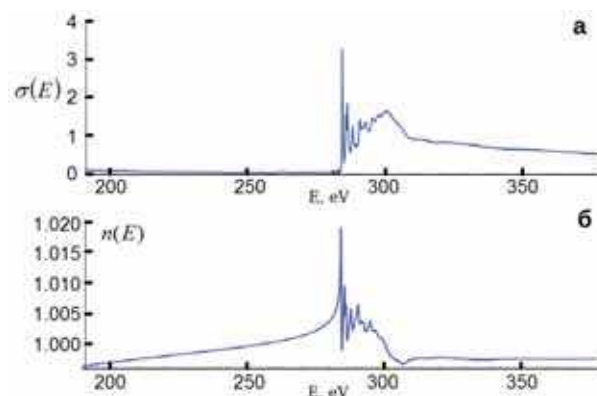


Рис. 1. Спектральная зависимость сечения поглощения в области C1s края фуллерита C₆₀ в мегабарнах (а) и рассчитанная спектральная зависимость коэффициента преломления (б).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-32-60018, двухсторонней программы Российско-Германской лаборатории на BESSY II и гранта РФФИ №19-32-50062.

1. H.A. Kramers, Atti Congr. Intern. Fisica. Como., 1927, 2, 545–557.
2. R. Kronig, J. Opt. Soc. Am., 1926, 12, 547–557.
3. B.L. Henke, E.M. Gullikson and J.C. Davis. At. Data Nucl. Data Tables, 1993, 54, 181–343.
4. B.P. Kaffle, H. Katayanagi, S.I. Prodhan et al. J. Phys. Soc. Jpn., 2008, 77, 014302.
5. R. Jaensch, W. Kamke. Mol. Mat., 2000, 13, 163–172.
6. H. Yasumatsu, T. Kondow, H. Kitagawa et al. J. Chem. Phys., 1996, 104, 899.
7. K. Kummer, V.N. Sivkov, D.V. Iyalykh et al. Phys. Rev., 2009, 80, 155433
8. D. Sivkov, O. Petrova, A. Mingaleva et al. Nanomaterials, 2020, 10, 374
9. U. Fano, J.W. Cooper. Rev. Mod. Phys. 1968, 40, №P.441.

Рентгеновский дифракционный интерферометр с одной щелью: численное моделирование и аналитика.

В.Г. Кон^{1,2}, И. А. Смирнова³

¹ НИЦ "Курчатовский институт", пл. Курчатова, 1, 123182, Москва, Россия

² ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский проспект, 59, Москва, Россия

³ Институт физики твердого тела РАН, ул. Акад. Осипьяна 2, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия,

В настоящее время известны интерферометры разных типов, но более широко используется интерферометр Юнга с двумя щелями. При дифракции на щели с шириной d монохроматическое излучение с длиной волны λ приобретает угловую расходимость с шириной $\alpha = \lambda/d$. При дифракции на двух щелях пучки от них начинают пересекаться на расстоянии $z_0 = x_0/\alpha$, вдоль оптической оси, где x_0 – расстояние между щелями в поперечном направлении. В когерентном излучении фазовые соотношения в разных пучках согласованы и при сложении двух полей возникают интерференционные полосы с периодом $p = \lambda z_1/x_0$, где $z_1 > z_0$ – расстояние от щелей до детектора.

Для рентгеновских лучей развитие такой интерферометрии долгое время сдерживалось отсутствием когерентных источников. Но сейчас это уже не так и опубликовано много работ по рентгеновской интерферометрии разного типа. В работах [1–2] тестировались наиболее интересные интерферометры на основе составных преломляющих линз.

Вместе с тем в оптике рентгеновских лучей существует возможность принципиально новой интерферометрии на основе дифракции рентгеновских лучей в монокристаллах. Известно, что при двухволновой дифракции в монокристалле пучок, ограниченный узкой щелью, засвечивает так называемый треугольник Бормана с углом $2\theta_B$, где θ_B – угол Брэгга [3, 4].

Дифракционная интерферометрия от двух щелей, то есть аналог интерферометра Юнга, но в монокристалле, была исследована теоретически в [5]. В этой работе была получена аналитическая формула для периода интерференционных полос

$$p = 2\Lambda t \operatorname{tg}^2(\theta_B)/x_0, \quad (1)$$

где x_0 – расстояние между щелями, $\Lambda = \lambda \cos(\theta_B)/|\chi_h|$ – длина экстинкции, χ_h – параметр дифракции, t – толщина кристалла. Параметры p и x_0 измеряются в направлении, параллельном поверхности кристалла.

Однако можно сделать аналог такого интерферометра, в котором две щели отсутствуют. Достаточно одной щели либо для расширения пучка, либо для выделения когерентной части излучения. Дело в том, что дифракция в кристалле сразу создает два пучка (прямой и отраженный) и есть эффект дифракционной фокусировки [6]. Для заданной толщины кристалла t сферическая волна фокусируется на определенном расстоянии между источником и детектором $Z = t F_B / |\chi_h|$, где $F_B = \sin\theta_B \sin(2\theta_B)$.

Фокусировка происходит при достаточно большой толщине t_1 кристалла, когда дополнительно есть эффект Бормана, который состоит в том, что для части излучения коэффициент поглощения

уменьшается во много раз. И именно эта часть и фокусируется. При этом фокусировка в прямом и отраженном пучках происходит идентично, а волновые функции имеют одинаковую фазу. На выходе из кристалла два почти одинаковых пучка с очень малой поперечной шириной двигаются каждый в своем направлении и разделяются в пространстве на расстояние $2 t_g \sin(\theta_B)$ перпендикулярно направлению пучков, где t_g – толщина слоя воздуха.

Если поставить второй кристалл с толщиной t_2 , то каждый из них снова будет засвечивать в кристалле область в виде треугольника Бормана, а при пересечении этих областей возникнет интерференция. Единственное отличие от схемы с двумя щелями, которая рассматривалась в [5], состоит в том, что прямой пучок будет дифрагировать на векторе обратной решетки $\mathbf{h}$, а отраженный пучок будет дифрагировать на векторе $-\mathbf{h}$. Описанную ситуацию иллюстрирует рисунок 1.

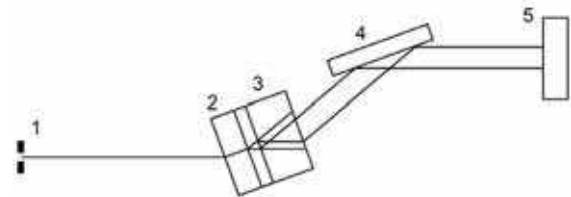


Рис. 1. Схема предполагаемого эксперимента. 1 – вторичный источник в виде щели, 2 – первый кристалл, 3 – второй кристалл, 4 – кристалл для изменения направления отраженного пучка, 5 – детектор.

На рисунке 1 кристалл 2 фокусирует пучки, а в кристалле 3 они интерферируют. Кристалл 4 нужен только для того, чтобы вернуть отраженный пучок в первоначальное направление, что важно при работе на источниках СИ.

Одним из преимуществ такой схемы является возможность эффекта полихроматической фокусировки для отраженного пучка, описание которого можно найти в [7]. Такая фокусировка реализуется при равных расстояниях от интерферометра до источника и детектора. Соответственно имеет место спектральная устойчивость результата.

Другим преимуществом является то, что расщепление пучков в пространстве происходит после их дифракционной фокусировки, которая не приводит к потере интенсивности, то есть такая схема имеет большую светосилу. Описанная выше схема предложена впервые в данной работе.

Однако, как показал более глубокий анализ, совсем не обязательно фокусировать пучки на конце первого кристалла. Главными элементами работы нового интерферометра является разделение пучков в пространстве и эффект Бормана, то есть выделе-

ние только одного поля из двух, которое слабо поглощается. Интерференция происходит при любом расстоянии Z между вторичным источником (например, щелью) и детектором. Если это расстояние стремится к нулю, точнее достаточно мало, то наиболее четкая интерференция имеет место при равенстве толщин первого и второго кристаллов.

Основы теории и метод численного расчета.

Еще в работах [4, 6] было показано, что дифракцию рентгеновских лучей в кристаллах удобнее всего вычислять методом преобразования Фурье. В общем виде этот метод состоит в следующем. Сначала делается расчет волновой функции (ВФ) рентгеновского излучения на детекторе при отсутствии кристаллов, то есть в реальном пространстве и в плоскости дифракции (x, z) . При этом ось z направлена вдоль пучка, то есть от источника к детектору, а ось x – в перпендикулярном направлении. Расстояние между вторичным источником и детектором равно Z .

Затем ВФ на детекторе $E_0^{(0)}(x)$ представляется в виде интеграла по плоским волнам, то есть вычисляется преобразование Фурье $E_0^{(0)}(q)$. Так как при дифракции в кристалле возникает отраженная (дифрагированная) волна, то удобно учесть это в самом начале и ввести вектор ВФ из двух компонент $E_0^{(0)}(q)$ и $E_1^{(0)}(q)$. При этом первоначально $E_1^{(0)}(q) = 0$. Решение задачи о дифракции плоской волны в кристалле с толщиной t_1 , имеющем форму пластины, давно получено и описано в учебниках.

Это решение можно представить в виде умножения матрицы $M_{ik}(q, t_1)$ на вектор $E_k(q)$, где индексы i и k имеют два значения 0 и 1. Таким образом, решение на детекторе $E_i^{(1)}(q)$ при наличии на пути пучка одного кристалла с толщиной t_1 можно представить в виде

$$E_i^{(1)}(q) = M_{ik}^{(1)}(q, t_1) \times E_k^{(0)}(q) \quad (2)$$

Здесь и далее по дважды повторяющимся индексам подразумевается суммирование.

Если на пути пучка расположены несколько кристаллов, которые плотно прижаты один к другому, то необходимо дополнительно выполнить умножение для второго кристалла с толщиной t_2

$$E_i^{(2)}(q) = M_{ik}^{(2)}(q, t_2) \times E_k^{(1)}(q) \quad (3)$$

и так далее для каждого следующего кристалла. Вместо кристалла на пути пучка может находиться слой аморфного вещества или даже просто воздух. Они тоже описываются матрицей $M_{ik}(q, t)$ специального вида. Но при этом для справедливости такого подхода предполагается, что суммарная толщина всего такого комплекса не слишком велика. Для кристаллов это очевидно, так как они поглощают. Для слоев воздуха это следует из факта, что при выводе матрицы предполагается справедливость геометрической оптики.

После того, как выполнены умножения на все слои, делается обратное преобразование Фурье и получается результат снова в прямом пространстве, то есть на детекторе в плоскости дифракции, но с учетом системы кристаллов. Из описанного выше

метода расчета сразу становится ясно, что система кристаллов может находиться в любом положении между вторичным источником и детектором, так как результат от этого не зависит, если используется симметричное отражение. То есть наблюдаемая картина интерференции зависит только от суммарного расстояния Z .

В данной работе этот метод применен к схеме эксперимента, которая показана на рисунке 1. Компьютерная программа написана на языке ACL [8]. Интегралы Фурье вычислялись с помощью процедуры быстрого преобразования Фурье (FFT, [9]), встроенной в язык ACL. В расчетах использовалось число точек $N = 16384$. Шаг d_x сетки точек задается, а шаг $d_q = Kd_0 = 2\pi/(Nd_x)$ и размер расчетной области Nd_q в обратном пространстве должен быть достаточно большой, чтобы подынтегральная функция равнялась нулю на концах области.

Результаты расчета и их обсуждение.

Разработанная программа позволяет выполнять расчеты как угловой зависимости интенсивности при дифракции плоских волн, так и различные схемы дифракции сферической волны. В данной работе представлены результаты расчета для двух случаев. Первый случай соответствует дифракционной фокусировке в первом кристалле. Он имеет аналогию с интерферометром Баляна [5]. В этом случае толщина первого кристалла t_1 соответствует фокусировке излучения в плоскости детектора при отсутствии второго кристалла. На некотором расстоянии после выхода из второго кристалла пучки расходятся в пространстве и каждый из них нужно рассматривать независимо. Легко понять, что в прямом пучке интерферируют дважды прошедшая и дважды отраженная волны, а в отраженном пучке – сначала прошедшая, потом отраженная и сначала отраженная, потом прошедшая волны.

Соответственно, мы получаем асимметричную картину в прямом пучке и симметричную картину в отраженном пучке. На рисунке 3 показан результат расчета интерференционной картины в отраженном пучке при изменении толщины 2-го кристалла и без отражения 3-м кристаллом для следующих значений параметров: размер щели $d = 5$ мкм, расстояние $Z = 9.6$ м, кристалл Si, отражение 220, энергия фотонов 8 кэВ ($\lambda = 0.1598$ нм). Показан интервал толщин второго кристалла t_2 от 0.33 мм до 1.08 мм. Предполагается, что СИ поляризовано в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции. При указанных значениях параметров $\theta_B = 23.8^\circ$.

На рисунке можно видеть два типа интерференционных полос. Первые полосы находятся по краям треугольников Бормана для каждого из пучков при малых значениях толщины второго кристалла t_2 . Они имеют переменный период и соответствуют интерференции слабо и сильно затухающих волновых полей при дифракции сферической волны и малом расстоянии от источника до кристалла. Эти полосы были изучены еще в работе [4]. С ростом толщины кристалла эти полосы пропадают из-за поглощения сильно затухающего волнового поля.

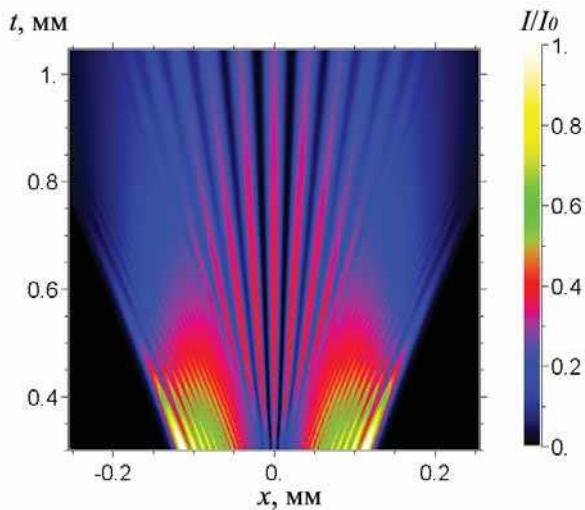


Рис. 3. Двумерное распределение относительной интенсивности в отраженном пучке при изменении толщины 2го кристалла t_2 . Другие параметры равны $t_1 = 0.33$ мм, $t_g = 0.15$ мм, $Z = 9.6$ м.

Второй тип полос находится в центре картины при больших значениях t_2 . В этой области интерферируют слабопоглощающие волновые поля от разных источников. По этой причине они не исчезают в центре картины даже при больших толщинах второго кристалла. Это и есть интерференция, аналогичная той, которая наблюдается в эксперименте Юнга. Но здесь, два источника были созданы в воздушном промежутке между кристаллами. Интерференция возникает благодаря тому, что кристалл добавляет к проходящей волне отраженную волну. Период этих полос пропорционален толщине кристалла и соответствует формуле (1).

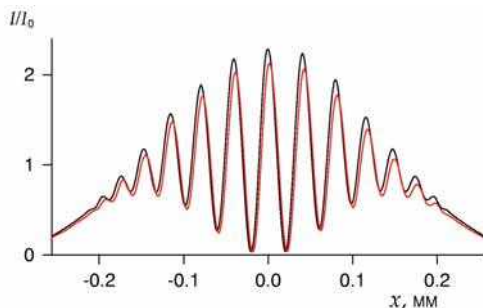


Рис. 4. Относительная интенсивность в отраженном пучке для параметров рисунка 3, $t_2 = 1$ мм. Черная кривая – без кристалла-отражателя, красная – с отражателем.

Расчет с учетом кристалла-отражателя, установленного в точном положении отражения, почти никак не меняет интерференционные полосы. Наблюдается только очень слабый, на малые доли периода, сдвиг полос вправо. Ситуацию иллюстрирует рисунок 4. Значение I_0 равно сотой части от интенсивности на детекторе без кристаллов. Видно, что интенсивность слегка уменьшается из-за неполного отражения третьим кристаллом.

Если выводить кристалл-отражатель из точного положения отражения, то интенсивность отраженного пучка уменьшается, а контраст портится.

Второй вариант интерферометра соответствует малому расстоянию Z от вторичного источника до

кристалла, в данном случае 0.1 м. На таком расстоянии эффект дифракционной фокусировки отсутствует полностью.

Преимущество такой схемы в том, что не требуется очень толстых кристаллов и поэтому потери на поглощение уменьшаются. В схеме с минимальным расстоянием оба кристалла расширяют пучки, поэтому пересечение пучков происходит при меньших толщинах второго кристалла. На рисунке 5 значение I_0 в 10000 раз меньше интенсивности на детекторе без кристаллов. Такое малое значение определяется тем, что эффект Бормана имеет место в очень ограниченной области углов, которая соответствует большому расстоянию.

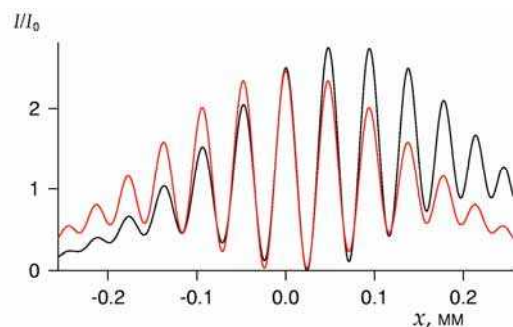


Рис. 5. Относительная интенсивность в прямом (черная кривая) и в отраженном (красная кривая) пучках для параметров: $Z = 0.1$ м, $t_2 = t_1 = 0.6$ мм и $t_g = 0.15$ мм.

Из рисунка видно, что при относительно малой толщине кристаллов можно получить до 10 интерференционных полос, контраст которых быстро уменьшается при движении от центра к краям области пересечения пучков. Период полос описывается формулой (1), если заменить толщину кристалла, на сумму толщин двух кристаллов. Кроме периода важным параметром является ширина пересекающихся пучков, оценка которой выполнена.

Работа В.Г. Кона выполнена при поддержке РФФИ, грант 19-29-12043 mk.

1. A. Snigirev, I. Snigireva, V. Kohn et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103.N. 064801.
2. D. Zverev, I. Snigireva, V. Kohn, et al. // Optics Express. 2020. V. 28. P. 21856.
3. N. Kato, A.R. Lang // Acta Cryst. 1959. V. 12. P. 787.
4. N. Kato // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 526, 627.
5. M. K. Balyan // Acta Cryst. A. 2010, V. 66. P. 660.
6. A. M. Афанасьев, В. Г. Кон // ФТТ. 1977. Т. 19. С. 1775.
7. V. G. Kohn, I. Snigireva, A. Snigirev // Phys. Stat. Sol. (b) 2000. V. 222. P. 407.
8. V. G. Kohn // <http://kohnvict.ucoz.ru/acl/acl.htm>
9. J. W. Cooley, J. W. Tukey // Math. Comp. 1965. 19. 297.

Планарная преломляющая оптика на основе кремния для источников рентгеновского излучения: метрология и совершенствование методов изготовления

М.Н. Сороковиков¹, Д.А. Зверев¹, В.А. Юнкин², С.М. Кузнецов², И.И. Снигирева³, А.А. Снигирев¹

¹ Балтийский Федеральный Университет им.И.Канта, Калининград, Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

³ Европейский центр синхротронного излучения, Гренобль, Франция

e-mail: mnsorokovikov@gmail.com

Кремниевая планарная оптика является одним из успешных современных направлений развития рентгеновской преломляющей оптики [1]. Применение данного вида оптики на новых рентгеновских источниках, таких как синхротроны 4-го поколения и лазеры на свободных электронах, позволит решить проблему транспорта и подготовки пучка с сохранением его когерентных свойств.

Предложенная в ИПТМ РАН концепция Si планарных линз получила мировое признание и развитие [2]. Технологии изготовления линз [3] непрерывно совершенствуются, однако их основу неизменно составляют литография и глубокое плазменное травление кремния для создания топологического рисунка на поверхности кремниевой пластины и для его переноса на заданную глубину в Si.

Нами были спроектированы и изготовлены Si параболические линзы [4], линзы с минимизированным поглощением [5], а также параболические линзы с уменьшающимся радиусом кривизны [6]. Наиболее удобными с точки зрения проектирования и изготовления оказались параболические линзы (Рис.1а). Однако, линзы с большой физической апертурой и малым радиусом кривизны в апексе демонстрировали неоднородные по ширине линейные фокусные пятна, а некоторые из них также и их расщепление [3].

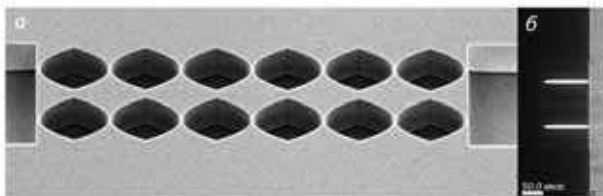


Рис. 1. Составные параболические линзы $A=50\mu\text{м}$ (а) и их линейные фокусные пятна (б).

Было обнаружено [3], что искажения фокусирующих свойств линз, связаны с отклонениями геометрических параметров реальных линз от расчетных. Максимальные погрешности изготовления были внесены в процессах глубокого анизотропного плазменного травления кремния. Оказалось, что из-за особенностей плазменного травления невозможно перенести рисунок всех частей линзы в кремний с одинаковой точностью. Преломляющие поверхности линз в широких и узких частях имели разный наклон и глубину травления. Кроме того, Bosch процесс травления Si вызывал сдвиг расчетных границ линз и модуляцию их преломляющих поверхностей за счет вносимой волнообразной шероховатости

сти на всей глубине травления. Их значения составляли сотни нанометров [7].

За счёт изменения конструкций параболических в сторону квази-цилиндрических линз (Рис.1а) и оптимизации процессов плазменного травления удалось изготовить планарные составные параболические линзы с физическими апертурами 50 мкм, 30 мкм и 10 мкм, а также оптические устройства на их основе [2, 8], все части которых были сформированы примерно с одинаковой точностью.

Тестирование показало, что их линейные фокусные пятна однородны, но их ширина превышает расчетные значения (Рис.1б). Причина этого может быть связана как с неточностью изготовления линз, так и с ошибками измерений при тестировании их фокусирующих свойств.

Строящиеся центры синхротронного излучения в России предъявляют повышенные требования к разрешению преломляющей оптики. Поэтому стало актуальным развитие параболических линз с переменным радиусом кривизны, теоретическое разрешение которых оценивается величинами $<50\text{ нм}$. Несмотря на простоту конструкции, изготовление с высокой точностью таких линз является крайне сложной задачей по причинам, описанным выше.

Данная статья посвящена точности изготовления параболических линз, а именно: метрологии геометрических параметров линз, оценки влияния погрешностей изготовления на их фокусирующие свойства, а также разработке новых подходов и технологий при их проектировании и изготовлении.

При проектировании и моделировании составных планарных преломляющих параболических линз используют так называемые единичные фокусирующие элементы, в виде двух параболических линз, направленных вершинами друг к другу (Рис.2).

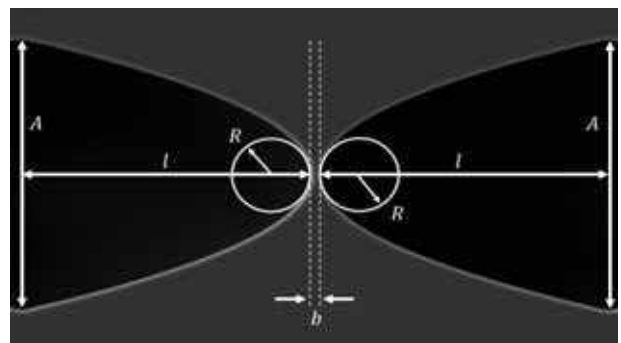


Рис. 2. Схематическая иллюстрация основных геометрических параметров единичных фокусирующих элементов.

Основными геометрическим параметрами элементов являются: физическая апертура линзы A , длина единичной параболической линзы l , радиус кривизны параболы в апексе R и расстояние между линзами b («перемычка»). При этом на практике удобнее измерять общую длину 2-х линз $2l$, то есть одинарной параболической линзы (Рис.3а).

Для оценки качества изготовленных Si составных преломляющих линз (СПЛ) необходимо контролировать их геометрические параметры как в плоскости Si пластины, так и по глубине травления. Методика получения поперечных сечений линз путем скола и СЭМ анализа их формы по глубине хорошо отработана [7].

Оценка и измерение критических параметров линз в плоскости пластины были выполнены на сканирующем электронном микроскопе с электронно-оптической колонной GEMINI II, входящий в состав установки Carl ZEISS Crossbeam 540. Перед получением СЭМ изображений и выполнением измерений были проведены настройки и калибровки микроскопа с помощью тестовой структуры в виде шахматной доски с клетками, покрытыми пленкой золота.

Измерения показали, что длина линзы, ее физическая апертура и ширина перемычки составили 99.5, 50.3 и 1.7 мкм, соответственно (Рис.3). Полученные значения основных параметров линз оказались близки к ожидаемым с учетом особенностей технологических процессов.

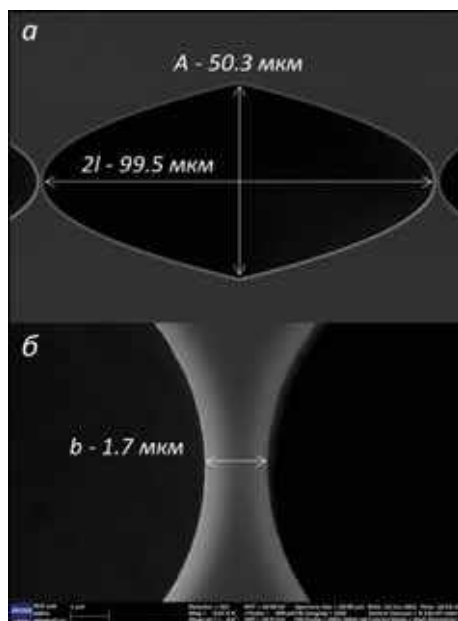


Рис. 3. СЭМ изображения простой параболической линзы (а) и перемычки (между соседними линзами) (б).

Для более простой и надежной настройки и калибровки СЭМ предполагается включать в топологию кремниевой пластинки (чипа) рядом с каждой линзой тестовые структуры и маркерные знаки в виде крестов и решеток с заданным периодом.

Для оценки точности воспроизведения параболической формы были измерены радиусы кривизны в апексе линз. С этой целью была применена методика по обработке полученных СЭМ изображений,

позволяющая распознавать координаты точек границ преломляющих поверхностей с последующей их аппроксимацией кривыми второго порядка с использованием регрессионного анализа [9].

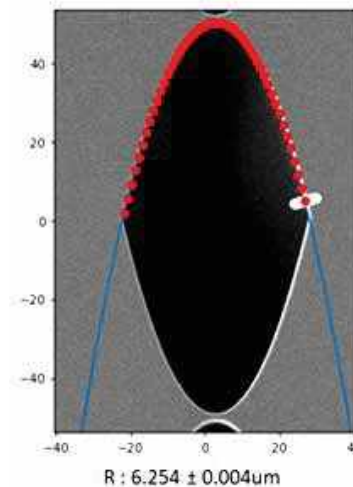


Рис. 4. СЭМ изображение параболической линзы с результатами аппроксимации одной из ее частей.

Как видно из рисунка 4, полученный радиус кривизны составляет 6.254 мкм, что хорошо совпадает с расчетным значением, равным 6.25 мкм.

Для получения метрологически достоверных значений геометрических параметров, необходимых при моделировании оптических свойств преломляющих линз и при оптимизации технологий их изготовления, была предложена и апробирована измерительная методика на базе электронно-лучевой литографической (ЭЛЛ) системы Raith150 Two. Данная установка оснащена сканирующим электронным микроскопом и лазерно-интерферометрическим столиком с точностью позиционирования не хуже 1 нм. ЭЛЛ система позволяет использовать режим сканирующей электронной микроскопии с помощью литографической подсистемы Raith. В нее встроены автоматизированные процедуры калибровки параметров поля сканирования электронного луча, обеспечивающие линейность геометрии и точность масштаба как при экспонировании, так и при получении изображений или линейных сканов. Для измерений длины линз, их физической апертуры и ширины перемычек были использованы как СЭМ изображения, полученные с разрешением около 6 нм/пикс, так и линейные сканы вдоль и поперек оптической оси параболических линз. При этом бесшовная система координат ПО Raith позволила корректно измерять расстояния между объектами, зарегистрированными с помощью отдельных сканов в разных положениях столика.

Измерения показали, что длина линзы, ее физическая апертура и ширина перемычки составили 100.35, 50.40 и 1.65 мкм, соответственно. Данные значения немного отличаются от полученных ранее.

Для оценки точности позиционирования границ преломляющих поверхностей реальных параболических линз была предложена и применена опция ПО Raith, в которой на СЭМ изображении может отоб-

ражаться CAD топология параболической линзы (Рис.5). Анализ изображений фрагментов границ преломляющих поверхностей позволит оценить величины локальных отклонений реальных линз от расчетных.

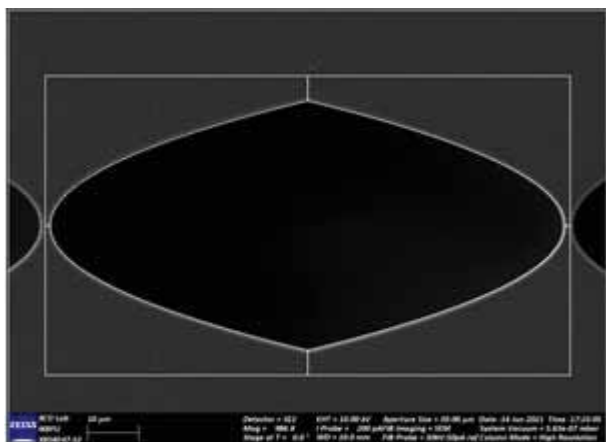


Рис. 5. СЭМ изображение параболической линзы с ее совмещенной CAD топологией (выделена белым цветом).

Для контроля и воспроизведения критических размеров параболических линз с переменным радиусом кривизны был предложен и разработан подход к их проектированию и изготовлению [10]. Он заключается в замене топологии параболической линзы (Рис.6а) рисунком, содержащим канавку одинаковой ширины, одна из сторон которой совпадает с границей линзы (Рис.6 б, в). С другой стороны канавки топологический рисунок может быть в форме окна (Рис.6б) или набора дополнительных элементов (Рис.6в).

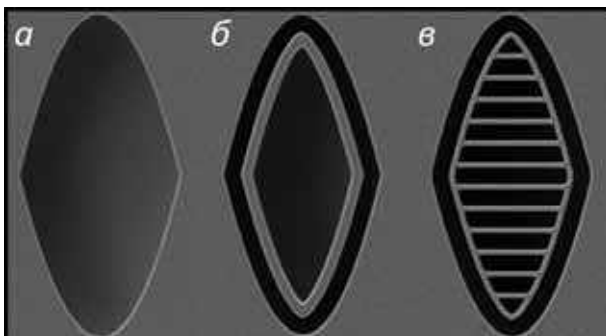


Рис.6. СЭМ фото Si планарных параболических линз с различными топологическими рисунками после глубокого травления.

Именно канавка контролирует критические размеры параболических линз. Это достигается за счет того, что одинаковые по ширине канавки можно травить на заданную глубину, сохраняя вертикальность их стенок (Рис.7).

Такое стало возможным после изобретения метода изменения параметров плазмы в процессе Bosch травления, получившего название «parameter ramping» [11], когда при травлении канавки сохра-

няется неизменным соотношение потоков травящих частиц из плазмы на ее дно.

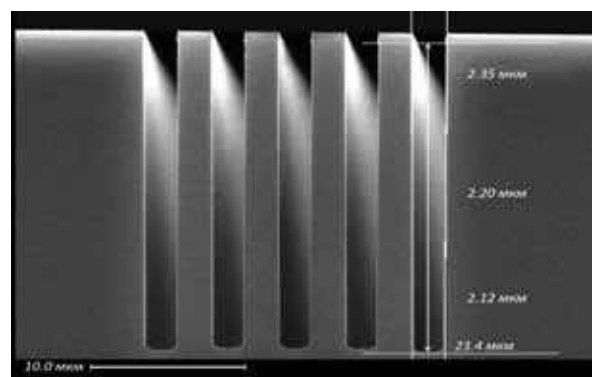


Рис. 7. СЭМ фото поперечного сечения набора канавок одинаковой ширины после глубокого травления.

После переноса топологического рисунка на заданную глубину в кремниевую пластину все элементы внутри параболической линзы удаляются с помощью разных технологических операций [12], сохраняя заданные параболические преломляющие поверхности линз.

В данной работе были предложены основы для проектирования и изготовления рентгеновских Si планарных параболических линз высокого разрешения.

В работе использовался двухлучевой электронно-ионный микроскопический комплекс Carl ZEISS Crossbeam 540, входящий в состав УНУ «SynchrotronLike» БФУ им. И.Канта.

Исследование кремниевых планарных микро-структур в рамках проекта РФФИ № 19-29-12043 мк.

Разработка топологий и изготовление микро-структур выполнена В. Юнкиным и С. Кузнецовым в рамках ГЗ № 075-00355-21-00.

1. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B., Nature 384. P. 49–51 (1996).

2. Snigirev A., Snigireva I., Kohn V., Yunkin V., Kuznetsov S., et al. Phys. Rev. Lett., 103, P. 064801_1-4 (2009).

3. Yunkin V., Grigoriev M., Kuznetsov S., Snigirev, A., Snigireva, I., Proceedings of SPIE, Vol. 5539. P. 226-234 (2004).

4. Aristov V., Grigoriev M., Kuznetsov S., et al. Optics Communications, 1-6. P. 33-38 (2000).

5. Aristov V., Grigoriev M., Kuznetsov S., Snigirev A., Snigireva I., et al. Appl. Phys. Lett., 77. P. 4058-4060 (2000).

6. Snigirev, A., Snigireva, I., Yunkin V., Grigoriev M., Kuznetsov S., et al. Proc. SPIE 4499, (2001).

7. Snigirev, A., Snigireva, I., Yunkin V., Grigoriev M., Kuznetsov S., et al. Proc. SPIE 6705, 670506 (2007).

8. Narikovich A., Zverev D., Polikarpov M., et al. J. Synchrotron Rad., 26, 1208-1212 (2019).

9. Narikovich A., Zverev D., Snigireva I., Snigirev A., et al. AIP Conf. Proc. 2299, 060006 (2020).

10. Yunkin V., Report at TU Ilmenau (2006).

11. McAuley S.A. et al. J. Phys. D, 34, 2769 (2001).

12. Юнкин В. и др. «Рентгеновская оптика 2016», Черноголовка, с. 108 – 110 (2016).

Особенности формирования деформационных полос в кристаллах

Э.В. Суворов, И.А. Смирнова

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., ул.Академика Осипьяна д.2, 142432, Россия

Идея рентгеновской дифракционной топографии впервые была сформулирована в 1931 году в работах В.Берга [1]. В течении последующих лет появилось множество разнообразных схем рентгеновской топографии (схемы Берга-Баретта, Шульца, Фуджигаваро, Бормана и др.) но большинство из них позволяло только видеть геометрическое расположение дефектов кристаллической решетки (в основном крупных дефектов, границ зерен и их пространственное положение в кристалле).

В 1954 году А.Р. Ланг [2] предложил и опубликовал принципиально новую идею (схему) рентгеновской топографии на основе которой созданы современные количественные методы рентгеновской дифракционной топографии позволяющие измерять локальные деформации кристаллической решетки связанные с дефектами.

В кристалле находящемся в положении вблизи точного Брэгговского отражения засвечивается область ограниченная направлениями волновых векторов падающей K_0 и дифрагированной K_1 волн - треугольника рассеяния. Согласно динамической теории рассеяния, волновое поле в этом треугольнике формируется в результате взаимодействия (интерференции) нормальных и аномальных волн возникающих из-за расщепления дисперсионной поверхности в окрестности точного Брэгговского положения (на границе зоны Бриллюэна). Вид таких волновых полей представлен на рисунке (Рис.1.).

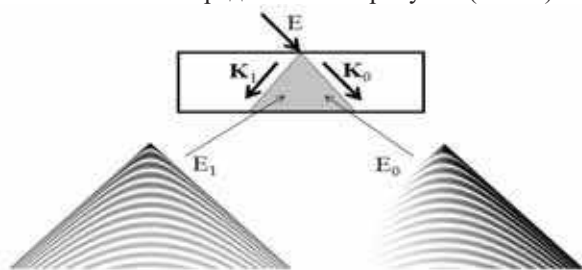


Рис.1. Волновое поле в треугольнике рассеяния в дифрагированной и проходящей волнах ($\mu t < 1$)

Это численное моделирование волнового поля внутри кристалла полученное путем решения уравнений Такаги-Топенах[3 - 5].

На секционных топограммах (на выходе из кристалла) эти осцилляции волновых полей приводят к образованию интерференционных полос интенсивности.

Локальные деформационные поля в кристаллической решетке связанные с дефектами будут влиять на характер траекторий нормальных и аномальных волн в треугольнике рассеяния. В результате интерференционные полосы будут смещаться, появляются новые интерференционные полосы. Анализ получаемой интерференционной картины позволяет получать количественную информацию о параметрах деформационного поля связанного с дефектом. Эта

идея была впервые практически реализована в работе Н.Като [6].

Большинство количественных методов рентгеновской дифракционной топографии основано на анализе смещений таких интерференционных полос на секционных топограммах. Это позволяет определять параметры локальных деформационных полей, связанных с дефектами кристаллической решетки.

Большая группа работ по изучению механизмов образования дифракционного изображения дислокаций была выполнена в ИК РАН и ИФТТ РАН под руководством В.Л.Инденбома [8-10]. Анализ секционных топограмм с изображениями дислокаций, позволил определить величину вектора Бюргерса $b=3,79\pm0,39$ Å для монокристаллов кремния, что хорошо согласуется с литературными данными.

Возможность анализа волнового поля в треугольнике рассеяния открывает широкие возможности для изучения физики образования дифракционного контраста дефектов кристаллической решетки.

Особый интерес представляют деформационные интерференционные полосы в геометрии Брегга так как они очень чувствительны деформациям кристаллической решетки. Смещения деформационных контуров позволяют измерять величины локальных деформаций $\Delta d/d$ порядка 10^{-12} . В представленной работе методами секционной топографии и численного моделирования в геометрии Брегга исследованы особенности образования интерференционных деформационных полос на секционных топограммах однородно изогнутых кристаллов. Исследована роль межветвевое рассеяния в образовании деформационных полос (изгибных контуров) в изогнутой решетки [12, 13].

Результаты проведенного исследования позволяют понять физическую природу и механизмы образования деформационных контуров, образующихся на секционных топограммах в брегговской геометрии. Деформационные контуры оказались очень чувствительны к локальным деформациям кристаллической решетки.

Для выполнения экспериментов на изогнутых кристаллах разработано и изготовлено гониометрическое устройство для прецизионного изгиба кристалла с радиусами изгиба в интервале порядка 10–300 м (прогиб кристалла для этого диапазона радиусов изгиба составляет ориентировочно 50–300 мкм) [14]. В результате многочисленных экспериментов и численного моделирования установлено, что изгибные контуры образуются в результате интерференции отраженной волны и волн межветвевое рассеяния, зарождающихся за счет градиента деформации, направленного вдоль радиуса изгиба кристалла, т.е. вдоль вектора дифракции.

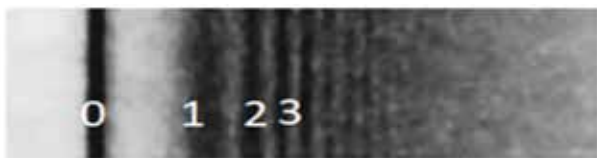


Рис.2. Секционная топограмма монокристалла кремния, полученная в брэгговской геометрии: цифры на топограмме – номера первых трех изгибных контуров; радиус изгиба –50м; знак минус соответствует уменьшению градиента деформации по глубине кристалла; яркая линия с индексом 0 соответствует краю топограммы.

На секционной топограмме в геометрии Брэгга наряду с обычными интерференционными контурами (они расположены на левом краю топограммы (рис. 1б) и сливаются в одну яркую линию с индексом 0) формируются изгибные контуры (1, 2, 3 т.д.). Топограмма получена на излучении MoK_α . Численное моделирование рентгеновского волнового поля (решения уравнений Такаги–Топена) позволяет увидеть геометрию формирования волнового поля на поверхности кристалла и понять механизм образования секционной топограммы.



Рис.3. Волновые поля в идеальном кристалле с изгибом $R = -50$ м.

Обычные интерференционные полосы в брэгговской геометрии быстро затухают и на экспериментальной топограмме (рис. 2) практически не видны. С уменьшением радиуса изгиба кристалла “полосы” сдвигаются в сторону меньших расстояний от брэгговского максимума. Увеличение радиуса изгиба, наоборот, приводит к смещению интерференционных полос в сторону от брэгговского максимума. При этом уменьшается их яркость, и полосы постепенно сливаются с фоном (при радиусах изгиба более 500 м). Необычно высокая чувствительность изгибных интерференционных контуров к локальным деформациям делает их чрезвычайно привлекательными для исследования слабых локальных поверхностных деформаций [13, 14].

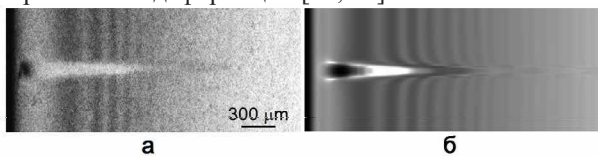


Рис.4. Секционные топограммы монокристалла кремния с квазиточечным дефектом на поверхности: а – фрагмент экспериментальной секционной топограммы (брэгговское отражение (400), излучение $\text{Mo K}\alpha_1$, радиус изгиба кристалла 150 м, расстояние от кинетического изображения дефекта до следа брэгговского отраженного пучка $x = 190$ мкм); б – соответствующая численная топограмма, полученная путем решения уравнений Такаги–Топена.

На рис. 3. приведено изображение квазиточечного дефекта в однородно изогнутом кристалле. Изображение дефекта состоит из кинематического выброса интенсивности в виде черного пятна справа от брэгговского максимума и белого следа, перпенди-

кулярного интерференционным полосам. Экспериментальная и расчетная топограммы демонстрируют смещение и изгиб контуров в деформационном поле дефекта. Изгиб отчетливо наблюдается только на расчетной топограмме. Это, по-видимому, связано с малой величиной интенсивности изогнутой части полосы и низким разрешением фотопластины ($\sim 5 - 7$ мкм). Оценки смещения первой интерференционной полосы вблизи дефекта соответствуют локальному радиусу изгиба отражающей плоскости $R \approx 540$ м [12, 13].

Квазиточечные дефекты создавали уколом индентора Викерса при нагрузках от 1 до 5 г. В данной модели предполагается, что смещения под поверхностью образца радиальны по отношению к точке контакта, а поверхности равных деформаций имеют полусферическую форму. Размер полусферического ядра оценивали из микротвердости по Виккерсу. Так, например, при нагрузке 5 г радиус ядра составлял 1.45 мкм и хорошо согласовывался с оптическими измерениями. Приведенный пример показывает, что этот метод может быть использован для измерений очень слабых деформаций поверхности.

Экспериментальные исследования показали, что при изменении знака изгиба кристалла сильно изменяется яркость деформационных полос. Из сопоставления рис. 2б и 2г также хорошо видно, что при положительном радиусе изгиба контраст деформационных полос существенно ниже.

Анализ этого интересного явления показывает, что оно может быть связано с особенностями распространения траекторий нормальных и аномальных волн [16]. Известно, что волны межветвевое рассеяния, зарождающиеся за счет градиента деформации в изогнутом кристалле, имеют существенно различные коэффициенты поглощения. В дополнении к этому эффекту существует еще фокусировка. Поэтому результат интерференции этих волн с отраженной волной на поверхности кристалла может отличаться по яркости деформационных (интерференционных) полос. На рис. 4 показан результат численного моделирования этого процесса.

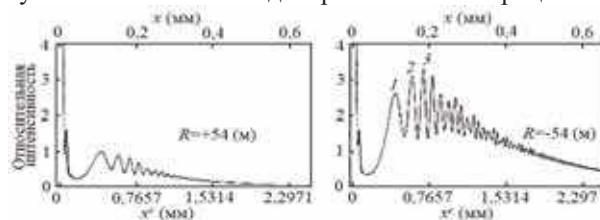


Рис.5. Моделирование распределения интенсивности деформационных контуров на выходной поверхности кристалла. Неполаризованное излучение: x – координата в плоскости регистрации, x' – вдоль поверхности кристалла $x = x' \sin \theta_B$.

1. W. Berg Naturwissenschaften. 1931, 9, 391-395.
2. A.R. Lang Acta Metallurgica. 1957. 5. 358-365.
3. S. Takagi Acta Cryst. 1962,15, 1311-1322.
4. D. Taupen. Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst. 1964. 87. 469-175.
5. D. Taupen. Acta Cryst. 1967 236 25-30.
6. Y.Ando, J.R. Patel., N. Kato. J.Appl.Phys. 1973. 44. 10. 4405-4412.

7. A. Authier, J.R. Patel. Phys.Stat.Sol.(a), 1975. 27. 213-222.
8. E.V. Suvorov, O.S. Gorelik, V.M. Kaganer, V.L. Indenbom PSS (a) 1979. 54. 29-38.
9. E.V. Suvorov, V.I. Polovinkina, V.I. Nikitenko, V.L. Indenbom. PSS. (a) 1974. 26. 385-389.
10. Э.В. Суворов, О.С. Горелик, Р.Р. Пономарева. Кристаллография. 1976. 21. 1151-117.
11. П.В. Петрашень, Ф.Н. Чуховский, И.Л. Шульпина, Р.Н. Кют. ФТТ. 1987. 29. 5. 1608-1611.
12. F.N. Chukhovskii, P.V. Petrashen. Acta Cryst. A 1988. 44. 8. 15-19.
13. И.А. Смирнова, Э.В. Суворов, Е.В. Шулакову ФТТ. 2011ю 53. 1. 5-9.
14. Е.В. Шулаков, И.А. Смирнова, Э.В. Суворов. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. 6. 5-12.
15. Э. В. Суворов, И. А. Смирнова, А. С. Образова. ПТЭ. 2015. 1. 1-6.
16. Суворов Э. В., И. А. Смирнова. Письма в ЖТФ. 2016. 42, 18. 55-60.

Секция 7.

Многослойная оптика для рентгеновского
и экстремального ультрафиолетового
диапазона

Измерения абсолютных значений интенсивности излучения в диапазоне длин волн 6,6-32 нм мишени из нержавеющей стали при импульсном лазерном возбуждении

С. А. Гарахин, И.Г. Забродин, С.Ю. Зуев, А.Я. Лопатин, А.Н. Нечай, А.Е. Пестов, А.А. Перекалов, Р.С. Плешков, В.Н. Полковников, Н.Н. Салашенко, Р.М. Смертин, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало

Институт физики микроструктур РАН
Нижний Новгород, д. Афонино, ул. Академическая, д. 7 (603087)

Лазерно-плазменные источники (ЛПИ) мягкого рентгеновского (МР) и экстремального ультрафиолетового (ЭУФ) излучения с твердотельной мишенью широко используются в рефлектометрах [1-2], дифракционных спектрометрах [3] и в различных лазерно-плазменных экспериментах. Достоинствами такого источника являются высокие эффективность преобразования лазерного излучения в коротковолновое и средняя мощность, маленький, 50-150 мкм, размер и квазинепрерывный характер спектра. Несмотря на заметное число работ по ЛПИ с твердотельной мишенью для рефлектометрических приложений, в них главным образом приводятся спектральные зависимости интенсивности зондового пучка. Исключением являются работы, направленные на разработку источников ЭУФ и МР излучения для литографических приложений на длины волн 13,5 нм [4] и 6.67 нм [5]. Поэтому для практических применений знание об излучательных характеристиках источника крайне важно для понимания возможностей источника с точки зрения рабочего спектрального диапазона и оптимизации рентгенооптических элементов прибора, так как на вид и интенсивность регистрируемого спектра заметное влияние оказывают спектральные зависимости коэффициентов отражения от зеркал, эффективность дифракционной решетки и спектральная чувствительность детектора.

В данной работе исследуется источник лабораторного рефлектометра, предназначенного для изучения коэффициентов отражения/пропускания/рассеяния рентгенооптических элементов в диапазоне длин волн 4-60 нм [6]. Исследование проводилось на рефлектометре скользящего падения, подробно описанном в [6], но в отсутствие зеркал и дифракционной решетки в схеме прибора. Схема измерений показана на Рис. 1.

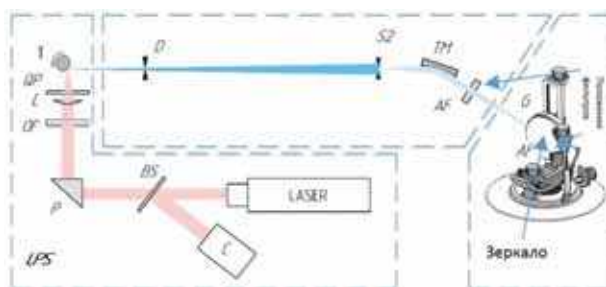


Рис. 1. Схема эксперимента

На место выходной щели была установлена диафрагма 2,3×3 мм. На детекторе это дает пятно размером около 4×8 мм, что меньше, чем входная апертура детектора. Предусмотрена возможность установки двух абсорбционных фильтров (AF) – в камере выходной щели и непосредственно перед детектором. В качестве источника излучения для образования ЛПИ в схеме используется Nd:YAG-лазер (Expla NL-300, длина волны 1,06 мкм, длительностью 4 нс и частотой следования импульсов 10 Гц). В качестве детектора использовался кремниевый калиброванный по чувствительности фотодиод SPD-100UV, производство ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

Принцип измерений эмиссионных характеристик ЛПИ в широком спектральном диапазоне заключался в следующем. МР и ЭУФ излучение лазерной плазмы из мишени Т проходит через входную D и выходную S2 диафрагмы, падает на тороидальное зеркало ТМ, проходит через абсорбционный фильтр AF и попадает на многослойное зеркало, установленное на пятиосном гониометре. Отраженное от многослойного зеркала квазимонохроматическое излучение, пройдя через второй, аналогичный первому, фильтр попадает на поверхностно-барьерный кремниевый фотодиод SPD-100UV. Многослойное рентгеновское зеркало выполняло функцию дисперсионного по длинам волн элемента за счет согласованного сканирования зеркала и детектора.

Связь между регистрируемым с фотодиода током i_d и спектральной плотностью мощности ЛПИ, излученной в единицу телесного угла в спектральной полосе 1 нм $I(\lambda)$ [Вт/(ср·нм)], может быть записана в виде:

$$i_d = \int_0^\infty \Delta\Omega \cdot I(\lambda) \cdot s(\lambda) \cdot T^2(\lambda) \cdot R_m(\lambda) \cdot R_{TM} d\lambda, \quad (1)$$

где i_d [А], $\Delta\Omega$ [ср] – телесный угол, из которого излучение регистрируется детектором, $s(\lambda)$ [А/Вт] – чувствительность детектора, $T(\lambda)$ – коэффициент пропускания фильтра, $R_m(\lambda)$ – коэффициент отражения многослойного зеркала, R_{TM} – коэффициент отражения тороидального зеркала и λ – длина волны.

Для эффективного перекрытия всего диапазона длин волн, а также подавления сигнала от высших порядков отражения, в эксперименте использовались по три типа многослойных зеркал и фильтров.

Таблица 1. Используемые в эксперименте многослойные рентгеновские зеркала.

Структура	Период, нм	Число периодов	Рабочий диапазон длин волн, нм
Mo/B ₄ C	6.5	60	6.5-11.9
Mo/Be	9.83	50	11,2-18
Be/Si/Al	18.2	40	17-32

Таблица 2. Используемые в эксперименте фильтры.

Структура	Период, нм	Число периодов	Рабочий диапазон длин волн, нм
Mo/C	2/0,7	60	6.5-11.9
Mo/Be	3/2	30	11,2-18
MoSi ₂ /Al/MoSi ₂	2,5/150/2,5	1	17-32

Исследовалась мишень из нержавеющей стали, которая, по сравнению с медной и оловянной, показала максимум излучательной способности в изучаемой области [6].

На рисунке 2 приведены спектральные зависимости регистрируемых сигналов (разноцветные линии с символами). Восстановленная по ним с учетом калибровки спектральная зависимость плотности мощности излучения (разноцветные символы) приведена на рис. 3.

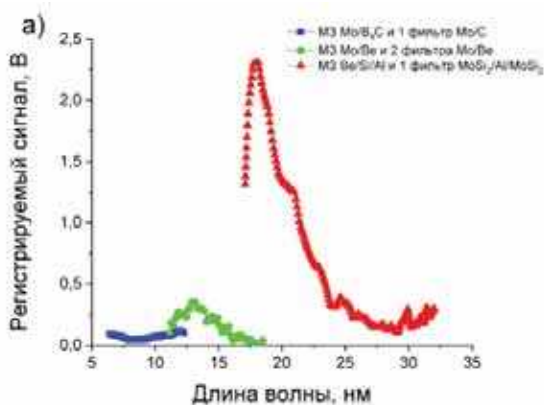


Рис.2а. Спектральные зависимости регистрируемых сигналов

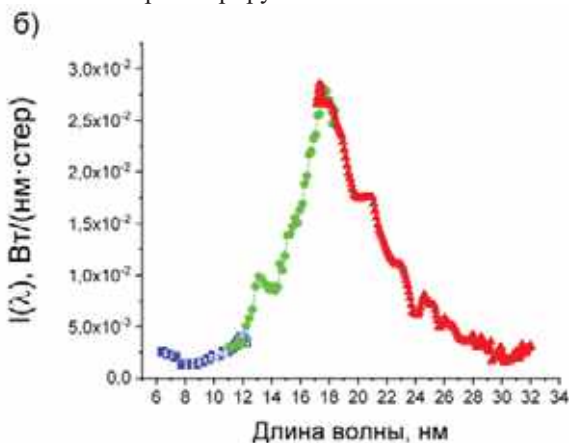


Рис.2б. Спектральные зависимости регистрируемых сигналов

На обоих графиках синий цвет соответствует измерениям с Mo/B₄C зеркалом и Mo/C фильтром.

Зеленым цветом представлены результаты измерений с Mo/Be зеркалом и двумя Mo/Be фильтрами. Красный цвет соответствует измерениям с Be/Si/Al многослойным зеркалом и одним MoSi₂/Al/MoSi₂ фильтром.

Интересно сравнить спектральную плотность мощности изученного источника с излучением абсолютно черного тела с температурой, соответствующей максимуму его излучательной способности. На рисунке 3 линией с символами приведена измеренная спектральная плотность мощности излучения $I(\lambda)$, выраженная в числе фотонов в спектральной полосе 1 нм, излученных в телесный угол 1стерадиан в секунду [фотон/(нм·ср·с)]. Сплошной линией приведена нормированная на максимум спектральная плотность мощности излучения абсолютно черного тела (АЧТ) для температуры 160 000 К.

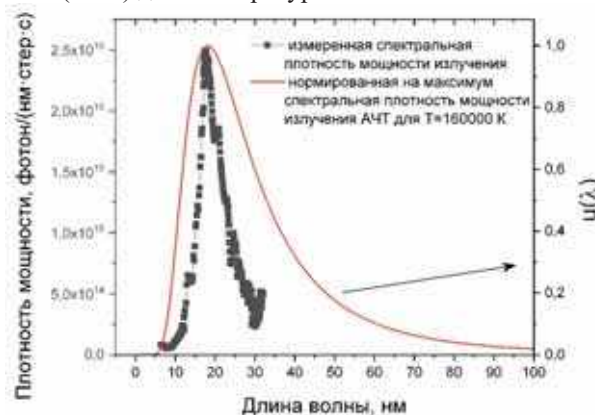


Рис.3. Спектральные зависимости плотности мощности излучения, выраженные в [фотон/(нм·ср·с)], линия с символами, и наложенная на нее спектральная плотность мощности излучения абсолютно черного тела для температуры T=160000 К.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-30029) с использованием оборудования ЦКП "Физика и технологии микро- и наноструктур" при ИФМ РАН.

1. F. Scholze, T. Böttger, H. Enkisch, C. Laubis, L. V. Luyen, F. Macco, S. Schädlich, Meas. Sci. Technol., (2007) 18, 126–130.
2. E. Gullikson, J. H. Underwood, P. C. Batson, V. Nikitin. J. X-Ray Sci. Technol., (1992) 3(4), 283.
3. E. A. Vishnyakov, K. N. Mednikov, A. A. Pertsov, E. N. Ragozin, A. A. Reva, A. S. Ul'yanov, S. V. Shestov. Quantum Electronics, (2009) 39(5), 474-480.
4. I. Fomenkov, D. Brandt, A. Ershov et al. Adv. Opt. Technol. (2017) 6, 173.
5. D. T. Elg, J. R. Sporre, D. Curreli et al., J. Micro Nanolithogr. MEMS MOEMS, (2015) 14, 013506.
6. S. A. Garakhin, N. I. Chkhalo, I. A. Kas'kov et. al. Rev. Sci. Instrum., (2020), 91(6), 06310

Сглаживание профиля и полирование поверхности рентгеновской дифракционной Si-решетки треугольного профиля

Д. В. Мохов¹, Т. Н. Березовская¹, Е. В. Пирогов¹, А.В. Нащекин³, В. А. Шаров^{1,3}, Л. И. Горай^{1,2}.

¹ Академический университет им. Ж.И. Алферова, 194021, Санкт-Петербург, Россия

² Институт аналитического приборостроения РАН, 190103, Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Россия

С использованием прямой лазерной литографии и анизотропного жидкостного травления была усовершенствована технология изготовления дифракционных решеток, получаемых на полированных вицинальных пластинах Si(111). С помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопий проведены исследования изменения треугольного профиля Si-решетки и случайной шероховатости при травлении в щелочи, удалении Si-выступов в сглаживающем травителе, а также проверены свойства различных полирующих травителей. На примере измерения морфологии решеток с плотностью штрихов 500 мм⁻¹ и углом блеска 4° определены лучшие комбинации сглаживающего и полирующего травителей и соответствующие времена травления.

Разрабатываемый метод, основанный на жидкостном травлении Si-подложек, используют для изготовления дифракционных решеток с несимметричным профилем штрихов, предназначенных для ультрафиолетового, инфракрасного и видимого диапазонов [1,2], экстремального ультрафиолетового (ЭУФ) и рентгеновского излучения [3,4]. Преимущества жидкостного анизотропного травления разориентированных на несколько градусов Si(111) пластин для получения слабошероховатых высокочастотных решеток путем оптимизации технологического процесса были продемонстрированы в [5]. В настоящей работе описаны важные особенности развитой нами технологии [6] изготовления на пластинах Si среднечастотных коротковолновых решеток с относительно большими углами блеска в части сглаживания профиля и полирования поверхности Si-решетки треугольного профиля.

Сглаживающее и полирующее травление

Процесс изготовления отражательной дифракционной Si-решетки треугольного профиля можно условно разделить на четыре основных стадии: (1) получение рисунка защитной маски для травления канавок; (2) анизотропное травление канавок в растворе КОН; (3) травление для сглаживания профиля решетки и полирования поверхности рабочих граней; (4) нанесение отражающего покрытия. Анизотропное травление в КОН предназначено для получения рисунка канавок треугольного профиля. Продолжительное воздействие КОН приводит к подрезке слоя используемой нами Si-маски, в результате чего сверху образуются Si-выступы. Чтобы Si-выступы не затеняли соседнюю грань, не мешали нанесению отражающего покрытия, их необходимо удалить, для чего выполняют *сглаживаю-*

щее травление. Для уменьшения шероховатости поверхности выполняют *полирующее* травление.

Травление для сглаживания профиля

Сглаживание профиля решетки осуществляют путем травления Si-выступов без ущерба для качества решетки (угол наклона и длина рабочей грани), при этом шероховатость поверхности не должна ухудшаться. Авторы [5] для удаления Si-выступов пробовали мокрое термическое окисление кремния и затем травление оксида 49 % плавиковой кислотой, но этот способ приводил к довольно изогнутым граням и поэтому был отклонен. Лучший результат ими был получен при многоэтапной процедуре, состоящей из химического окисления в пиранье, чередующегося с травлением выращенного оксида кремния плавиковой кислотой, после 10-15 циклов окисления/травления Si-выступы разрушаются. Однако после такой обработки серьезными дефектами поверхности являются нано-ямки шириной 30-50 нм и глубиной несколько нанометров. В работе [7] для удаления любых неровностей и шероховатостей от травления КОН применяют повторы RCA-1/HF (девять циклов).

Мы опробовали разные травители для сглаживающего травления. Нам удалось подобрать щелочной травитель, который при сглаживании профиля не изменяет угол наклона и не ухудшает шероховатость рабочей грани Si-решетки. Главным параметром травления, влияющим на форму профиля и длину рабочей грани Si-решетки, является длительность травления. Правильно подобранная длительность сглаживающего травления гарантирует идеальный треугольный профиль решетки и максимально возможную длину рабочей грани. Изображения поперечного скола образца решетки до и после сглаживающего травления, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рисунке 1. Сразу после анизотропного травления видны Si-выступы (рис.1а), которые отсутствуют после сглаживания (рис.1б).

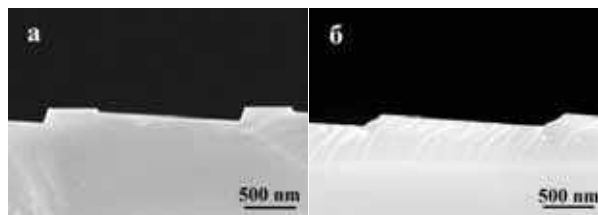


Рис. 1. СЭМ изображения: а) после анизотропного травления в КОН; б) после сглаживающего травления.

Из данных таблицы 1 видно, что при травлении длина рабочей грани сначала увеличивается, а затем уменьшается из-за чрезмерного сглаживания профиля.

Табл. 1. Изменение параметров профиля Si-решетки при сглаживающем травлении

Время травления, с	Высота Si-выступа, нм	Глубина штриха, нм	Длина рабочей грани, нм
исходный	33	124	1658
60	8-9	114	1756
66	0	94	1752
78	0	89	1655

Не полностью удаленные Si-выступы уменьшают длину рабочей грани и затеняют соседнюю грань, что приводит к снижению эффективности решетки. Избыточное сглаживание, проявляющееся в чрезмерном скруглении профиля, тоже приводит к уменьшению длины рабочей грани. Таким образом, в сглаживающем травлении необходимо найти компромисс между желанием сохранить *наибольшую* длину рабочей грани и необходимостью *полностью* удалить Si-выступы. В результате проведенного исследования сделан вывод: при сглаживании профиля в качестве основного критерия используется *полнота* удаления Si-выступов. Длительность травления определяется для *максимального* значения высоты Si-выступа.

На другом образце решетки было выполнено сглаживающее травление длительностью меньше необходимой, чтобы увидеть начало изменения формы Si-выступов. На рис. 2 показаны СЭМ-изображения поперечного скола образца Si-решетки до и после сглаживающего травления разной длительности. На рис. 2в видно, что наблюдаются отдельные грани, на которых остались небольшие Si-выступы. Поэтому образец был протравлен дополнительно, после чего Si-выступы не наблюдались (рис. 2г).

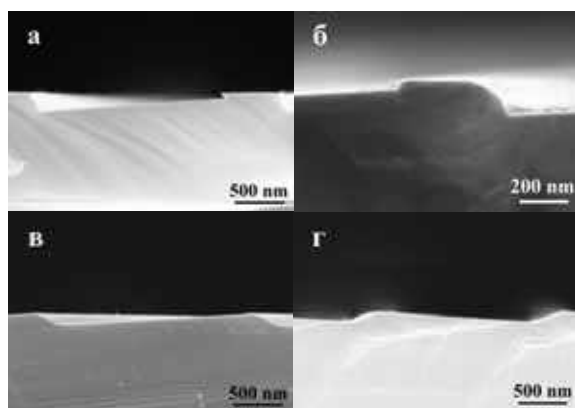


Рис. 2. СЭМ изображения поперечного скола решетки: а) после анизотропного травления в КОН; после сглаживающего травления: б) 60 с; в) 120 с; г) 125 с.

Травление для полирования поверхности

Среднеквадратичное отклонение (СКО) шероховатости полированной поверхности используемых нами Si-подложек (111)4°, измеренное в поле 1x1 мкм², составляет величину ~ 0.15 нм; аналогичный параметр по данным работы [8] составляет ~ 0.1 нм. Приемлемой для применений в ЭУФ считается СКО шероховатости поверхности решетки ~ 0.5–1 нм [5], а для применений в мягком рентгеновском (МР) диапазоне ~ 0.3–0.4 нм [7]. Согласно проведенным строгим расчетам дифракционной эффективности и интенсивности рассеянного света, выполненным с помощью программы PCGrate®, СКО шероховатости ЭУФ-МР решетки, полученное интегрированием в широком диапазоне пространственных частот, должно составлять не более 0.5 нм [10]. Практически это означает, что шероховатость поверхности решетки до нанесения отражающего покрытия, измеренная в поле 1x1 мкм², должна быть не более 0.3 нм.

По литературным данным достигнутые значения СКО шероховатости Si-решеток треугольного профиля составляют: 1.5 нм [11], 0.4 нм [12], ≤ 0.4 нм [13], 0.28 нм [6], 0.26 нм [8], 0.2 нм [1]. Для уменьшения шероховатости поверхности Si-решеток применяют разные приемы: добавляют поверхностно-активное вещество в КОН, например, SDSS 0.02 % масс. [14], выполняют дополнительное *полирующее* травление после анизотропного травления канавок в КОН. В работе [8] для улучшения шероховатости поверхности граней от ~ 0.26 нм (1x1 мкм²) до ~ 0.11 нм решетку травлили 20 мин в NH₄F при комнатной температуре.

Результаты полирования поверхности

Шероховатость поверхности решетки зависит от условий перемешивания при анизотропном травлении в КОН, в нашем случае от интенсивности ультразвукового (УЗ) перемешивания. В зависимости от объема травителя и плотности загрузки (отношение площади образца к объему травителя) интенсивность УЗ-перемешивания будет различной. При переходе от маленьких образцов Si-решетки 15x15 мм² к образцам размерами ¼ или целая Si-пластина Ø76.2 мм СКО шероховатости решетки сразу после травления канавок в КОН увеличилось до значений 1.1–2.2 нм (поле 1 мкм²), что неприемлемо для приборных применений.

Как сообщалось ранее [6], для полирования поверхности мы опробовали разные травители, из которых для последующей отработки режимов полирующего травления были выбраны ТМАН и HF:HNO₃:H₂O, так как образцы Si-решетки после обработки в них показали лучшие результаты шероховатости (СКО ~ 0.32-0.34 нм).

Нами были изучено восемь образцов, вырезанных из Si-решетки со сглаженным профилем (СКО шероховатости 1.2 нм). Образцы были отполированы в разных условиях в травителях ТМАН и HF:HNO₃:H₂O. После обработки у всех

образцов уменьшилось СКО шероховатости и составило 0.24–0.32 нм ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) и 0.25–0.34 нм (ТМАН). Полирование не должно искажать профиль решетки (угол наклона и длину рабочей грани), поэтому после обработки в полирующем травителе проводились дополнительные исследования АСМ. Результаты измерения параметров двух образцов решетки на основании АСМ-сканов до и после полирования приведены в таблицы 2.

Табл. 2. Результаты АСМ сканирования профиля штрихов

Обработка	Глубина штриха, нм	Длина рабочей грани, нм	Шероховатость решетки, СКО, нм	
			1 $\mu\text{м}^2$	20 $\mu\text{м}^2$
Исх	105	1720	1.20	-
$\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$	85-95	~1750	0.24	0.46
ТМАН	85-90	~1700	0.25	0.51

Для выяснения возможности повторного полирования поверхности решетки с целью достижения величины СКО < 0.3 нм образцы были обработаны при оптимальных условиях в $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ и в ТМАН. Величина СКО шероховатости поверхности образцов после повторного травления в $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ увеличилась до 0.56 нм, а у образцов после повторного травления в ТМАН не изменилась (0.34 нм). Далее исследования полирования выполнялись только с использованием травителя ТМАН.

Заключение

Таким образом, нами усовершенствована технология изготовления среднечастотных Si-решеток с блеском в части сглаживания профиля и полирования поверхности, в т.ч. для решеток большой площади. Используемый нами сглаживающий щелочной травитель позволяет получить идеальный треугольный профиль Si-решетки за счет полного удаления Si-выступов при небольшой длительности травления, без ущерба для качества поверхности: поверхность чистая, ровная, гладкая, без ямок травления. Шероховатость поверхности Si-решетки после полирования в ТМАН составляет $\sim 0.25\text{--}0.34$ нм (поле $1 \times 1 \mu\text{м}^2$), что достаточно для нанесения подходящего отражающего покрытия на Si-решетку, работающую в ЭУФ-МР диапазонах.

1. B. Sheng, X. Xu, Y. Liu, Y. Hong, H. Zhou, T. Huo, S. Fu, *Opt Lett.*, 2009, 34(8) 1147–1149.
2. P. Philippe, S. Valette, O. Mata Mendez, D. Maystre, *Appl. Opt.*, 1985, 24(7), 1011.
3. A.E. Franke, M.L. Schattenburg, E.M. Gullikson, J. Cottam, S.M. Kahn, A. Rasmussen. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, 15, 2940.
4. D.L. Voronov, E.H. Anderson, R. Cambie, S. Cabrini, S.D. Dhuey, L.I. Goray, E.M. Gullikson, F. Salmassi, T. Warwick, V.V. Yashchuk, and H.A. Padmore. *OE.*, 2011, 19(7) 6320.

5. D.L. Voronov, E.H. Anderson, R. Cambie, F. Salmassi, E.M. Gullikson, V.V. Yashchuk, H.A. Padmore, Minseung Ahn, Chih-Hao Chang, R.K. Heilmann, M.L. Schattenburg. *Proc. of SPIE*, 2009, Vol. 7448, 74480J.
6. Л.И. Горай, Т.Н. Березовская, Д.В. Мохов, В.А. Шаров, К.Ю. Шубина, Е.В. Пирогов, А.С. Дашков. *ЖТФ*, 2021, т. 91, 10, 1538-1547.
7. L. Golub, P. Cheimets, E.E. DeLuca, Chad A. Madsen, K.K. Reeves, J. Samra1, S. Savage, A. Winebarger, and A. R. Brucoleri. *J. Space Weather Space Clim.*, 2020, 10, 37.
8. D.L. Voronov, R. Cambie, E.M. Gullikson, V.V. Yashchuk, H.A. Padmore, Y.P. Pershin, A.G. Ponomarenko, V.V. Kondratenko. *Proc. of SPIE.*, 2008, Vol. 7077, 707708.
9. F. Salmassi, P.P. Naulleau, E.M. Gullikson, D.L. Olynick and J.A. Liddle. Article in *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*. July 2006.
10. Л. И. Горай. КЭЛТ 21, Черноголовка, сбор. тезисов, с. (2021).
11. Jake A. McCoy, Randall L. McEntaffer, and Drew M. Miles. *The Astrophysical Journal*, March 2020, 891:114 (13pp).
12. D.M. Miles, J.A. McCoy, R.L. McEntaffer, Chad M. Eichfeld, G. Lavallee, M. Labella, W. Drawl, B. Liu, C.T. DeRoos, and T. Steiner. *The Astrophysical Journal*, December 2018, 869:95 (12pp).
13. J.A. McCoy, M.A. Verschuuren, D.M. Miles and R.L. McEntaffer. *OSA Continuum*. November 2020, Vol. 3, No. 11 / 15, 3141-3156.
14. Minseung Ahn, Ralf K. Heilmann, and Mark L. Schattenburg. *J. Vac. Sci. Technol. B.*, Nov/Dec 2008. Vol. 26, No. 6.

Исследование абсолютных интенсивностей эмиссионных линий газоструйных мишеней

А.Н. Нечай, А.А. Перекалов, Н.Н. Салащенко, Н.И. Чхало

Институт физики микроструктур РАН, 603087, Нижний Новгород, Россия

В настоящее время активно развиваются исследования в области создания лазерно-плазменных источников (ЛПИ) мягкого рентгеновского (МР) и экстремального ультрафиолетового (ЭУФ) излучения. Такие источники наиболее востребованы в области литографии и микроскопии. При проведении работ по разработке и оптимизации ЛПИ необходимо проводить измерения интенсивности эмиссионного излучения источника в выбранном спектральном диапазоне в абсолютных единицах.

В рамках работы проводилось исследование ЛПИ на основе газоструйных мишеней различных газов. Экспериментальные работы проводились на установке, подробно описанной в [1]. Для формирования газоструйной мишени использовалось сверхзвуковое коническое сопло с диаметром критического сечения $d_{\text{крит}}=450$ мкм, $L=5$ мм, полуугол раскрытия конуса $\alpha=5^\circ$, работающее в импульсном режиме. В качестве источника возбуждения использовалось импульсное излучение Nd:YAG лазера, $\lambda=1064$ нм, $\tau=5$ нс, $E=0.8$ Дж. Остаточное давление в вакуумной камере установки в процессе работы было не хуже 10^{-2} Па, что является достаточным для проведения измерений абсолютных интенсивностей эмиссионного излучения.

Для измерения абсолютных интенсивностей эмиссионных линий в МР и ЭУФ диапазонах был разработан спектрометр на основе многослойных рентгеновских зеркал. Принципиальная схема прибора изображена на рис. 1.

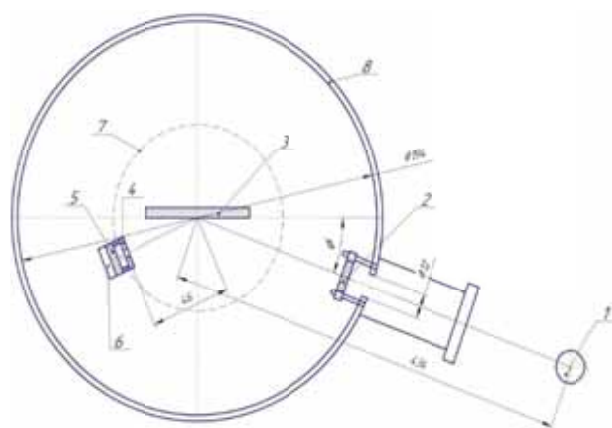


Рис.1. Принципиальная схема зеркального спектрометра. 1 – область лазерной искры, 2 – входной свободновисящий пленочный фильтр, 3 – рентгеновское многослойное зеркало, 4 – диафрагма перед детектором, 5 – свободновисящий пленочный фильтр детектора, 6 – детектор, 7 – ф-2φ гониометр, φ – угол скольжения, 8 – корпус прибора.

Прибор работает следующим образом: МР и ЭУФ излучение лазерной искры (1) проходит через

входной свободновисящий пленочный фильтр (2) и попадает на многослойное рентгеновское зеркало (МРЗ) (3), расположенное относительно падающего пучка под некоторым углом, называемым углом скольжения. МРЗ используется в данном спектрометре в качестве диспергирующего элемента. В соответствии с условием Вульфа-Брэгга от зеркала отражается излучение с определенной длиной волны. Отраженное излучение проходит сквозь круглую диафрагму диаметром 4 мм (4), которая установлена для улучшения спектрального разрешения прибора, уменьшая угловую расходимость регистрируемого пучка, проходит через свободновисящий пленочный фильтр детектора (5) и регистрируется детектором (6). Сканирование по спектру осуществляется путем поворота (на угол φ) МРЗ относительно падающего пучка, при этом детектор поворачивается относительно падающего пучка на удвоенный угол (2φ). Регистрация приходящего сигнала осуществляется с помощью фотодиода SPD-100UV, состав конструкции и характеристики которого подробно описаны в [2]. Спектральный диапазон работы прибора и его разрешение определяются комбинацией используемых МРЗ и пленочных фильтров. Для использованных в работе Мо/Ве МРЗ и пленочных фильтров рабочий диапазон длин волн составляет 10-18 нм, спектральное разрешение 0,4-0,9 нм.

Ввиду того, что измерения абсолютных интенсивностей проводились для достаточно узких (по сравнению с рабочим диапазоном используемых зеркал и фильтров) эмиссионных полос, коэффициенты отражения МРЗ и пропускания фильтров в пределах этих полос можно считать постоянными величинами. Таким образом расчет числа фотонов, излучаемых лазерной искрой, в определенном спектральном диапазоне, проводился по следующим формулам:

$$W = \frac{V \cdot \alpha \cdot 4\pi}{\delta \cdot \beta^2 \cdot R \cdot T^2 \cdot \gamma}$$

$$N = \frac{W}{E_{\text{фот}}}$$

где W [Дж] – энергия излучаемая лазерной искрой в выбранном спектральном диапазоне за время одного лазерного импульса, N – число фотонов излучаемых лазерной искрой за время одного лазерного импульса, V [В] – максимальный сигнал, зарегистрированный детектором в выбранном диапазоне; α [Кл/В] – чувствительность усилителя; δ [Кл/Дж] –

чувствительность фотодиода, β – пропускание сетки крепления пленочного фильтра, R – коэффициент отражения МРЗ в выбранном спектральном диапазоне, T – коэффициент пропускания пленочного фильтра в выбранном спектральном диапазоне, γ – телесный угол, под которым лазерное излучение наблюдалось из детектора.

В ходе проведения работы были исследованы эмиссионные спектры газоструйных мишеней инертных (Ar, Kr) и молекулярных (CO_2 , CHF_3) газов. Исследование спектров проводилось в спектральном диапазоне 10-18 нм, что соответствует рабочему диапазону длин волн для Mo/Be МРЗ. Давление газа на входе в сопло составляло 3,5 бар. Полученные спектры приведены на рис. 2.

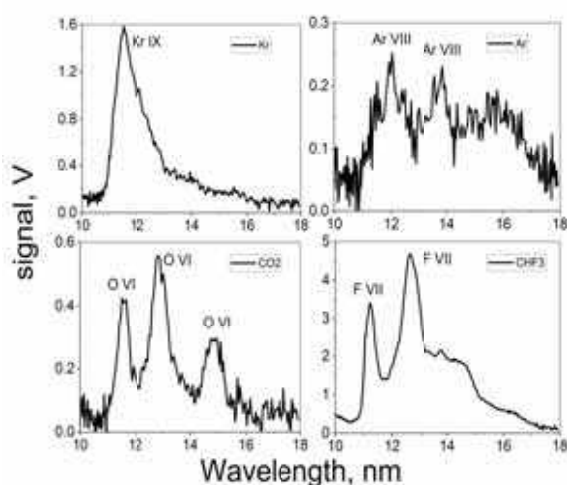


Рис.2. Эмиссионные спектры исследованных газоструйных мишеней.

Расшифровка полученных спектров проводилась в соответствии с [3,4,5]. Для наблюдаемых эмиссионных полос были проведены расчеты числа фотонов, излучаемых лазерной искрой в данных полосах в соответствии с методикой, описанной ранее. Результаты представлены в таблице 1. Резкое снижение величины регистрируемого сигнала при длинах волн короче 11 нм на всех спектрах обусловлено Краем поглощения Be, входящего в состав используемого МРЗ и фильтров. Полуширины наблюдаемых

эмиссионных полос соответствуют спектральному разрешению прибора.

Таблица 1. Абсолютные интенсивности эмиссионных линий

Мишень	λ , нм	I, фот/имп
Ar	12	$1.7 \cdot 10^{12}$
	13.84	$2 \cdot 10^{12}$
Kr	11.5	$8.7 \cdot 10^{12}$
CO_2	11.6	$2.6 \cdot 10^{12}$
	13	$5.2 \cdot 10^{12}$
	15	$6.7 \cdot 10^{12}$
CHF_3	11.3	$7.3 \cdot 10^{12}$
	12.8	$1.6 \cdot 10^{13}$

Таким образом в ходе проведения работы были исследованы абсолютные интенсивности эмиссионного излучения газоструйных мишеней в диапазоне длин волн 10-18 нм. Данные мишени являются достаточно перспективными для использования в ЛПИ для литографических приложений. Изученные газы обладают достаточно высокой интенсивностью эмиссионного излучения в изученном диапазоне $\sim 10^{12}$ фот/имп и являются хорошей альтернативой относительно ксенона, не сильно уступающей ему по интенсивности излучения в длинах волн 10-18 нм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-30029) с использованием оборудования ЦКП «Физика и технологии микро- и наноструктур» при ИФМ РАН.

1. А.Н. Нечай и др. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019, 9, 83.
2. Aruev P. N. et al. Quantum Electronics. 2012, 42(10), 943-948.
3. Kelly R. L., Palumbo L. J. Atomic and ionic emission lines below 2000 angstroms-hydrogen through krypton. – NAVAL RESEARCH LAB WASHINGTON DC, 1973. – №. NRL-7599.
4. Edlén B. Zeitschrift für Physik. 1935, 94(1-2), 47-57.
5. Saloman E. B. Journal of physical and chemical reference data. 2007, 36(1), 215.

Синтез и изучение свойств многослойных зеркал Cr/Be для диапазона жесткого рентгеновского излучения

Р.С. Плешков, В.Н. Полковников, М.В. Свечников, Н.И. Чхало

*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: pleshkov@ipmras.ru*

Благодаря бурному развитию технологии напыления тонких пленок многослойные интерференционные структуры (МИС) для рентгеновского диапазона нашли широкое применение в самых различных областях науки, техники и технологии. Они используются в серийных рентгеновских дифрактометрах и спектрометрах для монохроматизации, фокусировки и коллимации рентгеновского излучения [1], на синхротронах [2], в космических телескопах для диагностики короны Солнца [3]. В последнее время МИС начали активно применяться для рентгеновской микроскопии [4].

Одной из проблем в развитии технологии роста МИС является уменьшение периода многослойной структуры. Известно, что наибольший вклад в величину коэффициента отражения вносит длина переходной области между пленками. Длина переходной области определяется ростовыми особенностями пленок, чаще всего проявляющихся в развитии шероховатости поверхности пленок, процессами перемешивания материалов пленок, вызванных диффузией и химическим взаимодействием материалов пленок на границах.

Практика показала, что количество комбинаций материалов, позволяющих получать высокие коэффициенты отражения короткопериодных зеркал весьма ограничен. В частности, Cr/Sc, Cr/Ti и Cr/V МИС с периодами до 1,4-1,5 нм имеют высокие коэффициенты отражения в спектральной области окна прозрачности воды, длины волн 2,3-44,4 нм [5, 6, 7]. Однако, из-за близких значений электронной плотности этих материалов, эффект наблюдается только в узкой области аномальной дисперсии Sc и Ti, соответственно. В широком диапазоне длин волн фактически только W/B₄C МИС имеют высокие коэффициенты отражения при периодах менее 2 нм. Как было показано в [8, 9] эта система резко деградирует при уменьшении периода до 1,1-1,2 нм, что, проявляется в резком росте межслоевой шероховатости при неизменной длине перемешивания материалов. По-видимому, это связано с потерей сплошности пленок вольфрама.

Для ряда задач недостатком W/B₄C МИС является ее недостаточная селективность, связанная с большим скачком электронной плотности между “тяжелым” W и “легким” B₄C. Повышение спектральной селективности за счет уменьшения периода приводит к сильному падению коэффициентов отражения, что особенно чувствительно в многослойных системах [10]. Так же наличие ряда L-краев поглощения W в области 10 - 12 кэВ приводит к падению коэффициентов отражения W-содержащих МИС в широкой спектральной области 10-18 кэВ, одной из наиболее востребованной области в современных синхротронных исследованиях, например

планируемых работах на синхротроне 4-го поколения СКИФ [11]. Поэтому, поиск новых систем, обеспечивающих большие коэффициенты отражения и спектральную селективность при тех же, или даже меньших значениях периода, является крайне актуальным.

Известен подход для повышения разрешающей способности многослойных зеркал – это использование в качестве рассеивающего материала переходных металлов, а в качестве спейсера – наименее поглощающих. Наименее поглощающим материалом является бериллий. Короткопериодные МИС с Be, за исключением W/Be [12], свойства которых мало отличаются от W/B₄C, практически не изучались. В данной работе методами рентгеновской рефлектометрии (XRR), диффузного рассеяния рентгеновского излучения (DXRS) и атомно-силовой микроскопии (AFM), исследуется микроструктура интерфейсов Cr/Be МИС. Интерес к Cr/Be МИС обусловлен, прежде всего, тем, что по данным расчета, в диапазоне энергий фотонов 10-40 кэВ при одинаковых величинах периода эта система превосходит W/B₄C в разы по спектральной селективности при сопоставимых, либо превышающих, значениях коэффициента отражения. Комбинация XRR и DXRS методов позволила разделить вклады шероховатости и межслоевой диффузии/перемешивания для каждого образца и нахождение корреляции этих параметров с толщиной слоёв. AFM измерения поверхности дают референсные значения шероховатости для сравнения с рентгеновскими методами.

В работе исследовались 8 образцов Cr/Be периодических многослойных зеркал. Каждый образец состоял из 100 периодов (бислоёв) с толщиной периода от 2.26 до 0.8 нм. Соотношение толщин Cr и Be сохранялось приблизительно одинаковым во всех структурах и составляло примерно Cr : Be = 0.43 : 0.57. Многослойные Cr/Be покрытия наносились на супергладкие кремниевые пластины для микроэлектронной промышленности, имеющие эффективную шероховатость на уровне 0,2 нм. Нанесение экспериментальных образцов производилось методом dc магнетронного распыления в среде аргона при давлении около 10⁻³ торр. Измерения зеркального и диффузного рассеяния рентгеновского излучения производилось на длине волны 0.154 нм (линия Cu Kα1) с использованием высокоразрешающего четырехкристального дифрактометра PANalytical Expert'Pro. Шероховатость подложек и поверхности образцов измерялась с помощью атомно-силового микроскопа Solver-Pro. Подробнее об используемых установках, условиях напыления и экспериментальных методах можно найти в [4].

И шероховатость интерфейсов, и взаимопроникновение материалов слоёв (образование переходного

го слоя) приводят к уменьшению отражения, причем величина этих эффектов часто сравнима. По этой причине имеет смысл рассмотреть эффективный переходный слой, величину которого можно оценить по одним лишь рефлектометрическим измерениям. По данным измерения, численно моделируя отражение от структуры, подгонялись толщины слоёв и толщины интерфейсов. Влияние интерфейсов учитывалось с помощью разбиения переходной области на тонкие однородные слои. Профиль переходной области был взят в виде суммы функции ошибок и линейного профиля с весами [13], это позволило описать всю кривую отражения. Вместо закрывающей пары слоёв Cr и Be были взяты Cr_2O_3 и BeO. На рис. 1 приведены измеренные и смоделированные кривые отражения от всех образцов.

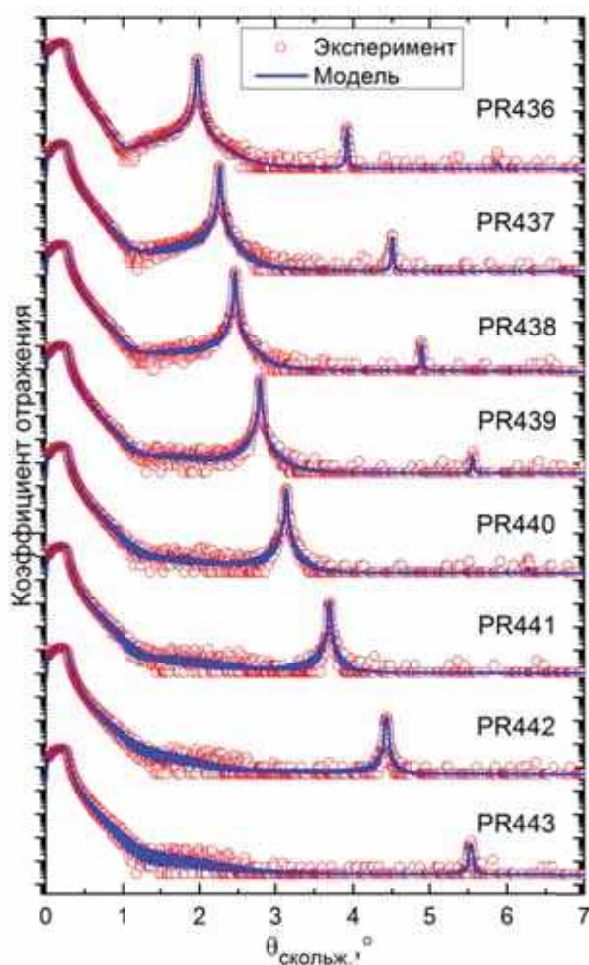


Рис. 1. Измеренные и смоделированные XRR кривые.

При моделировании среднеквадратичные толщины интерфейсов считались одинаковыми, $\sigma(\text{Cr-on-Be}) = \sigma(\text{Be-on-Cr})$, но профили диэлектрической проницаемости ϵ для интерфейсов отличались. Интерфейс Be-on-Cr описывался функцией erf (функция ошибок), а Cr-on-Be суммой функций $\text{erf} + \text{lin}$ (функция ошибок + линейная функция). Конкретные выражения для этих функций можно увидеть в [13].

Использование разных профилей ϵ для разных образцов обусловлено невозможностью подгонки всех брэгговских пиков с одной стандартной функцией erf . Скорее всего изменение профиля диэлек-

трической проницаемости с уменьшением толщины пленок связано с происходящей при этом трансформацией микроструктуры пленок из-за возрастающей роли химического взаимодействия между слоями. Если при относительно больших периодах элементарная ячейка МИС образована чистыми пленками Be и Cr и бериллидами с различным стехиометрическим составом на обеих границах, то по мере уменьшения толщин пленок чистые пленки полностью уступают место бериллидам. На это указывают результаты работы [14], где методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что после периода 2 нм МИС фактически состоит из CrBe_{12} со стороны границы Be-on-Cr, и из CrBe_2 на границе Cr-on-Be.

Чтобы отделить шероховатость от перемешивания можно измерить диффузное рассеяние от образцов. Мы получили кривые качания на угле Брэгга, индивидуальном для каждого образца. Этот тип измерений был выбран из-за возможности увидеть рассеяние на значительный угол (несколько градусов от зеркального направления) при использовании лабораторного дифрактометра. Шероховатость многослойной структуры обладает частичной межслоевой корреляцией: часть рельефа наследуется, а часть нарастает независимо от нижележащего интерфейса. Благодаря малой толщине слоёв ~ 1 нм, межслоевая корреляция может проникать на несколько периодов даже для высоких пространственных частот рельефа, поэтому измерение рассеяния в режиме интерференционного усиления приводит к многократному увеличению сигнала и позволяет детектировать рассеяние на большие углы в лабораторных условиях. На рис. 2 для примера приведены измеренные и смоделированные кривые качания для двух крайних из восьми образцов.

Шероховатость моделировалась в рамках линейной модели роста плёнок [15, 16, 17]. Спектр шероховатостей поверхности плёнки, выросшей на подложке имеет вид

$$PSD_{2D}(v) = PSD_{sub}(v)e^{-b(v)h} + \Omega \frac{1 - e^{-b(v)h}}{e^{-b(v)h}}, \quad (1)$$

где $e^{-b(v)h}$ – фактор наследования, Ω – объём осаждаемой частицы (атома, молекулы или кластера), h – толщина плёнки, $b(v)$ – функция релаксации поверхности. Первое слагаемое соответствует унаследованной шероховатости, рассеяние на которой когерентно с рассеянием на нижележащем интерфейсе, а второе – собственной ростовой шероховатости. Ростовые параметры для простоты считались одинаковыми для Cr и Be. В результате подгонки параметров шероховатости мы получили $PSD_{2D}(v)$ на каждом интерфейсе структур, в том числе на поверхности.

Поскольку рассеяние и отражение моделировалось одновременно, то кроме PSD функций и соответствующей интегральной шероховатости мы получили характерную величину размытия границ. Оно оказалось примерно на одном уровне для всех образцов. Полученные значения величин шерохова-

тостей и переходных областей для наглядности приведены на рис. 3.

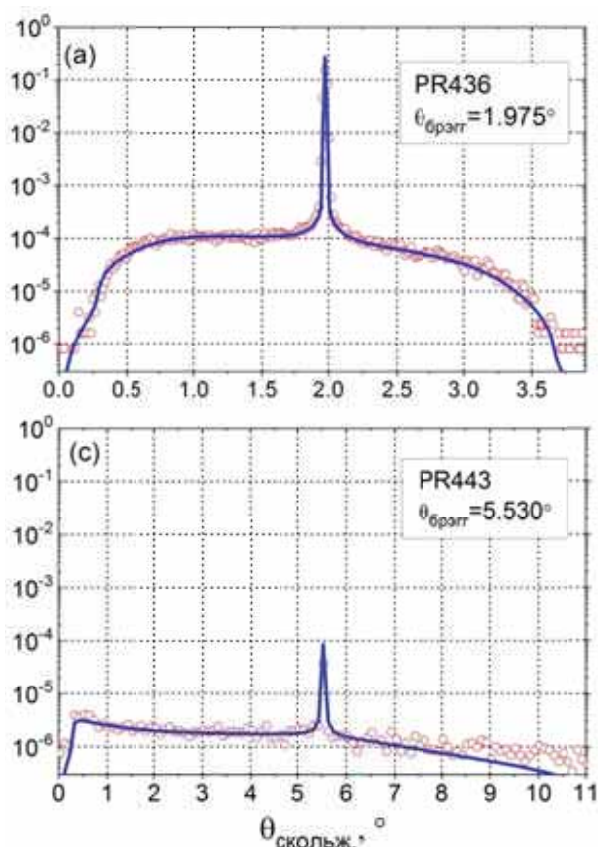


Рис. 2. Кривые качания образцов. Зеркальное положение для каждого образца соответствует первому брэгговскому пику. Кривые нормированы на интенсивность зондирующего пучка. Для измерения (а) приёмная щель детектора составляла 0.3 мм, для (b) – 1 мм.

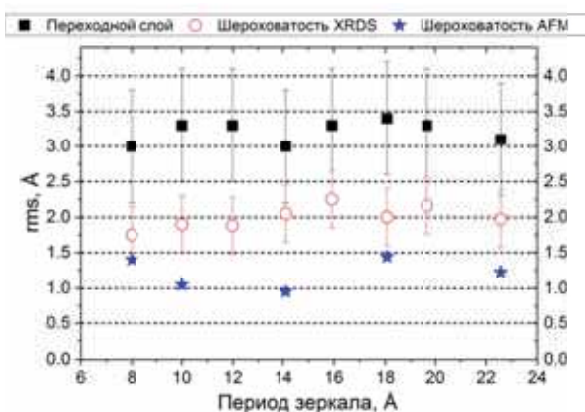


Рис. 3. Шероховатости и эффективные ширины интерфейсов в зависимости от периода структуры (rms – среднее квадратичное отклонение неровностей от средней поверхности).

Как видно по Рис. 3, в диапазоне толщин периодов 2.26 – 0.8 нм величина ростовой шероховатости Cr/Be зеркал составляет 2 Å и не зависит от толщины периода, как это наблюдалось в случае W/B₄C МИС [9] при схожих толщинах периода. Это может быть объяснено сильным химическим взаимодействием между слоями, что так же подтверждается

данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [14].

Шероховатость AFM заметно ниже, чем найденная по моделированию XRDS. Это может быть связано с низкой чувствительностью нашего AFM к мелкомасштабному рельефу с частотой $> 0.03 \text{ Å}^{-1}$. Тем не менее, несмотря на это, а также на разброс данных по образцам, не наблюдается явной тенденции на увеличение или уменьшение шероховатости в зависимости от периода. И это находится в полном соответствии с результатами XRDS.

С точки зрения рентгенооптических приложений, важнейшим результатом исследования стало определение численных значений протяженности переходного слоя и статистических свойств шероховатостей границ, позволяющие предсказать рентгенооптические характеристики Cr/Be МИС в широком диапазоне периодов и длин волн. В частности, полученные значения протяженности переходного слоя на уровне 0,3–0,4 нм хоть и уступают значениям W/B₄C МИС, тем не менее, в жестком рентгеновском диапазоне длин волн при периоде более 2 нм Cr/Be МИС не уступают им по коэффициенту отражения, при этом существенно превосходя их по спектральному разрешению. Таким образом, Cr/Be является крайне перспективной системой для синхротронных приложений при решении задач, где требуется спектральная селективность $\Delta E/E < 1\%$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-20108) с использованием оборудования ЦКП «Физика и технологии микро- и наноструктур» при ИФМ РАН.

1. H. Göbel. J. Phys. D: Appl. Phys., 1995, 28, A270–A275.
2. H. Mimura et al. Nature Physics, 2010, 6, 122–125.
3. W.D. Pesnell et al. Sol. Phys., 2012, 275, 3–15.
4. A.D. Akhsakhalyan et al. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2017, 11(1), 1–19.
5. N.N. Salashchenko, E.A. Shamov. Opt. Commun., 1997, 134(1), 7–10.
6. N. Ghafoor et al. Appl. Opt., 2006, 45, 137–143.
7. E. Fogelqvist et al. Scientific Reports, 2017, 7, 13433.
8. Yu.A. Vainer et al. J. Exp. Theor. Phys., 2006, 103, 346–353.
9. Ю.А. Вайнер и др. ЖЭТФ, 2006, 130, 401–408.
10. Ch. Morawe et al. J. Phys.: Conf. Series, 2013, 425, 052027.
11. S.V. Rashchenko et al. AIP Conf. Proceed., 2020, 2299, 060001.
12. J. Takahashi et al. AIP Rev. Sci. Instrum., 1989, 60, 2024–2026.
13. M. Svechnikov et al. J. Appl. Crystallogr., 2017, 50, 1428–1440.
14. Е.С. Фатеева и др. Материалы XXV симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника», 2021, 1, 460–461.
15. D.G. Stearns. Applied Physics Letters, 1993, 62(15), 1745–1747.
16. D.G. Stearns, E.M. Gullikson. Physica B, 2000, 283, 84–91.
17. V.E. Asadchikov et al. Crystallogr. Rep., 2001, 46(4), 596–600.

Программа коррекции локальных ошибок формы малоразмерным ионным пучком на основе матричного алгоритма

А.К. Чернышев¹, А.Е. Пестов¹, М.С. Михайленко¹, Н.И. Чхало¹, М.Н. Торопов¹, И.В. Малышев¹,
А.А. Ахсаханян¹, В.Н. Полковников¹, М.В. Зорина¹, А.А. Рева²

¹ Институт физики микроструктур РАН, ул. Академическая, д. 7, Нижний Новгород, 607680.

² Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, Ленинский пр., д. 53, Москва, 119991

Развитие оптики коротковолнового излучения (0,01 нм – 60 нм) сопровождается повышением требований к качеству поверхностей оптических элементов. Для достижения дифракционного предела разрешающей способности оптической системы, согласно критерию Марешаля, необходимо, чтобы точность формы используемых элементов по среднеквадратичному отклонению удовлетворяла неравенству $RMS \leq \lambda/14$, где λ – длина волны используемого излучения. Существуют различные методики прецизионной обработки оптических поверхностей, каждая из которых позволяет достигнуть определённого качества получаемой поверхности и имеет свою область применения. Например, механическая обработка позволяет изготавливать оптические элементы для видимого и ИК диапазонов длин волн, но для работы в ЭУФ и МР диапазоне получаемая точность формы является недостаточной (волновой фронт сильно искажается). В таком случае для финишной обработки поверхности используется ионно-пучковая обработка, позволяющая изготавливать поверхности с RMS на субнанометровом уровне. В рамках данной работы мы будем говорить про методики, основанные на явлении ионного распыления, а конкретно – про ионно-пучковую коррекцию малоразмерным ионным пучком и травление сферической части ошибки поверхности широкоапертурным ионным пучком. Для проведения ионно-пучковой коррекции необходимо предварительно рассчитать время экспозиции пучка в различных положениях на поверхности, а для коррекции сферической части ошибки нужно вычислить профиль, съём которого приведёт к наилучшему результату. Представленная в работе программа позволяет производить эти расчёты.

Локальная коррекция формы поверхности.

Нами была разработана математическая модель процесса ионно-пучковой коррекции формы. Удаление материала может быть представлено в виде:

$$\tilde{S}(x, y) = S(x, y) - \sum_{i=1}^N f(x_i, y_i, x, y) * T(x_i, y_i) \quad (\Phi 1)$$

где $\tilde{S}(x, y)$ – ошибка формы поверхности после ионного травления, $S(x, y)$ – ошибка формы до обработки, $T(x_i, y_i)$ – время нахождения ионного пучка напротив i -той точки поверхности, а $f(x_i, y_i, x, y)$ – распределение скорости удаления материала по пятну травления. Введение функции f позволяет учесть форму пучка. Для проведения коррекции необходимо рассчитать время экспозиции T_i . При этом коррекция в соответствии с рассчитанным временем должна приводить к улучшению характеристик поверхности. Согласно критерию Марешаля, будем следить за такой характеристикой качества поверхности, как RMS.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\tilde{S}(x_i, y_i) - \bar{\tilde{S}})^2} \leq \lambda / 14 \quad (\Phi 2)$$

Подставим $\Phi 1$ в $\Phi 2$:

$$RMS = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\alpha_i * T(x_i, y_i)^2 + \beta_{ij} * T(x_i, y_i) * T(x_j, y_j) + \gamma_j * T(x_j, y_j) + \delta \right]} \quad (\Phi 3)$$

где α_i , β_{ij} , γ_j , δ не зависят от T . Таким образом, наша задача заключается в нахождении всех T_i таких, чтобы выполнялся критерий Марешаля и чтобы выполнялось условие $T_i > 0$. Можно видеть, что это задача оптимизации в переменных T_i , где RMS будет являться функцией потерь. Функция потерь определена и дифференцируема для любых значений T_i . Таким образом, можно использовать метод градиентного спуска, который позволяет достичь минимума. В программе реализована возможность ограничения полного времени обработки, что позволяет получить наилучший результат за минимальное время работы установки.

По результатам расчёта был произведён эксперимент, в котором удалось улучшить качество поверхности в 2,5 раза за одну коррекцию. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

	Исходная поверхность	Результат коррекции
RMS	3,2 нм	1,4 нм
PV	19,6 нм	15,1 нм

В качестве экспериментального образца использовалась сферическая подложка для первичного зеркала двухзеркального объектива рентгеновского микроскопа на длину волны 3,4 нм из плавленого кварца (диаметр 100 мм, радиус кривизны 137,5 мм, числовая апертура 0,36). Обработка производилась с помощью источника ионов “АКТАН” [1], размер пучка $\delta = 2$ мм. “Чистое” время обработки (без учёта переездов) составило 2 ч 15 мин. Результат обработки представлен на Рис. 1.

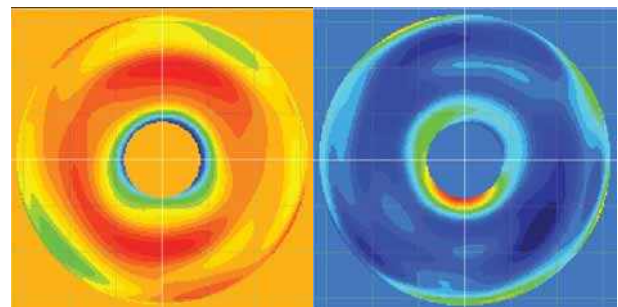


Рис. 1. Карта поверхности а) до обработки: RMS = 3,2 нм. PV = 19,6 нм; б) после обработки: RMS = 1,4 нм. PV = 15,1 нм.

Осесимметричная коррекция формы поверхностей с произвольной границей.

Осесимметричная обработка позволяет производить равномерный съём материала вдоль окружности с некоторой зависимостью глубины травления от координаты в направлении, поперечном движению заготовки. Выделение осесимметричной части ошибки поверхности может быть произведено различными способами. Исходя из методики измерения оптических поверхностей, наиболее удобным является выделение осесимметричной части ошибки ещё на этапе построения карты aberrаций, так как именно из неё рассчитывается карта ошибок формы поверхности. Для анализа функции волновой aberrации применяется ее разложение в ряд по полиномам Цернике. Выделяя чётные полиномы, без угловой зависимости, мы можем описать осесимметричную часть aberrации. Переводя полученную осесимметричную карту aberrаций в карту отклонений формы поверхности, мы получаем осесимметричную часть ошибки формы поверхности.

Однако, существует ряд задач, в которых неприменимо использование рассмотренного метода. Это связано с тем, что полиномы Цернике ортогональны на окружности единичного радиуса, и, если оптический элемент имеет границу произвольной формы, разложение не обязано быть единственным. Следовательно, при обработке оптического элемента, например, с прямоугольной формой границы, разложение по полиномам Цернике является не единственным. Поэтому необходимо было предложить другой способ выделения осесимметричной части ошибки формы поверхности.

В случае элементов с произвольной формой границы оптической поверхности необходимо рассматривать все возможные (реализуемые в установке) траектории движения заготовки в области ионного источника и найти профиль травления, обработка в соответствии с которым приведёт к наилучшему результату. Для оценки качества проводимой обработки необходимо ввести метрику в пространстве решений, которая бы показывала насколько хорошим является построенное решение. В качестве критерия улучшения поверхности нами был выбран объём карты ошибок формы поверхности.

Минимизация объёма карты ошибок формы, остающихся после обработки широкоапертурным источником, приводит к уменьшению времени последующей обработки. Это является разумным, так как локальная коррекция формы малоразмерным ионным пучком позволяет получить поверхность с любой заданной точностью, но при этом скорость обработки в несколько раз ниже, чем при использовании широкоапертурного источника.

В рамках данной работы был написан скрипт, который позволяет найти оптимальное положение центра вращения и выделяет сферическую часть ошибки относительно этого центра вращения. Наилучшего результата можно добиться, если минимизировать объём материала, который придётся удалять при последующей коррекции.

Отдельно необходимо проверять, возможно ли получить необходимый уровень RMS, не прибегая к полировке малоразмерным ионным пучком. Это позволит серьёзно ускорить обработку оптического элемента. Готовый скрипт выглядит следующим образом: выбирается координата центра вращения, рассчитывается профиль травления, оценивается остаточный объём материала. Алгоритм повторяется до тех пор, пока остаточный объём не будет минимизирован. Профиль ищется следующим образом: карта поверхности делится на кольца относительно центра вращения, после чего для каждого кольца ищется минимальное значение.

С помощью данной программы была рассчитана осесимметричная обработка кремниевого образца, локальная коррекция которого заняла бы не менее 21 часа. В качестве образца использовался кристалл из монокристаллического кремния, представляющий собой параллелепипед размером 80x30x30 мм, ориентация рабочей стороны <110>. Исходные характеристики поверхности (Рис. 2.а): шероховатость $\sigma = 0.7$ нм; отклонение карты ошибок формы поверхности по параметру RMS = 121.5 нм; размах высот PV = 1022.7 нм.

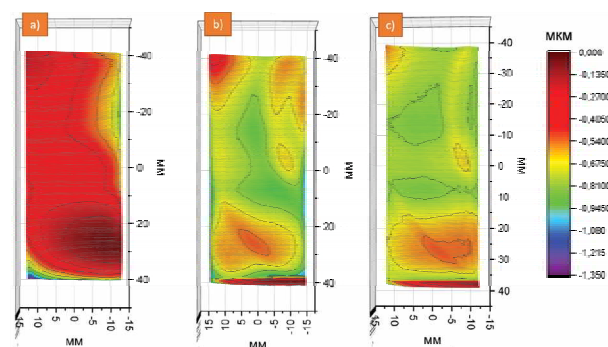


Рис. 2. Карты отклонения формы поверхности

а) до коррекции. PV= 1,275 мкм, RMS = 121,5 нм, объём = $2 \cdot 10^{-3}$ мм³; б) после коррекции. PV= 1,077 мкм, RMS = 85 нм, объём = $0,52 \cdot 10^{-3}$ мм³; в) рассчитанная поверхность. PV= 0,758 мкм, RMS = 56 нм, объём = $0,45 \cdot 10^{-3}$ мм³.

В результате обработки были получены следующие результаты: (Рис. 2.б) Объём поверхности ошибок = $0,52 \cdot 10^{-3}$ мм³, RMS = 85 нм, PV = 1 мкм, произошло уменьшение объёма в 4,2 раза, что приведёт к сокращению времени локальной коррекции до пяти часов. Можно видеть, что расчётная результирующая поверхность (Рис. 2.с) с хорошей точностью повторяет поверхность, полученную в ходе эксперимента (Рис. 2.б)

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект №21-72-30029) с использованием оборудования ЦКП “Физика и технология микро- и наноструктур” при ИФМ РАН.

1. N.I. Chkhalo, I.A. Kaskov, I.V. Malyshev, M.S. Mikhaylenko, A.E. Pestov, V.N. Polkovnikov, N.N. Salashchenko, M.N. Toropov, I.G. Zabrodin, Precision Engineering, 2017, 48, 338–346.

Секция 8.

Применение рентгеновской оптики
для исследования микро- и наноструктур

Оптические преобразования с нормально и наклонно расположенными объектами

А.С. Бусаров

Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.53, Россия

В настоящее время существует потребность получения изображений поверхностей различных материалов и исследования процессов на нано масштабах. С одной стороны, чем меньше длина волны, тем выше разрешение изображения данного объекта можно получить. С другой стороны, с уменьшением длины волны источники и оптика становятся менее доступны. С учётом указанных факторов, во многих задачах нано физики и нанотехнологий наблюдения ведутся с помощью излучения с энергией фотонов 0,1-10 кэВ [1, 2]. В данной работе речь идет о получении изображений в рентгеновском и экстремальном ультрафиолетовом (EUV) диапазонах наклонных объектов. Т.е. «плоских» объектов, расположенных под углом к направлению распространения излучения. При этом рассматривается получение изображений на отражении от объекта [3] (см. рис. 1).

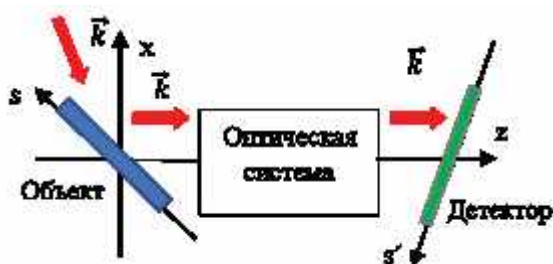


Рис. 1. В докладе рассматривается вопрос о том, какая оптическая система и какое расположение детектора должны быть чтобы, распределение интенсивности на детекторе было максимально подобно распределению на объекте.

В случае получения кратно увеличенных изображений речь идет о задачах микроскопии, а в случае уменьшенных - подразумевается литография с помощью излучения.

Выбор, связанный с получением изображений именно на отражении от образца под малыми углами скольжения, обусловлен следующими факторами. Во-первых, в указанном диапазоне энергий для многих материалов глубина проникновения L (см. рис. 2) излучения составляет порядка 10 мкм или даже меньше, а значит получать изображения с помощью просвечивающей микроскопии образцов с толщиной $T > 30$ мкм становится едва ли возможным. При этом изготовление более тонких образцов требует специальных усилий. Во-вторых, коэффициент отражения R при нормальном падении для рассматриваемых энергий достаточно мал (см. рис. 3). Данные для рисунков 1 и 2 взяты с сайта: <https://www.cxro.lbl.gov/>.

Для каждого материала существует диапазон энергий, лежащий в области десятки эВ – десятки

кэВ, в котором рентгеновские исследования возможны только под углами скольжения θ , меньшими критического θ_c (см. табл. 1).

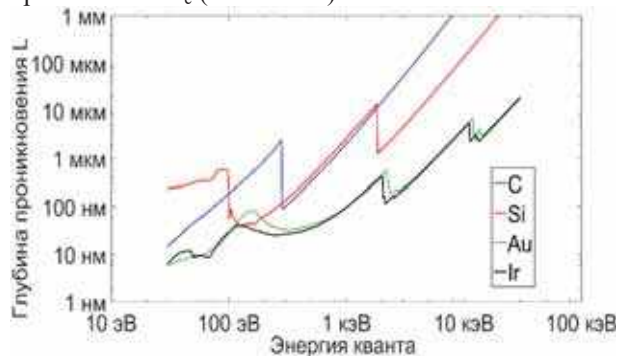


Рис. 2. График коэффициента отражения R в зависимости от энергии кванта.

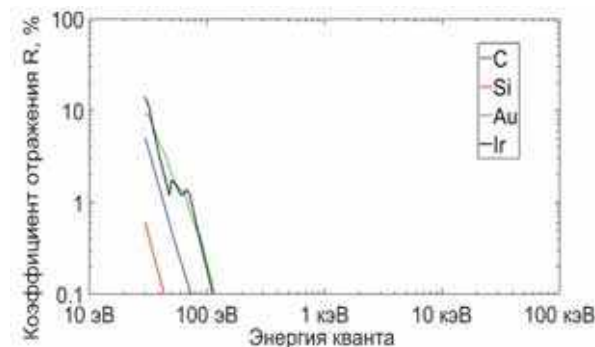


Рис. 3. График глубины проникновения L в зависимости от энергии кванта.

Табл. 1. В таблице представлены типы рентгеновской микроскопии в зависимости от диапазона энергии. 1 – Отражательная ($R > 10\%$), 2 – малоугловая ($\theta < \theta_c$) отражательная, 3 – Просвечивающая ($T > 30$ мкм), малоугловая ($\theta < \theta_c$) отражательная (для поверхности). R – коэффициент отражения, T – толщина образца.

	1	2	3
C	$E < 25$ эВ	25 эВ $< E < 2$ кэВ	2 кэВ $< E$
Si	$E < 20$ эВ	20 эВ $< E < 4$ кэВ	4 кэВ $< E$
Au, Ir	$E < 30$ эВ	30 эВ $< E < 25$ кэВ	25 кэВ $< E$

В работе рассматривается оптическая схема рентгеновского микроскопа [4], работающего на отражении при скользких углах падения, предложен новый метод рентгеновской литографии с отражающей маской [5]. Рассмотрение данной задачи проводилось в приближении параболического волнового уравнения.

1. *M. Baba, M. Nishikino, N. Hasegawa, T. Tomita, Y. Minami, R. Takei, M. Yamagiwa, T. Kawachi, and T. Suemoto*, Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53, 080302-1-080302-4.

2. *N. Laanait, E. B. R. Callagon, Z. Zhang, N. C. Sturchio, S. S. Lee, P. Fenter*, Science, 2015, 349, 1330-1334.

3. *I.A. Artyukov, A. S. Busarov, N. L. Popov, A. V. Vinogradov*, in X-Ray Lasers 2012, 2014, 19-27.

4. *I.A. Artyukov, A.S. Busarov, A. Vinogradov, N.L. Popov*, Quantum Electronics, 2018, 48, 662-666.

5. *I.A. Artyukov, A.S. Busarov, A. Vinogradov, N.L. Popov*, Quantum Electronics, 2016, 46, 839-844.

Пути использования Si-решеток-подложек с блеском для работы в различных диапазонах спектра – от экстремального ультрафиолета до жесткого рентгена

Л.И. Горай^{1,2}

¹ Академический университет им. Ж.И. Алферова, 194021, Санкт-Петербург, Россия

² Институт аналитического приборостроения РАН, 190103, Санкт-Петербург, Россия

Как показывают последние исследования, схемы скользящей конической (внеплоскостной) дифракции имеют большие преимущества при работе среднечастотных и высокочастотных дифракционных решеток в коротковолновых областях спектра (жесткий рентген (ЖР) и “tender X-ray”), особенно в плане достижения высоких абсолютных значений эффективности первого и более высоких порядков, а также получения высокой дисперсии и разрешения [1]. Это относится как к решеткам с синусоидальным и ламельным профилем штрихов, так и особенно к пилообразным решеткам (с “блеском”) [2,3], для которых можно получить рекордную эффективность, близкую к максимальному коэффициенту зеркального отражения материала покрытия решетки [1,4]. Для решеток с относительно большими углами блеска (несколько градусов), которые намного легче изготавливать, по сравнению с “классическими” рентгеновскими решетками с углами блеска $\sim 0.1^\circ$, только коническая установка позволяет достичь высокой дифракционной эффективности.

Напротив, схемы классической (плоскостной) дифракции требуют применения в скользящем падении рентгеновского излучения решеток с неглубоким профилем штрихов (малыми углами блеска) – в соответствии с предсказаниями скалярной теории дифракции, хотя эффективность подобных решеток не может быть предсказана с помощью простых формул или приближенных подходов и, в общем случае, требуются расчеты на основе строгой электромагнитной теории [5]. В соответствии с этим, для относительно глубоких среднечастотных решеток, углы блеска которых составляют несколько градусов, плоскостная установка дает приемлемые значения эффективности рабочих порядков только в длинноволновой части мягкого рентгеновского (МР) и экстремальном ультрафиолетовом (ЭУФ) диапазонах. Подобные сплошные и многослойные решетки, как плоскостные, так и внеплоскостные, являются наиболее перспективными кандидатами для применений в спектроскопии неупругого резонансного рентгеновского рассеяния (RIXS), в приборах планируемых космических миссий, а также для рентгеновских лазеров на свободных электронах и источников синхротронного излучения 4-го поколения [6–9].

Проведенные нами подробные исследования поведения абсолютной эффективности решеток с треугольным профилем штрихов подтверждают сделанные ранее выводы и позволяют предложить единый дизайн решетки-подложки (непокрытой или покрытой слоем металла или двуслойного покрытия), предназначенной как для работы в МР–ЭУФ (в классической схеме дифракции), так и в мягкой части ЖР (в конической схеме). В данной работе ана-

лизируется влияние периода штрихов решетки, углов блеска и антиблеска и случайной шероховатости на возможность достижения максимальной эффективности в очень широком диапазоне длин волн и дифракционных порядков. Итоговые численные расчеты дифракционной эффективности Si-решеток, изготовленных с помощью жидкостного анизотропного травления [3,10], приводятся с учетом реалистичных (измеренных с помощью атомно-силовой (АСМ) или сканирующей электронной (СЭМ) микроскопий) профилей штрихов.

На рис. 1 приведен трехмерный график абсолютной эффективности основных порядков Si-решетки 500 штр./мм с углом блеска 4° , работающей в широком диапазоне углов падения ($78\text{--}85^\circ$) и длин волн ($7\text{--}25\text{ нм}$) классической схемы дифракции. Решетка имеет идеальный треугольный профиль штрихов с углом антиблеска 20° . Как видно из расчетов, выполненных на основе строгого метода граничных интегральных уравнений [5], эффективность -2 дифракционного порядка превышает 35%, что для данного спектрального диапазона является большой величиной. Эффективность соседних порядков заметно ниже, хотя максимальная эффективность -1 порядка может достигать 20%.

Для вышеописанной Au-решетки, работающей в схеме конической дифракции на длине волны Cu K α (0.1541 нм), поведение эффективности радикально отличается – см. рис. 2. В зависимости абсолютной эффективности от угла падения излучения на решетку наблюдается непрерывный спектр высокоэффективных порядков с номерами от -2 до -17 (последовательная нумерация справа-налево на рис. 2). При этом, максимальная эффективность всех порядков, за исключением двух крайних, больше 50% и достигает почти 70% для самых скользящих углов (в

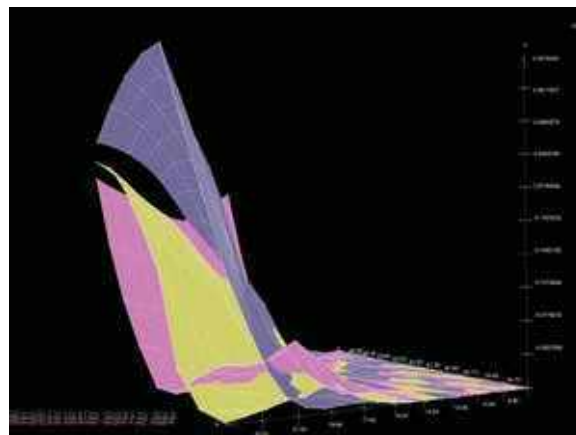


Рис. 1. 3D эффективность основных порядков Si-решетки частотой 500 /мм с углом блеска 4° и антиблеска 20° в классической схеме дифракции, от угла падения и длины волны.

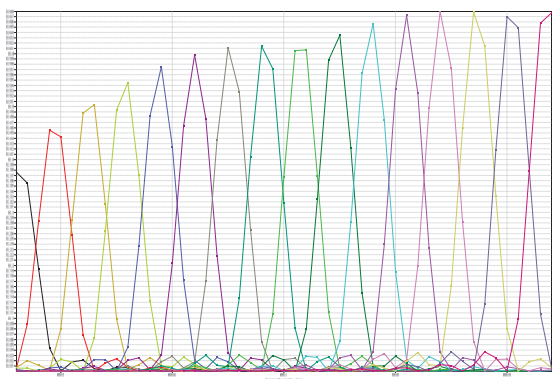


Рис. 2. Эффективность порядков (справа-налево от –2 до –17) Au-решетки 500 /мм с углом блеска 4° и антиблеска 20° в конической схеме дифракции с полярным углом падения 4° на длине волны 0.1541 нм, от азимутального угла падения.

низких порядках дифракции). Учитывая хорошую дисперсию дифракционных порядков для подобной схемы, а также возможность добиться очень высокого разрешения [11], применение подобной решетки выглядит многообещающим.

Угловая зависимость дифракционной эффективности Au-решетки с частотой 2500 /мм, углом блеска 4° и углом антиблеска 35°, работающей на длине волн 1 нм в конической дифракции представлена на рис. 3. Абсолютная эффективность –1 порядка составляет ~ 65%, а эффективность –2 и –3 порядков превышает 45% и 25%, соответственно. При этом, эффективность 0 порядка мала во всем диапазоне азимутальных углов падения. Следует отметить, что получить столь большие эффективности основных дифракционных порядков для решеток с блеском, работающих в схеме классической дифракции вблизи заданной длины волны невозможно.

На рис. 4 приведен трехмерный график абсолютной эффективности основных порядков Au-решетки 2500 штр./мм с углом блеска 4°, работающей в широком диапазоне углов падения (75–87°) и длин волн (5–20 нм) классической схемы дифракции. Решетка имеет идеальный треугольный профиль штрихов с углом антиблеска 35°. Как следует из строгих расчетов, эффективность –1 дифракционного порядка достигает 30%, что для данного спектрального диапазона и золотого покрытия приближается к теоретическому максимуму. Эффективность соседнего –2 порядка в несколько раз ниже, а –3 – на два порядка ниже.

Влияние реалистичного профиля штрихов на изменение эффективности в максимуме исследовалось с помощью модельного профиля, который был сгенерирован с помощью усреднения АСМ-профилей штрихов наиболее качественных тестовых решеток, полученных при обработке технологии их изготовления. На рис. 5 представлена дифракционная эффективность основных порядков Au-решетки 500 /мм с реалистичным профилем штрихов, работающей в схеме классической дифракции. На рис. 1 изображены аналогичные 3D графики, но они были получены для идеального профиля штрихов. Из результатов строгих расчетов следует, что эффектив-

ность сразу нескольких дифракционных порядков (от –2-го до –6-го) достигает ~ 31%, что всего на несколько процентов (в абсолюте) меньше теоретического предела. Как видно из сравнения представленных на рис. 1 и 5 расчетных кривых, эффективности основного порядка (–2-го) исследуемой решетки мало отличаются друг от друга – как вблизи максимума, так и вдали от него. Можно сделать вывод, что при сохранении высокой плоскостности и максимальной длины рабочей грани штриха, небольшое сглаживание вершины профиля, а также небольшое изменение угла блеска, наблюдаемые с

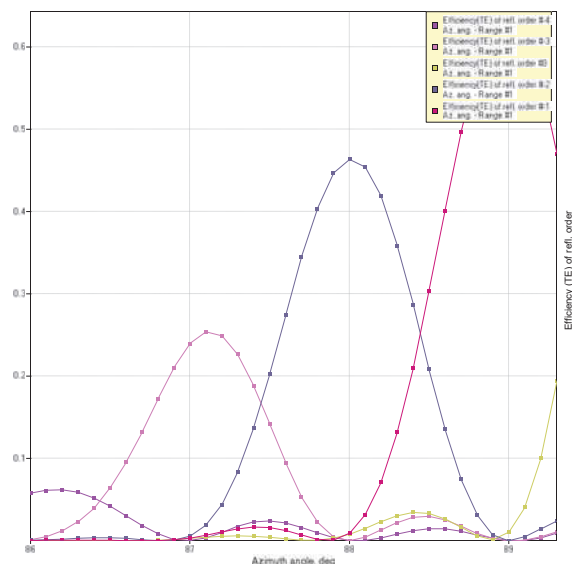


Рис. 3. Эффективность порядков Au-решетки 2500 /мм с углом блеска 4° и антиблеска 35° в конической схеме дифракции с полярным углом падения 4° на длине волны 1 нм, от азимутального угла падения.

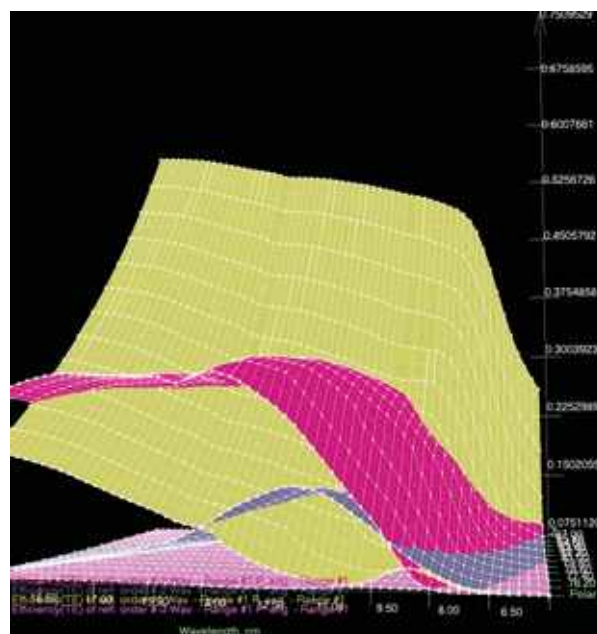


Рис. 4. 3D эффективность основных порядков Au-решетки частотой 2500 /мм с углом блеска 4° и антиблеска 35° в классической схеме дифракции, от угла падения и длины волны.

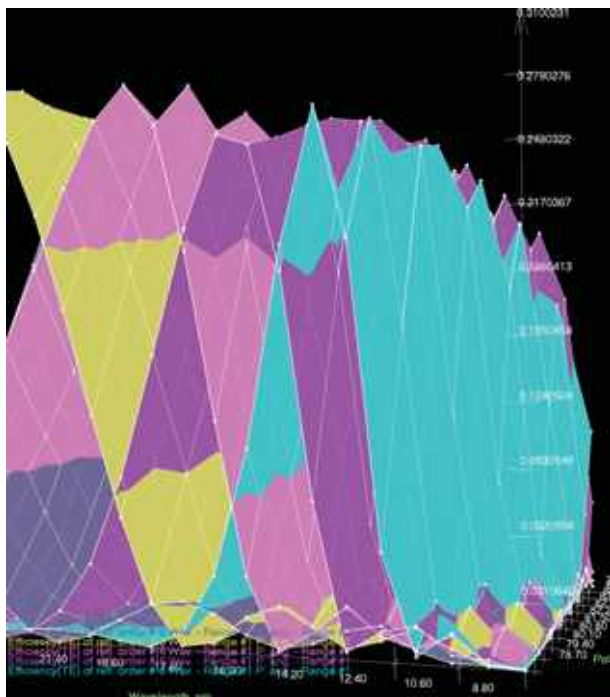


Рис. 5. 3D эффективность основных дифракционных порядков (от –2-го до –6-го) Au-решетки 500 /мм с реалистическим (АСМ-измеренным) профилем штрихов в классической схеме дифракции, от угла падения и длины волн.

помощью СЭМ и АСМ, не приводят к заметному изменению поведения дифракционной эффективности основных порядков решетки и мало сказываются на уменьшение максимально достижимой эффективности.

Для анализа влияния случайной шероховатости на уменьшение дифракционной эффективности исследуемых решеток автор использовал строгий подход на основе метода Монте Карло и численных расчетов интенсивности рассеяния [12]. Как следует из полученных данных (здесь не приводятся), вблизи критического угла отражения и в области полного внешнего отражения (ПВО) на коэффициент отражения заметно влияет только шероховатость с среднеквадратическим отклонением (СКО) около 1 нм и более. Для Si поверхностей с СКО шероховатости, равной 0.3 нм влияние на отражение подобной неровности практически незначительное. Для, СКО шероховатости ~ 0.5 нм это влияние уже заметно, но не велико для любых рассматриваемых корреляционных длин и статистик шероховатости. То же самое можно сказать и про область малого коэффициента отражения, вдали от ПВО. Из анализа следует, что только шероховатость с СКО ~ 1 нм существенно влияет на коэффициент отражения вдали от ПВО. Аналогичные результаты получаются и для металлизированных поверхностей. Таким образом, целью разрабатываемой технологии должно стать изготовление решеток с СКО шероховатости не более 0.3–0.5 нм, полученное интегрированием в достаточно широком диапазоне пространственных частот. Для диапазона длинноволнового МР–ЭУФ с

длинами волн на два порядка больше подобные величины шероховатости не влияют на коэффициенты отражения.

Таким образом, исследования поведения абсолютной эффективности среднечастотных решеток треугольного профиля позволяют предложить использование одной и той же сплошной (покрытой одно- двуслойным отражающим покрытием) решетки с углом блеска несколько град. для работы в двух различных диапазонах спектра: длинноволновом МР–ЭУФ – в классической схеме дифракции; и коротковолновом МР–tender-X-ray – в конической схеме. Для неглубоких высокочастотных решеток предложенный подход также работает для одинаковых решеток-подложек при использовании соответствующего однослойного или многослойного покрытия: в МР – в классической схеме; в tender-X-ray–ЖР – в конической схеме. Представленные в работе результаты посвящены, в основном, оптимизации параметров и исследованию спектральной эффективности решеток высокого качества с углом блеска $\sim 4^\circ$ и периодами 2 мкм и 400 нм, изготавливаемых по разработанной технологии жидкостного (в КОН) травления вицинальных пластин Si(111) через литографическую маску (доклад Д.В. Мохов и др., “Сглаживание профиля и полирование поверхности рентгеновской дифракционной Si-решетки треугольного профиля” [10]). Однако, в целом, они справедливы для любых решеток с блеском, изготавливаемых с помощью существующих технологий [2], включая идею применения одинаковых решеток-подложек для работы широком спектральном диапазоне, используя классическую или коническую схему дифракции.

1. L. Goray, W. Jark, D. Eichert, J. Synchrotron Rad., 2018, 25, 1683–1693.
2. J. Gao, P. Chen, L. Wu, B. Yu, L. Qian, J. Phys. D: Appl. Phys., 2021, 54, 313001.
3. Л.И. Горай, Т.Н. Березовская, Д.В. Мохов, В.А. Шаров, К.Ю. Шубина, Е.В. Пирогов, А.С. Дашков, ЖТФ, 2021, 91(10), 1538–1547.
4. L.I. Goray, A.Yu. Egorov, Appl. Phys. Lett., 2016, 109, 103502.
5. E. Popov (Ed.), Gratings: Theory and Numeric Applications, 2nd rev. ed. (AMU Presses, Marseille, 2014).
6. D.L. Voronov, L.I. Goray, T. Warwick, V.V. Yashchuk, H.A. Padmore, Opt. Exp., 2015, 23(4), 4771–4790.
7. L. Golub, P. Cheimets, E.E. DeLuca, C.A. Madsen, K.K. Reeves, J. Samra1, S. Savage, A. Winebarger, A.R. Brucoleri, J. Space Weather Space Clim., 2020, 10, 37.
8. D.M. Miles, J.A. McCoy, R.L. McEntaffer, C.M. Eichfeld, G. Lavalley, M. Labella, W. Drawl, B. Liu, C.T. DeRoo, T. Steiner, Astrophys. J., 2018, 869(2), 95.
9. D.L. Voronov, E.M. Gullikson, H.A. Padmore, Opt. Exp., 2018, 26(17), 22011–22018.
10. Д.В. Мохов, Т.Н. Березовская, Е.В. Пирогов, А.В. Нацкин, В.А. Шаров, Л.И. Горай, 2021, КЭЛТ 21, Черноголовка, сбор. тезисов, .
11. W. Jark, J. Synchrotron Rad., 2020, 27, 25–30.
12. L. Goray, J. Synchrotron Rad., 2021, 28, 196–206.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия молекулярных металлокомплексов порфиринов с металлами с различными заполненными f оболочками

Р.Н. Можиль¹, А.М. Ионов¹, С.И. Божко¹, В.Д. Румянцева²

¹ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

² Московский технологический университет, 119571 Москва, Россия

В этой работе мы изучали молекулярные комплексы порфиринов с металлами с заполненными и частично заполненными f и d-оболочками: висмутом (BiI-PP/BiI-протопорфирин II), ванадием (VOEP II/ этиопорфирином II), титаном (TiOEP II/ этиопорфирином II) и рением (ReOTPP/ ReO тетрафенилпорфирин) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В ходе исследования были показаны изменения электронной плотности в результате металлизации. Эти изменения затронули как основные уровни, так и валентную зону.

Порфириновые металлокомплексы зарекомендовали себя как весьма перспективные соединения для современной науки и уже сейчас находят применения в медицине и электронике [1]. Для исследованных комплексов квантово-химические расчеты показали, что образование комплексы висмутовых протопорфиринов приводит к поляризации порфиринового цикла. Стоит отметить, что дипольный момент висмутового комплекса этиопорфирина II оказался наиболее полярным [2]. Для этиопорфирина II с катионами ванадила и титанила дипольный момент увеличивается по сравнению с BiI-PP [3]. Дальнейшие исследования показали, что в соединениях Re, в отличие от V и Ti, близость электронов 4f-оболочки к валентной зоне позволяет предположить наличие спин-орбитального взаимодействия и не исключает влияние последних на дипольный момент комплекса в целом. Полученные результаты квантово-химических расчетов показали перспективность комплексов ReO с порфиринами при формировании электретоного материала.

Исследования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) производили на электронном спектрометре Kratos AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания) с монохроматизированным рентгеновским источником Al K α ($h\nu = 1486.6$ эВ).

Стоит отметить наличие двух типов атомов азота (аза- 399,5 эВ и пирро- 397,4 эВ) в структуре всех молекул порфиринов (рис. 1). Что касается спектров висмутовых металлокомплексов, то наблюдается вырождение соответствующих состояний (398,5 эВ). Дублеты со значениями энергии 164,5/159,2 эВ, близкими к энергиям связи в триодиде висмута 164,5/159,2 эВ.

Исследование комплексов висмута метом РФЭС показало, что висмут имеет валентность +3. Атом висмута координирует четыре атома азота и один атом йода, при этом в комплексах все энергии связей электронов атомов азота выровнены (рисунок 1).

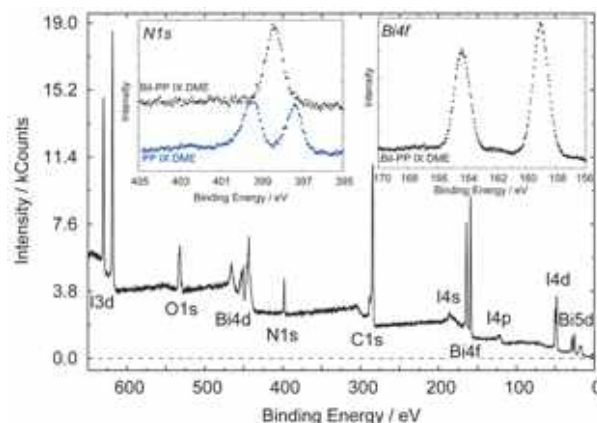


Рис. 1. РФЭС спектр BiI-PP (РФЭС спектр PP приведён для сравнения области N1s (синий спектр)

Обзорные РФЭС VOEP и TiOEP (рис 2,3) свидетельствуют о том, что в спектрах зарегистрированы линии всех элементов, входящих в состав соединений: C1s, N1s, O1s, а также переходных элементов – Ti2p1/2, Ti2p3/2 и V2p1/2, V2p3/2, V3p1/2.

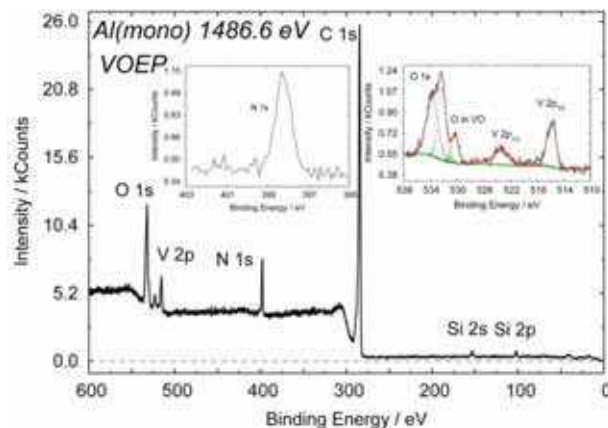


Рис 2 РФЭС спектр VOEP

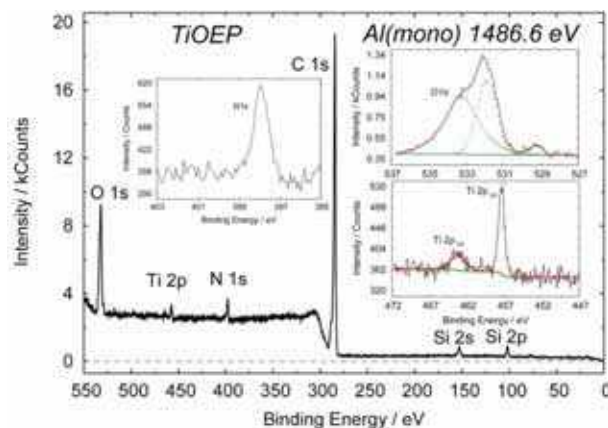


Рис. 3 РФЭС спектр TiOEP

В спектрах комплексных соединений титана и ванадия, также как и в случае иодидных комплексов висмута, наблюдается вырождение полос, соответствующих 1s электронам азота, 397,9 и 398,3 эВ соответственно (рис. 2,3). Энергия связи 1s электрона атомов азота в комплексах, принимая среднее значение, по сравнению с этиопорфирином II, однако несколько ниже, чем в его комплексе с иодидом висмута (III). Это свидетельствует о том, что все атомы азота в равной степени участвуют в образовании связей с переходным элементом.

Согласно литературным данным [4] линия титана ($Ti2p_{3/2}$ 458,5 eV и 457,5 eV для $TiO(асас)_2$ и $TiO-EP$ II соответственно) и ванадия ($V2p_{3/2}$ 516,6 eV и 515,8 eV для $VO(асас)_2$ $VO-EP$ II соответственно) отвечают 4-х валентному состоянию металла в данных соединениях.

Установлено, что во всех комплексах Re проявляет валентность (V), где в качестве лигандов присутствуют O и Cl в транс-положении. После удаления Cl при помощи H_2S с одновременным восстановлением рения до Re(IV), что подтверждается РФЭС спектрами (рис. 4). Согласно литературным данным [4] положение линии Re 4f (43,2 эВ) соответствует 4-х валентному состоянию. Так же стоит обратить внимание, что линия N1s представлена

одинарным пиком при энергии 398,9 эВ, что указывает на эквивалентную связь всех атомов азота с рением.

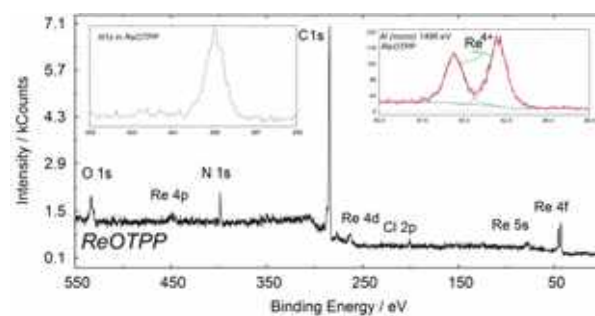


Рис. 4. РФЭС спектр ReOTPP

1. Y. Yang, R. Ouyang, L. Xu, W. Li, K. Feng, L. Ouyang, Z. Yang, S. Zhou, Y. Miao. J. Coord Chem. 2015, 68, 379–397.
2. T.A. Ageeva, D.V. Golubev, A.S. Gorshkova, A.M. Ionov, O.I. Koifman, R.N. Mozhchil, V.D. Rumyantseva, A.S. Sigov, V.V. Fomichev. Macroheterocycles 2018, 11, 155–161.
3. T.A. Ageeva, D.V. Golubev, A.S. Gorshkova, A.M. Ionov, E.V. Kopylova, O.I. Koifman, R.N. Mozhchil, E.P. Rozhkova, V.D. Rumyantseva, A.S. Sigov and V.V. Fomichev Macroheterocycles 2019 12(2) 148-153
4. J.F. Moulder / Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division/ 1992

Импульсный жидкоструйный лазерно-плазменный источник МР и ЭУФ излучения

А.Н. Нечай, А.А. Перекалов, Н.Н. Салашенко, Н.И. Чхало

Институт физики микроструктур РАН, 603087, Нижний Новгород, Россия

В настоящее время актуально создание лабораторных источников мягкого рентгеновского и экстремального ультрафиолетового (МР и ЭУФ) излучения. Данные источники могут найти применение в целях рентгеновской литографии, микроскопии и для разнообразных метрологических приложений. Сейчас для этих целей широко применяются лазерно-плазменные источники излучения (ЛПИ) с газоструйными либо твердотельными мишенями. В данных источниках физические процессы формирования лазерной искры и последующей генерации излучения в основном определяются параметрами лазерного излучения и мишени. Исследованию различных лазерных систем накачки в ЛПИ уделяется достаточно много внимания, при недостаточном внимании к используемым мишеням. Так одним из основных характеристик используемых лазерных мишеней является ее плотность. В этой связи представляет интерес проследить за изменением процессов формирования лазерной искры и генерации МР и ЭУФ излучения с ростом плотности используемых мишеней.

После появления достаточно мощных лазеров были начаты исследования твердотельных мишеней [1]. Данные мишени нашли достаточно широкое применение в лабораторной технике, но, вместе с тем, проявился и ряд их существенных недостатков, таких как эрозия мишени при лазерном облучении и загрязнение оптических элементов продуктами разрушения мишени.

Параллельно с этими исследованиями проводились исследования формирования лазерной искры в газах [2]. Были проведены обширные исследования и установлены основные закономерности данных процессов. Установлено что лазерная искра в газе формирует детонационную волну, перемещающуюся с высокой скоростью (~100 км/с).

Несколько позже были проведены попытки исследовать жидкостные мишени. Считается что лазерное излучение, сфокусированное на струе жидкости, будет формировать стационарную волну лазерной детонации, благодаря чему должен увеличиться удельный энерговклад на единицу массы мишени. Соответственно, температура получаемой плазмы может быть существенно выше, чем в случае использования газовых мишеней.

Первоначально проводились исследования спиртов в качестве жидкостей-мишеней. Спирты исследовались с узкой целью – разработка источника МР излучения в водном окне прозрачности, что определило исследуемый спектральный диапазон и лазерные системы, используемые для возбуждения мишени. В процессе работы проводились измерения эмиссионных спектров и абсолютных значений интенсивности излучения отдельных линий. Данные работы также носили практический характер и про-

водились одной научной группой. Так в [3,4] исследовалась эмиссия излучения при возбуждении Nd:YAG лазерами с различной длительностью и энергией импульса. В [5,6] проводилось сравнение эмиссии при использовании мишеней из этанола и метанола при возбуждении Nd:YAG лазером. В [7] изучалась эмиссия в водном окне прозрачности при двухимпульсном возбуждении Nd:YAG лазерами. В [8] использовался Nd:YAG лазер повышенной мощности (~20 Дж). Итогом проведенных работ стала [9] попытка использовать подобный лабораторный источник излучения в водном окне прозрачности, возбуждаемый Nd:YAG лазером для рентгеновской микроскопии. Вместе с тем данные работы носили технический характер и их нельзя охарактеризовать комплексностью исследования

В представленной работе приведены первые результаты проводимых нами исследований эмиссии МР и ЭУФ излучения при использовании жидкостной мишени при импульсном лазерном возбуждении. Основной целью исследований является изучение процессов взаимодействия лазерного излучения с жидкостью, изучение процессов формирования лазерной искры на переходе жидкость-пар-вакуум различной протяженности и, соответственно, с различной скоростью движения волны лазерной детонации. Вспомогательной целью исследований является изучение возможностей ЛПИ с жидкоструйными мишенями, получаемых эмиссионных спектров, достигаемых интенсивностей, оценок стабильности работы и так далее.

Для возбуждения жидкостной струи использовался Nd:YAG лазер с длиной волны 1064 нм, энергией импульса ~0.8 Дж, длительностью импульса 5.2 нс. Расчётный диаметр фокусного пятна составляет 66 мкм. Импульсная жидкостная струя формировалась за счет быстродействующего импульсного электромагнитного клапана, установленного перед капилляром, формировавшим жидкостную струю. Подача жидкости была организована по вытеснительной схеме. В качестве системы формирования мишени использовались капилляры диаметром 250 мкм, рабочие жидкости подавались в систему под давлением до 5 бар. Расходы жидкости при данной схеме работы были небольшие, до 0,05 мл/имп, что позволяет проводить откачку турбомолекулярными насосами. Используемая установка рассчитана на значительно большие расходы жидкости и откачивалась крокодонационными/криосорбционными насосами [10].

Регистрация эмиссионных спектров проводилась с помощью спектрометра-монокроматора РСМ – 500. Исследуемый спектральный диапазон составлял 4-20 нм. Измерения проводились в относительных единицах.

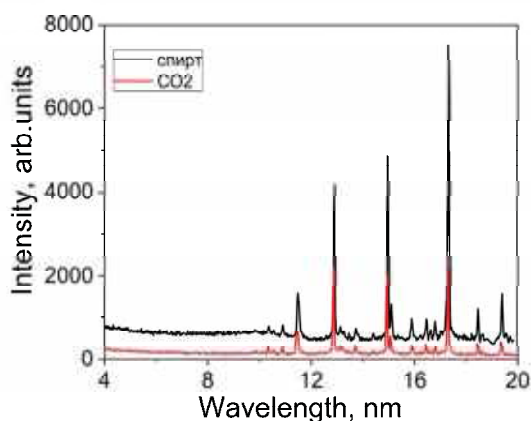


Рис. 1. Эмиссионный спектр изопропилового спирта и углекислоты.

Были проведены исследования эмиссионных спектров различных спиртов, воды, гексана, дихлорэтана и других жидкостей, проведена расшифровка спектральных линий и определены излучающие ионы.

На рис 1 представлены эмиссионные спектры изопропилового спирта и газообразной углекислоты. Виден линейчатый спектр высокой интенсивности, формируемый ионами O V и O VI. При сравнении спектров видно совпадение положений эмиссионных линий соответствующих ионов кислорода при других относительных интенсивностях линий. Эмиссионные линии ионов углерода на данных спектрах не обнаружены.

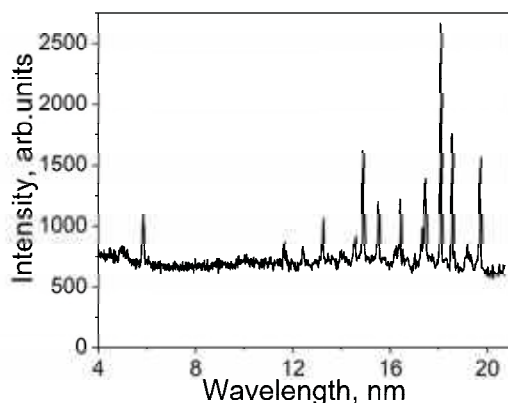


Рис. 2. Эмиссионный спектр дихлорэтана.

На рис 2 представлен эмиссионный спектр дихлорэтана. Виден ряд интенсивных линий, формируемых при переходах в ионах Cl VII и Cl VIII. Эмиссионные линии ионов углерода на данных спектрах также не обнаружены.

Также в работе проводились исследования эмиссионных спектров на мишенях из воды и гексана. Обнаружено что при лазерном возбуждении воды образуются ледяные брызги, разлетающиеся в вакууме с высокой скоростью и пробивающие рентгеновские свободностоящие фильтры. Данное явление существенно затрудняет исследование эмиссионных спектров воды. Гексан, напротив, по термодинамическим свойствам является очень удобной жидкостью. Отсутствие каких-либо эмиссионных линий в диапазоне 4-20 нм при возбуждении мишени из гексана лазерным излучением делают гексан очень удобной жидкостью-носителем.

Таким образом, в результате проведенной работы можно сделать следующие выводы:

Для исследования эмиссионных спектров жидкостных мишеней при лазерном возбуждении модернизирована существующая установка. Разработан, изготовлен и запущен в эксплуатацию импульсный жидкостный клапан и система формирования жидкостной струи.

Проведены первые эксперименты, получены эмиссионные спектры различных спиртов, воды, гексана и дихлорэтана, проведена их расшифровка и определены излучающие ионы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-30029) с использованием оборудования ЦКП “Физика и технологии микро- и наноструктур” при ИФМ РАН.

1. Воробьев В. С. / УФН. – 1993. – Т.163. – №.12. – С. 51.
2. Райзер Ю. П. / УФН. – 1980. – Т.132. – №.11. – С. 549-581.
3. Rymell L., Hertz H. M. / Review of scientific instruments. – 1995. – Т. 66. – №. 10. – С. 4916-4920.
4. De Groot J., Johansson G. A., Hertz H. M. / Review of scientific instruments. – 2003. – Т. 74. – №. 8. – С. 3881-3882.
5. De Groot J. et al. / Journal of applied physics. – 2003. – Т. 94. – №. 6. – С. 3717-3721.
6. Hansson B. A. M., Hertz H. M. / Journal of Physics D: Applied Physics. – 2004. – Т. 37. – №. 23. – С. 3233.
7. Berglund M., Rymell L., Hertz H. M. / Applied physics letters. – 1996. – Т. 69. – №. 12. – С. 1683-1685.
8. Wieland M. et al. / AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 2000. – Т. 507. – №. 1. – С. 726-730.
9. Hertz H. M. et al. / AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 2000. – Т. 507. – №. 1. – С. 721-725.
10. Нечай А. Н., Салащенко Н. Н., Чхало Н. И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. Вып. 5. С. 17.

Параболическое уравнение в задачах рентгеновской оптики

Р.М. Фещенко¹, И.А. Артюков¹, А.В. Виноградов¹

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

² Москва, Ленинский проспект 53

Начиная с пионерских работ Леонтовича и Фока [1] трёхмерное параболическое волновое уравнение (ПВУ) для амплитуды поля u

$$2ik \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + (\varepsilon - 1)u = 0 \quad (1)$$

продолжает широко использоваться во многих областях физических и инженерных наук для описания распространения параксиальных и квазипараксиальных пучков как в свободном пространстве, так и в неоднородных средах (с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(x, y, z)$). Можно упомянуть такие применения ПВУ, как описание распространения слабо расходящихся пучков рентгеновского излучения в сильно поглощающих и неоднородных средах, а также различные задачи рентгеновской оптики [2], например, моделирование Френелевских зонных пластинок, составных рентгеновских рефракционных линз [3] и рентгеновских нановолноводов [4]. В области рентгеновской оптики применение ПВУ крайне плодотворно из-за близости оптических констант в рентгеновской области спектра к единице. Для примера, в работе [5] параболическое уравнение использовалось для описания распространения рентгеновского излучения в толстой зонной пластинке и было показано, что минимально достижимый размер пятна фокусировки с помощью такой пластинки составляет менее 1 нм.

Параболическое или параксиальное приближение могут использоваться в фазовой и дифракционной микроскопии, в области безлинзовых методов получения изображений, в том числе в процедуре восстановления фазы исходного поля итерационными методами [6]. Параболическое приближение также является удобным инструментом для описания состояний поля с частичной когерентностью [7]. Такая гибкая природа ПВУ стимулирует поиск новых сфер для его применения и новых методов его решения.

Одна из областей оптики, которая может существенно выиграть от подобных новых методов и подходов -- это использование когерентных методов для получения рентгеновских изображений [8]. Такие методы получили практическое применение с момента создания мощных, гибких и когерентных или квазикогерентных рентгеновских источников таких как лабораторные рентгеновские лазеры [9], лазеры на свободных электронах и источники, основанные на высоких гармониках лазерного излучения. Когерентные методы получения рентгеновских изображений имеют ряд преимуществ перед традиционными методами оптическими технологиями: возможность получения изображения без использования изображающей оптики и восстановления фазы [10], возможность использования дифракционных методов получения изображений, суб-пикосекундное временное разре-

шение и т.д. Однако, использование когерентных методов получения рентгеновских изображений, особенно в отражённом свете, приводят к некоторым сложным математическим проблемам [10]. Одна из них -- это поиск подходящего способа описания распространения поля излучения от поверхности произвольной формы, которая в общем случае может не быть плоской, и более того может являться внеосевой или наклонённой к оси оптической системы. В этом случае могут также понадобится специальные граничные условия, такие как точные прозрачные граничные условия [11].

Здесь можно отметить, что одно из редко используемых математических свойств ПВУ -- это возможность выразить амплитуду поля в части свободного пространства через её начальные значения, заданные на наклонной прямой или плоскости. Основные формулы для этого частного случая были получены в работе [12] для применений в отражательной микроскопии скользящего падения и литографии [13]. Использование быстрого преобразования Фурье для распространения излучения в приближении Рэлея--Зоммерфельда от сдвинутых или наклонённых поверхностей изучалось в работе [14]. Однако для произвольной наклонной поверхности в применении к задаче распространения электромагнитного излучения, отражённого от неё, общие соотношения удобные для применения не были широко известны и были установлены в работе [15].

Заметим, что в общем случае амплитуда поля в плоскости изображения в 2D случае при $x > -z/\cos\vartheta$ может быть выражена через её значения $u_0(s)$ на наклонной плоскости с углом наклона θ с помощью следующей формулы

$$u(x, z) = \frac{x \cos \vartheta + z \sin \theta}{2\sqrt{\pi i}} \int_{-z/\cos \vartheta}^{\infty} \frac{u_0(s)}{(z+s \cos \vartheta)^{3/2}} \exp \left[\frac{i(x-s \sin \vartheta)^2}{4(x+s \cos \vartheta)} \right] ds, \quad (2)$$

где интеграл берётся по всей наклонной плоскости до её пересечения плоскостью изображения. Как было показано в [16] выражение (2) может быть обращено путём его сведения к сингулярному интегральному уравнению вида (при угле наклона $\theta=0$)

$$v(t) + \frac{1}{\pi i} P \int_0^{\infty} \frac{v(\mu)}{t - \mu} d\mu = \sqrt{\frac{2ki}{\pi}} \frac{1}{t} \int_0^{\infty} u(x', 0) \exp \left[-\frac{ikx'^2}{2t} \right] dx', \quad (3)$$

где $v(t) = u(-s)/\sqrt{s}$, а интеграл в (3) берётся по плоскости изображения при $x>0$. Уравнение (3) может быть затем решено численно путём дискретизации сингулярных интегралов в нём и сведению его к линейной сингулярной системе с последующей её

регуляризацией методом Эйлера. Получившееся матричное векторное уравнение Эйлера решается стандартными методами. Восстановление фазы производится с применением метода Герхеберга–Сакстона. Подробности могут найдены в работе [16].

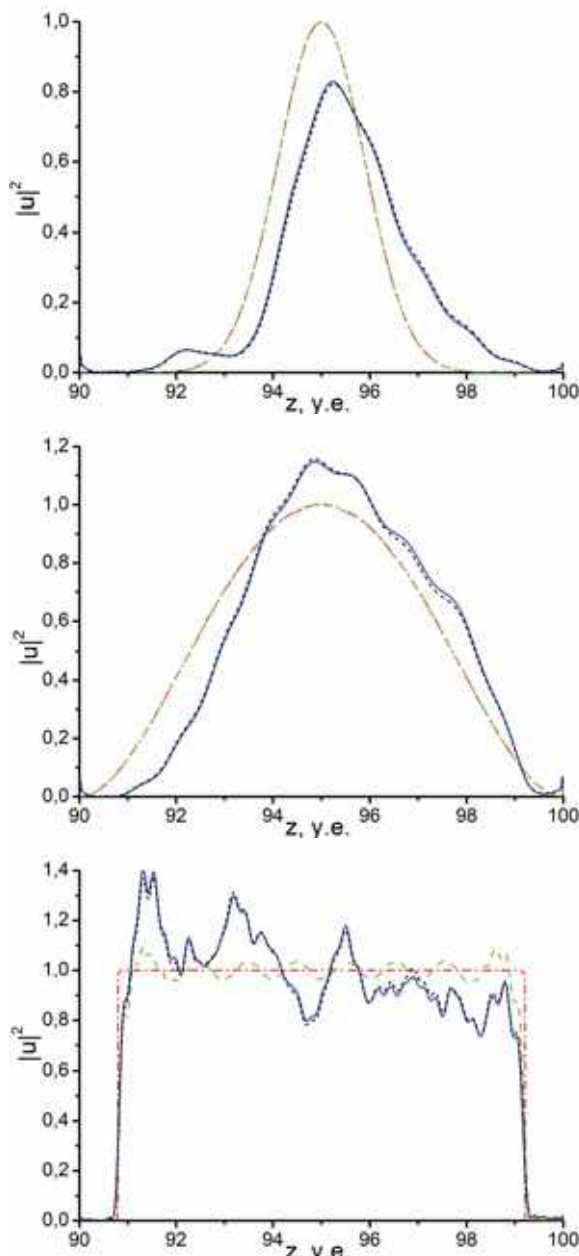


Рис. 1. Примеры решения обратной задачи для трёх моделей: гауссов пучок (вверху), параболическая модель (в середине) и полочка (снизу). Штрих-пунктирная кривая – начальная амплитуда, пунктир с длинными штрихами – амплитудная реконструкция, сплошная кривая – восстановление с реконструкцией фазы, пунктир с короткими штрихами – восстановление с реконструкцией фазы с добавленным 10% амплитудным шумом.

На Рис.1 приведены примеры восстановления начальных амплитуд на наклонной плоскости с восстановлением фазы для трёх моделей начального распределения: гауссова пучка, параболического распределения и распределения типа полочки. Видно, что такая задача является вполне решаемой су-

ществующими методами и её решения являются устойчивыми к амплитудному шуму на уровне 10%.

Помимо интегральных методов для решения ПВУ (1) широко используются конечно-разностные схемы с, в частности, точными прозрачными граничными условиями. Для трёхмерного ПВУ в прямоугольной вычислительной области такие условия были сформулированы в работе [17]. В работе [18] они были обобщены на случай трёхмерного временного уравнения Шрёдингера, а в работе [19] были сформулированы полностью дискретные точные прозрачные граничные условия, сохраняющие безусловную стабильность наиболее часто используемой схемы Кранка–Николсона, и использованы для решения трёхмерного параболического уравнения.

На Рис.2 показан пример моделирования рентгеновского нано-волновода с помощью конечно-разностной схемы Кранка–Николсона с точным прозрачным граничным условием Басакова–Попова в прямоугольной вычислительной области.

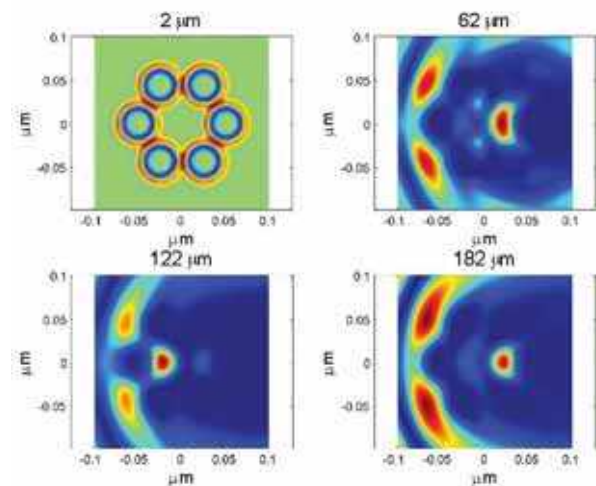


Рис. 2. Пример решения уравнения (1) с помощью метода конечно разностных схем. Показано распространение рентгеновского излучения с длиной волны 0,1 нм в кремниевом нано-волновом, составленном из шести круглых стержней, освещенных плоской волной.

Из Рис.2 видно, что точное прозрачное граничное условие обеспечивает отсутствие нефизических отражений излучения от границы вычислительной области.

Таким образом можно сделать вывод, что потенциал ПВУ в области рентгеновской оптики ещё далеко не исчерпан, и оно может использоваться для решения большого числа важных с практической точки зрения задач. Этому могут способствовать рассмотренные здесь методы его решения, основанные на выражениях амплитуды поля по её значениям на наклонных поверхностях, а также численные методы, базирующиеся на безусловно устойчивых конечно-разностных схемах с точными прозрачными граничными условиями.

1. Fock, V. A. (1965). Electromagnetic diffraction and propagation problems. Pergamon Press.
2. Attwood, D. Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation, 1999.

3. Aristov, V. V. E., & Shabel'nikov, L. G. E. (2008). Recent advances in X-ray refractive optics. *Physics–Uspekhi*, 51(1), 57.
4. Lagomarsino, S., Bukreeva, I., Cedola, A., Pelliccia, D., & Jark, W. (2008). Theoretical analysis of x-ray waveguides. In *Modern Developments in X-Ray and Neutron Optics* (pp. 91–111). Springer, Berlin, Heidelberg.
5. Schroer, C. G. (2006). Focusing hard x rays to nanometer dimensions using Fresnel zone plates. *Physical Review B*, 74(3), 033405.
6. Chapman, H. N., & Nugent, K. A. (2010). Coherent lensless X-ray imaging. *Nature photonics*, 4(12), 833–839.
7. Williams, G. J., Quiney, H. M., Peele, A. G., & Nugent, K. A. (2007). Coherent diffractive imaging and partial coherence. *Physical Review B*, 75(10), 104102.
8. Paganin, D. (2006). *Coherent X-ray optics* (No. 6). Oxford University Press on Demand.
9. Suckewer, S., & Jaegle, P. (2009). X-ray laser: past, present, and future. *Laser Physics Letters*, 6(6), 411–436.
10. Roy, S., Parks, D., Seu, K. A., Su, R., Turner, J. J., Chao, W., & Kevan, S. D. (2011). Lensless X-ray imaging in reflection geometry. *Nature Photonics*, 5(4), 243–245.
11. Antoine, X., Arnold, A., Besse, C., Ehrhardt, M., & Schädle, A. (2008). A review of transparent and artificial boundary conditions techniques for linear and nonlinear Schrödinger equations. *Commun. Comput. Phys.*, 4, 729–796.
12. Artyukov, I. A., Feshchenko, R. M., Popov, N. L., & Vinogradov, A. V. (2014). Coherent scattering from tilted objects. *Journal of Optics*, 16(3), 035703.
13. Artyukov, I. A. E., Busarov, A. S., Vinogradov, A. V., & Popov, N. L. (2018). Reflective mode X-ray microscopy of inclined objects. *Quantum Electronics*, 48(7), 662.
14. Delen, N., & Hooker, B. (2001). Verification and comparison of a fast Fourier transform-based full diffraction method for tilted and offset planes. *Applied Optics*, 40(21), 3525–3531.
15. Feshchenko, R. M., Vinogradov, A. V., & Artyukov, I. A. (2018). Propagation of waves from an arbitrary shaped surface—A generalization of the Fresnel diffraction integral. *Optics Communications*, 413, 291–294.
16. Feshchenko, R. M., Artyukov, I. A., & Vinogradov, A. V. (2021). On inverse problem with phase retrieval for an inclined plane in the parabolic approximation. *Journal of Modern Optics*, 68(9), 472–482.
17. Feshchenko, R. M., & Popov, A. V. (2011). Exact transparent boundary condition for the parabolic equation in a rectangular computational domain. *JOSA A*, 28(3), 373–380.
18. Feshchenko, R. M., & Popov, A. V. (2013). Exact transparent boundary condition for the three-dimensional Schrödinger equation in a rectangular cuboid computational domain. *Physical Review E*, 88(5), 053308.
19. Feshchenko, R. M. (2016). On Stability of Exact Transparent Boundary Condition for the Parabolic Equation in Rectangular Computational Domain. In *X-Ray Lasers 2014* (pp. 345–349). Springer, Cham.

Нанофокусировка синхротронного излучения с использованием адиабатической преломляющей линзы

В.Г. Кон^{1,2}, М.С. Фоломешкин^{1,2}

¹ НИИЦ "Курчатовский институт", 123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

² ФНИИ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, 59

Фокусировка пучков синхротронного излучения (СИ) и лазеров на свободных электронах в нанометровый поперечный размер является одним из важных направлений современной рентгеновской оптики. Составная преломляющая линза (СПЛ), первое успешное применение которой состоялось сравнительно недавно [1], является одним из перспективных решений данной проблемы. Такие линзы уже получили широкое распространение на современных источниках СИ, и технологии их изготовления продолжают активно развиваться.

Из аналитической теории фокусировки с помощью СПЛ [2, 3], которая получила развитие в недавней работе [4], следует, что для уменьшения поперечного размера сфокусированного пучка необходимо переходить на излучение с высокой энергией фотонов E и СПЛ с малой апертурой A . Увеличение E и уменьшение A приводит к тому, что, в конце концов, поглощение перестает влиять на процесс фокусировки, и размер пучка внутри СПЛ определяется ее геометрической апертурой A , так как эффективная апертура из-за поглощения становится больше A .

При этом, как было показано в [4], размер пучка в фокусе перестает зависеть как от E , так и от A и становится примерно равным предельному размеру $w_c = \lambda/(8\delta)^{1/2}$, где λ – длина волны излучения, а δ – декремент показателя преломления материала СПЛ. Этот размер впервые был введен в [5]. Он определяется только преломляющими свойствами материала СПЛ, так как $\delta \sim \lambda^2$. Например, для кремния w_c составляет 20 нм, для никеля – 10 нм.

Указанный предел может быть преодолен только с использованием более сложных фокусирующих систем, например, с помощью варианта адиабатической преломляющей линзы (АПЛ), предложенной и теоретически рассмотренной в работе [6]. В этой модели АПЛ эффективность преломления увеличивается за счет плавного изменения параметров элементов по мере сжатия пучка СИ внутри АПЛ.

Как было показано, подобные линзы теоретически способны фокусировать пучок до размеров менее 2 нм, однако такие значения достижимы только для технологически невыполнимых параметров последних элементов. Дополнительную трудность создает необходимость реализации плавного изменения параметров элементов, и на сегодняшний день не изготовлено ни одной подобной линзы. Кроме того, теория фокусировки с помощью таких линз не развита в достаточной степени.

В докладе предлагается более простая как с точки зрения технической реализации, так и с точки зрения расчетов, модель АПЛ, параметры элементов в которой скачком меняются на определенную величину по мере сжатия пучка внутри линзы. Пред-

ставлена аналитическая теория фокусировки для предлагаемой модели АПЛ и приводятся результаты расчетов минимальных значений размера пучка СИ в фокусе для АПЛ с элементами, которые уже изготавливаются в настоящее время или могут быть изготовлены.

АПЛ в предлагаемой модели представляет собой каскад из нескольких СПЛ, каждая из которых состоит из одинаковых элементов с параметрами, представленными на рисунке 1. Основными параметрами являются апертура A , радиус кривизны параболической поверхности R , толщина тонкой части (перемычки) d ; при этом длина элемента определяется как $p = d + x_a^2/R$, $x_a = A/2$.

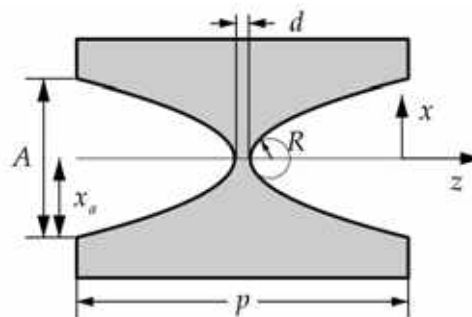


Рис. 1. Параметры одного элемента СПЛ.

Апертура A СПЛ в каскаде скачком уменьшается на заданный шаг S по мере сжатия пучка СИ при его распространении внутри АПЛ. При этом количество элементов n_i в каждой СПЛ должно быть таким, чтобы обеспечить сжатие пучка за счет преломления лучей до размера апертуры следующей СПЛ в каскаде. Чтобы элементы не становились очень короткими, кроме апертуры A имеет смысл также уменьшать радиус кривизны R по определенному закону, например, $R = x_a/4$. Перемычку элемента стараются делать максимально тонкой, поэтому значительное уменьшение параметра d на текущий момент технически невыполнимо.

Теоретический расчет переноса излучения через АПЛ выполняется в соответствии с аналитической теорией [2-4], из которой следует, что если волновая функция излучения перед СПЛ может быть представлена в виде

$$\psi_0(x) = C_0 \exp(-i\pi x^2/\lambda f_{0c}) \quad (1)$$

$$1/f_{0c} = 1/f_0 - i\lambda C_w^2/w_0^2 \quad (2)$$

где $C_w = (2\ln 2/\pi)^{1/2} = 0.6643$, w_0 – полуширина (полная ширина на половине высоты) гауссовой функции $|\psi_0(x)|^2$, то после СПЛ она имеет такой же вид, но с заменой параметров C_0, f_{0c} на C и f_c . Значения новых параметров вычисляются последовательно

для каждой СПЛ каскада с помощью рекуррентных соотношений

$$f_c = a_L/b_L, \quad C = C_0(f_{0c}/a_L)^{1/2} \quad (3)$$

$$a_L = f_{0c}C_L - z_cS_L, \quad b_L = C_L + S_Lf_{0c}/z_c \quad (4)$$

$$C_L = \cos(L/z_c), \quad S_L = \sin(L/z_c), \quad z_c = (pR/2\eta)^{1/2} \quad (5)$$

где $L = pn_l$ – длина СПЛ, n_l – число элементов в СПЛ, $\eta = 1 - n = \delta - i\beta$, β – индекс поглощения (мнимая часть коэффициента преломления n).

Расчет числа элементов n_l , необходимого для сжатия пучка на шаг изменения апертуры S , выполняется исходя из траектории луча с поперечной координатой $x = x_a$, то есть соответствующего краю апертуры данной СПЛ; обоснование справедливости такого подхода дано в работе [4]. В соответствии с [4], координата траектории луча x и ее угол θ с оптической осью z на конце СПЛ с длиной $L = pn_l$ описывается следующими выражениями

$$x(L) = x_a C_L + \theta_a L_c S_L \quad (6)$$

$$\theta(L) = \theta_a C_L - x_a S_L / L_c \quad (7)$$

$$C_L = \cos(L/L_c), \quad S_L = \sin(L/L_c), \quad L_c = (pR/2\delta)^{1/2} \quad (8)$$

где θ_a – угол наклона луча на краю апертуры относительно оптической оси z на входе в СПЛ. Расчет n_l для каждой СПЛ каскада может быть относительно просто выполнен перебором в соответствии с формулами (6)–(8). Расчет для последней СПЛ выполняется таким же образом исходя из предварительно заданного значения минимального сжатия пучка на конце АПЛ.

Соответственно, расчет сжатия пучка внутри АПЛ осуществляется следующим образом: сначала определяются длины всех СПЛ и далее по формулам (3)–(5) производится итерационный расчет изменения волновой функции излучения после прохождения всех СПЛ в каскаде. При этом можно учесть, что на современных источниках СИ расстояние от источника излучения до экспериментальной станции достаточно велико, и стартовать расчет с плоской падающей волны, то есть при значениях $f_{0c}^{-1} = 0$, $C_0 = 1$, $\theta_a = 0$. В результате такой расчет позволяет получить фокусное расстояние f и полуширину w_e гауссового пучка на конце АПЛ

$$f = (\text{Re}(f_c^{-1}))^{-1}, \quad w_e = C_w [-\lambda/\text{Im}(f_c^{-1})]^{1/2} \quad (9)$$

Вместе с тем нужно иметь в виду, что аналитическая теория СПЛ справедлива только для случая сильного поглощения, когда полуширина гауссовой кривой интенсивности на конце АПЛ меньше ее апертуры. При слабом же поглощении апертура начинает влиять на результат фокусировки и кривая интенсивности оказывается ограниченной геометрическим размером пучка A_e на конце АПЛ, который вычисляется из геометрической оптики (формулы (6)–(8)). Подробный анализ данной проблемы представлен в работе [4], где было показано, что распределение интенсивности пучка СИ в фокусе определяется функцией $[F(u_0)]^2$, где

$$F(u_0) = \frac{1}{u_0} \int_0^{u_0} du \cos(u) \exp(-gu^2/u_0^2) \quad (10)$$

$$u_0 = (\pi A_e / \lambda f) x, \quad g = (\ln 2/2)(A_e/w_e)^2 \quad (11)$$

Размер (полуширина) w_f пучка в фокусе определяется через полуширину функции $[F(u_0)]^2$, обозначенную далее как $w_u(g)$, следующим образом

$$w_f = (\lambda f / \pi A_e) w_u(g) \quad (12)$$

Аналитическое решение для функции $w_u(g)$ может быть получено только для предельных случаев. Так для случая нулевого поглощения $w_u(0) = 2.783$, а при $g \gg 1$ функция $[F(u_0)]^2$ приобретает вид функции Гаусса с полушириной $w_u(g) = 2.355g^{1/2}$. С другой стороны, универсальное решение для любого значения параметра g может быть получено численно. Расчеты показали, что в интервале $0 \leq g \leq 6$ функция $w_u(g)$ очень слабо отличается от линейной зависимости вида $w_u(g) = w_u(0) + 0.498g$, а для $g > 6$ значение $w_u(g)$ совпадает с аналитической оценкой для случая $g \gg 1$. Таким образом, вычислив параметры w_e , f и A_e на выходе из АПЛ, по формуле (12) можно рассчитать поперечный размер пучка СИ в фокусе с учетом влияния апертуры на результат фокусировки.

Для расчетов размеров пучка СИ в фокусе при использовании АПЛ целесообразно исходить из параметров уже существующих в настоящее время СПЛ. Для реализации нанофокусировки наиболее перспективными являются планарные СПЛ, изготавливаемые с применением технологий микроstructuring поверхности. Так в работах [7, 8] представлены результаты экспериментов с использованием планарных СПЛ из кремния с апертурами 30 и 50 мкм; также уже изготовлены СПЛ из кремния с апертурой 10 мкм, однако экспериментальные данные для таких линз еще не опубликованы. Существующая на сегодняшний день технология для кремния теоретически позволяет с достаточной точностью изготавливать элементы с апертурой и менее 10 мкм. Как было показано в [4], для достижения предельных значений нанофокусировки перспективными могут оказаться также СПЛ из более тяжелых элементов, например, из никеля. СПЛ из никеля с апертурой порядка 10 мкм еще не изготовлены, однако это представляется принципиально возможным: например, существуют киноформные линзы из никеля с размером минимального сегмента менее 3 мкм [9].

Отметим, что в указанных планарных СПЛ из кремния [7, 8] используются следующие соотношения между параметрами элементов: $R = A/8$, $p = d + 2A$, $d = 2$ мкм. В представленных ниже расчетах использовалось такое же соотношение между R и A , при этом толщина перемычки d задавалась равной 2 мкм для элементов с апертурой до 10 мкм и 1 мкм для элементов с меньшей апертурой. Как уже отмечалось выше, значительное уменьшение параметра d в настоящее время технологически невозможно. Минимальное сжатие пучка СИ, в соответствии с которым рассчитывалось число элементов последней СПЛ в каскаде, было задано равным 0.5

мкм. Расчеты выполнены в программе, написанной на языке программирования ACL [10], интерпретатор которого написан на языке Java.

На рисунке 2 представлены результаты расчета траектории луча с начальной координатой, соответствующей краю апертуры первой СПЛ в каскаде, для АПЛ с разным числом ступеней $n_s = 1, 3, 7$ и 25 . Расчет выполнен для АПЛ из кремния с начальной апертурой $A_1 = 50$ мкм и энергии излучения $E = 50$ кэВ. При этом шаг изменения апертуры задан равным $S = 0, 20, 8$ и 2 мкм, соответственно апертура последней СПЛ каскада равна $A_n = 50, 10, 2$ и 2 мкм.

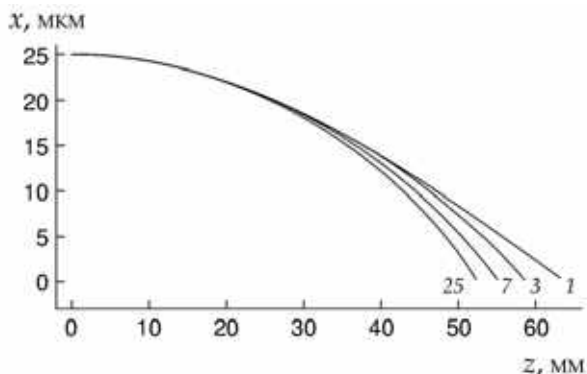


Рис. 1. Траектории лучей, соответствующих краю начальной апертуры АПЛ с разным числом ступеней: 1, 3, 7, 25.

Видно, что в случае обычной СПЛ ($n_s = 1$) угол между траекторией луча и оптической осью z становится почти постоянным приблизительно с середины длины. То есть предельно длинная СПЛ фокусирует излучение неэффективно, так как в пустом пространстве имеет место такая же линейная сходимость лучей. В результате, при малых значениях длины волны излучения и апертуры линзы достигается предел фокусировки с помощью обычной СПЛ, и в данном случае размер пучка в фокусе составляет 22.5 нм. Увеличение числа ступеней в АПЛ приводит к тому, что кривая траектории заметно загибается, и угол луча с оптической осью на выходе из АПЛ увеличивается. Увеличение ширины углового спектра СИ в фокусе приводит к уменьшению поперечного размера сфокусированного пучка в соответствии с общим законом оптики, аналогом соотношения неопределенности в квантовой механике.

Расчеты показали, что минимальный достижимый размер пучка в фокусе при выполнении условия слабого поглощения ($g < 6$) определяется, в большей степени, апертурой последних элементов АПЛ.

Например, для АПЛ из кремния с начальной апертурой $A_1 = 50$ мкм, числом ступеней $n_s = 50$ и шагом $S = A_1/n_s$ при $E = 50$ кэВ размер пучка в фокусе составляет 9.7 нм. Для большего сжатия пучка необходимо добавлять СПЛ с еще меньшей апертурой, но создание элементов с апертурой менее 1 мкм на сегодняшний день представляется невыполнимой задачей. Снижение же поглощения за счет уменьшения начальной апертуры A_1 и увеличения энергии фотонов E в данном случае не приводит к значительному результату. Так, при $A_1 = 30$ мкм, $n_s = 30$ и $E = 80$ кэВ размер пучка в фокусе незначительно уменьшается до значения 9.1 нм.

Для АПЛ из никеля минимальные значения достигаются только при большей энергии фотонов E и меньшей стартовой апертуре A_1 . Так для параметров $A_1 = 30$ мкм, $n_s = 30$, $E = 80$ кэВ роль поглощения все еще велика, и размер пучка в фокусе составляет 8.9 нм, что лишь немного меньше по сравнению с АПЛ из кремния. При уменьшении стартовой апертуры до значения $A_1 = 10$ мкм и числе ступеней $n_s = 10$ размер пучка уменьшается уже до 6.9 нм. Дальнейшее увеличение энергии не приводит к значительному увеличению эффективности фокусировки.

Таким образом, расчеты показывают, что при современном уровне развития технологии теоретически возможно создание АПЛ, способных фокусировать пучок СИ до размера менее 10 нм в случае кремния и менее 7 нм для линз из никеля. Отметим также, что такие АПЛ являются практически идеально адиабатическими и фокусируют пучок на очень близком расстоянии от своего конца. Поэтому при осуществлении двумерной фокусировки с использованием двух планарных АПЛ, фокусирующих в перпендикулярных плоскостях, минимальный размер пучка может обеспечить только вторая АПЛ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 19-29-12043 mk.

1. A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler. Nature, 1996, 384, 49-51.
2. В.Г. Кон. Письма в ЖЭТФ, 2002, 76, 701-704.
3. В.Г. Кон. ЖЭТФ, 2003, 124, 224-236.
4. V.G. Kohn, M.S. Folomeshkin, J. Synchrotron Rad., 2021, 28, 419-428.
5. C. Bergemann, H. Keymeulen, J. F. van-der-Veen, Phys. Rev. Lett., 2003, 91, 204801, 1-4.
6. C.G. Schroer, B. Lengeler Phys. Rev. Lett., 2005, 94, 054802, 1-4.
7. A. Snigirev, I. Snigireva, V. Kohn et al. Phys. Rev. Lett., 2009, 103, 064801, 1-4.
8. A. Snigirev, I. Snigireva, M. Lyubomirskiy et al. Optics Express, 2014, 22, 21, 25842-25852.
9. V. Nazmov, E. Reznikova, A. Snigirev et al. Microsystem Technologies, 2005, 11, 292-297.
10. В.Г. Кон. <http://kohnvict.ucoz.ru/acl/acl.htm>

Секция 9.
Рентгеновская микроскопия и томография

Многомасштабное исследование структуры полилактидов

Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Волков В.В., Дьячкова И.Г., Золотов Д.А., Кривоносов Ю.С., Кротова Л.И., Трифанова Е.М., Дунаев А.Г., Попов В.К.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Ленинский просп., 59

Регенерация живых тканей (тканевая инженерия) является одной из важнейших проблем современной медицины. Возможный путь решения данной проблемы состоит в использовании с этой целью биорезорбируемых пористых матриц. Такие пористые матрицы могут быть созданы, в частности, на основе полилактидов, получаемых при обработке аморфных и частично-кристаллических полимеров с помощью сверхкритического диоксида углерода (ск- CO_2). Важно, что получение матриц по этой технологии проходит без применения токсичных органических растворителей или высоких температур.

Сравнительный анализ данных внутренней структуры и пористости для скаффолдов полилактидов, полученных при обработке ск- CO_2 , в масштабе от 0,02 мкм до 1000 мкм был проведен методом малоуглового рентгеновского, гелиевой пикнометрии, ртутной интрузионной порозиметрии (МIP), а также лабораторной и синхротронной рентгеновской микротомографией (micro-CT). Этот подход открывает возможности для широкомасштабной оценки, компьютерного моделирования и прогнозирования физико-механических свойств полилактидных скаффолдов, а также их поведения при биodeградации в организме. [1]

Показано что рентгеновское малоугловое рассеяние может применяться для исследования пор радиусом меньше 0.05 мкм, в то время как ртутная порозиметрия для таких маленьких пор не подходит, т.к. требует высоких давлений, которые разрушают стенки исследуемого полимера.

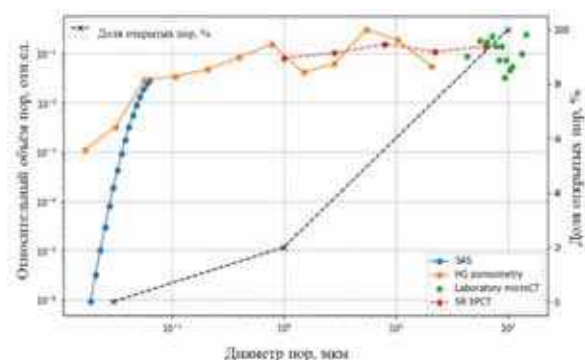


Рис. 1 Относительный размер пор, полученный различными методами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части проведения томографических измерений и интерпретации результатов, Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (гранты 19-29-12045 и 18-29-26028) в части томографической реконструкции.

[1] I. Buzmakov A.V., Dunaev A.G., Krivonosov Y.S., Zolotov D.A., Dyachkova I.G., Krotova L.I., Volkov V.V., Bodey A.J., Asadchikov V.E., Popov V.K. Wide-Ranging Multitool Study of Structure and Porosity of PLGA Scaffolds for Tissue Engineering // Polymers, 2021, Vol. 13, No. 7, P. 1021.

Статистическая теория формирования рентгendifракционного фазового контраста

В.А. Бушуев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 ГСП-1 Москва, Россия

С использованием формализма, развитого в статистической оптике и радиофизике, развита статистическая волновая теория формирования рентгendifракционного фазового контраста (ФК) в двухкристальной схеме с кристаллом-анализатором. Ранее теория формирования такого контраста, известного также под названиями рефракционный контраст [1], фазодисперсионная и фазоконтрастная интроскопия [2-4], рентгеновский фазовый контраст [5], дифракционно усиленное изображение [6] развивалась как в приближении геометрической оптики [1, 2], так и в рамках волновой оптики [3-5], но в предположении о детерминированном, т.е. полностью когерентном, падающем рентгеновском излучении и объектах с заданными размерами, формой и однородной диэлектрической проницаемостью.

В настоящей работе проведено последовательное рассмотрение формирования фазового контраста объектов в случае рентгеновского излучения с произвольной степенью пространственной когерентности и с учетом изменения статистических характеристик этого излучения при брэгговской дифракции [7, 8]. Используются как спектральный подход (обратное пространство), так и формализм функции Грина (прямое пространство). Исследуемые объекты могут быть как детерминированными, так и со статистически распределенными неоднородностями плотности и шероховатостями поверхности. В частности, особое внимание уделено задаче о визуализации биологической ткани с выпадением микрокальцификатов – начальной стадии онкологического заболевания. В качестве методологического рассмотрен дискуссионный вопрос о свертке КДО в двухкристальной схеме, т.е. о соотношении между сверткой интенсивностей отражений и интенсивности свертки амплитудных кривых отражения.

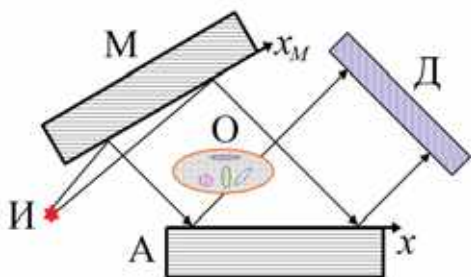


Рис. 1. И – источник, М – кристалл-монохроматор, О – образец, А – кристалл-анализатор, Д – детектор.

В двухкристальной схеме регистрации фазового контраста (рис. 1) рентгеновский пучок $E_M(\mathbf{r}) = A_M(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r})$, сформированный отражением излучения источника от кристалла-монохроматора, проходит через объект и, дифракционно отражаясь от анализатора, регистрируется координатным де-

тектором или фотопленкой. Медленно меняющуюся амплитуду дифрагированного поля на поверхности анализатора $z = 0$ можно представить в виде

$$A_R(x) = \int A_0(q)R(s_0+q)\exp(iqx)dq, \quad (1)$$

где $R(s_0+q)$ – амплитудный коэффициент отражения от анализатора, $s_0 = -k_0\Delta\theta_0\sin(\theta_B+\psi)$, $\Delta\theta_0$ – фиксированная угловая отстройка анализатора от брэгговского положения, $k_0 = 2\pi/\lambda$, $A_0(q)$ – угловой (пространственный) спектр падающего на анализатор излучения, который определяется соотношением

$$A_0(q) = (1/2\pi)\int A_0(x)\exp(-iqx)dx. \quad (2)$$

Здесь $A_0(x) = A_M(x)T(x)$, $T(x) = \exp[i\varphi(x)]$ – функция пропускания излучения объектом, определяемая пространственным распределением показателя преломления $n(x, z) = 1 - \delta(x, z) + i\mu(x, z)$, где комплексная фаза $\varphi(x) = k_0 \int (n-1)dz_0$ определяется интегрированием вдоль направления распространения рентгеновского пучка $\mathbf{k}_0$. Подстановка $A_0(q)$ (2) в (1) приводит к следующему выражению для амплитуды дифрагированного поля в координатном представлении:

$$A_R(x) = \int A_0(\xi)G(x-\xi, s_0)d\xi, \quad (3)$$

где $G(x-\xi, s_0) = (1/2\pi)\int R(s_0+q)\exp[iq(x-\xi)]dq$ – функция Грина в задаче о брэгговском отражении пространственно неоднородного рентгеновского пучка. Соотношения (1) (в спектральном представлении) и (3) (в прямом пространстве) являются полностью эквивалентными. Однако в ряде случаев на практике в случае справедливости приближения модели искаженной плоской волны и статистической теоремы Винера-Хинчина удобнее использовать соотношение (1) (подробнее см. ниже).

В случае существенного увеличения расстояний между элементами схемы или при наличии мелких деталей в объекте с микронными размерами можно внести в (1) и (3) пропагаторы распространения излучения в вакууме. Критерием нахождения элементов схемы в ближнем поле, когда можно пренебречь пропагаторами, является выполнение условия для волновых параметров $D_j \leq \lambda z_j / \pi a^2$, где z_j – расстояния между элементами, a – характерные размеры источника излучения, самого объекта или его внутренних мелких деталей.

Амплитуда поля $A_M(x_M)$, отраженного от монохроматора, также определяется соотношениями типа (1)-(3) с учетом очевидной замены A_0 на амплитуду поля A_S на поверхности источника излучения, и замены R на амплитудный коэффициент дифракционного отражения от монохроматора $R_M(q)$.

В общем случае амплитуды полей и их угловые спектры, а также функция пропускания являются случайными функциями. Это определяется как статистическими свойствами поля на источнике излучения, так и приводящими к некогерентному диф-

фузному рассеянию возможными флуктуациями плотности вещества в объеме образца и шероховатостями на его внутренних и внешних границах.

Интенсивность ФК-изображения определяется как $I_R(x) = \langle |A_R(x)|^2 \rangle$, где угловые скобки означают статистическое усреднение. С учетом (1)

$$I_R(x) = \iint \Phi_0(q, q') R(s_0 + q) R^*(s_0 + q') \exp[i(q - q')x] dq dq', \quad (4)$$

где $\Phi_0(q, q') = \langle A_0(q) A_0^*(q') \rangle$ - спектральная корреляционная функция в обратном q -пространстве.

Если же использовать соотношение (3), то

$$I_R(x) = \iint \Gamma_M(\xi, \xi') F(\xi, \xi') G(x - \xi) G^*(x - \xi') d\xi d\xi', \quad (5)$$

где $\Gamma_M(\xi, \xi') = \langle A_M(\xi) A_M^*(\xi') \rangle$ - коррелятор амплитуды поля, падающего на образец, $F(\xi, \xi') = \langle T(\xi) T^*(\xi') \rangle$ - корреляционная функция пропускания объекта.

Расчеты интенсивности следуют начинать с привлечением рассмотрения статистических свойств источника. Одной из важных моделей является представление об однородном и стационарном случайном поле, для которого $\Phi_S(q, q') = S_S(q) \delta(q - q')$, где $S_S(q)$ - спектральная плотность, которая, в соответствии с теоремой Винера-Хинчена, связана Фурье-преобразованием от поперечной пространственной корреляционной функции $\Gamma_S(\rho) = \langle A_S(x) A_S^*(x + \rho) \rangle$:

$$S_S(q) = (1/2\pi) \int \Gamma_S(\rho) \exp(iq\rho) d\rho. \quad (6)$$

В случае гауссова случайного поля $\Gamma_S(\rho) = \exp[-(\rho/\rho_s)^2]$, где ρ_s - длина пространственной (поперечной) когерентности (ДПК). Тогда из (6) $S_S(q) = \beta \rho_s \exp[-(q\rho_s/2)^2]$, $\beta = 1/2\sqrt{\pi}$. Угловая ширина спектра связана с ДПК соотношением $\Delta\theta_s = \lambda/\pi\rho_s$. Аналогично с привлечением (4) легко показать, что ДПК поля, отраженного от монохроматора, примерно равна $\rho_M = (1/b_M)(\rho_s^2 + L_M^2)^{1/2}$, где $L_M = \Lambda_M \sin 2\theta_B / |\gamma_{hm}|$, Λ_M - глубина экстинкции монохроматора, b_M - коэффициент асимметрии отражения. Отсюда следует, что угловая расходимость пучка, отраженного от монохроматора, определяется в основном степенью асимметрии отражения и шириной КДО.

Как и следовало ожидать, частичная степень пространственной когерентности и, как следствие, конечность ДПК приводит к некоторому размытию контраста ФК-изображения. Особенно это касается объектов с характерными размерами порядка глубины экстинкции анализатора в силу конечного пространственного разрешения самого метода регистрации с кристаллом-анализатором.

В качестве примера влияния статистических свойств объекта на фазовый контраст рассмотрим среду в форме пластинки, которая является в среднем однородной, но в ней имеются хаотически распределенные мелкомасштабные включения с электронной плотностью, отличающейся от средней. Фактически это есть модель биологической ткани, в которой содержатся выпадения микрокальцификатов, характерных на начальной стадии образования аденокарциномы. Одним из авторов (В.И.) в [9] сообщалось о некотором повышении контраста изображения от такого участка, что ранее не получило объяснения. Покажем, что к такому эффекту приво-

дит диффузное рассеяние на этих включениях, обусловленное флуктуационной частью фазы $\delta\varphi(x)$:

$$I_R(x) = \int S_0(q) |R(s_0 + q)|^2 dq, \quad (7)$$

где $S_0(q) = S_M(q)f + S_{ds}(q)$, $S_M(q) = \beta \rho_M \exp[-(q\rho_M/2)^2]$, $f = \exp(-W)$, $W = \langle |\delta\varphi(x)|^2 \rangle$, $S_{ds}(q) = \beta \rho_c \exp[-(q\rho_c/2)^2]$, $\rho_c = \rho_M L_c / (\rho_M^2 + L_c^2)^{1/2}$, L_c - корреляционная длина флуктуаций фазы вдоль поверхности среды. Случайная фаза $\delta\varphi(x) \approx k_0 \Delta\delta(x) \Delta l / \gamma_0$ определяется флуктуациями декремента преломления $\Delta\delta(x)$ и среднеквадратичным вдоль направления падения пучка размером микровключений $\langle \Delta l^2 \rangle$.

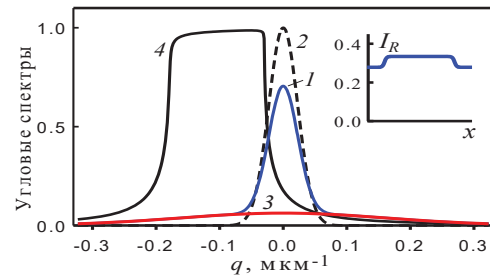


Рис. 2. Угловые спектры падающего на анализатор излучения и кривой дифракционного отражения (КДО): 1 - $S_0(q)$, 2 - $S_M(q)$, 3 - $S_{ds}(q)$, 4 - $|R(s_0 + q)|^2$. Профиль интенсивности $I_R(x)$ показан на вставке.

Интенсивность ФК-изображения (7) определяется площадью пересечения падающего спектра $S_0(q)$ и КДО. Из рис. 2 видно, что из-за фиксированной угловой отстройки и смещения спектра падающего излучения по отношению к КДО левая часть спектра диффузного рассеяния (кривая 3) попадает в область с большим коэффициентом отражения $|R(s_0 + q)|^2 \approx 1$, тогда как правая часть почти выходит за пределы КДО. В итоге, несмотря на некоторое уменьшение максимума спектра (кривая 1), общая интенсивность $I_R(x)$ превышает контраст в той области, где микровключения отсутствуют (см. вставку на рис. 2).

Таким образом, в работе предложен статистический подход для описания формирования ФК-изображений и дано объяснение явлению повышения контраста от областей с микровключениями.

1. В.А. Соменков, А.К. Ткалич, С.Ш. Шильштейн. ЖТФ, 1991, 61, 197-201.
2. V.N. Ingal, E.A. Beliaevskaya. J. Phys. D, 1995, 28, 2314-2317.
3. V.A. Bushuev, E.A. Beliaevskaya, V.N. Ingal. Nuovo Cimento. D, 1997, 19, 513-520.
4. В.А. Бушуев, В.Н. Ингал, Е.А. Беляевская. Кристаллография, 1998, 43, 586-595.
5. T.J. Davis, D. Gao, T.E. Gureyev, A.W. Stevenson, S.W. Wilkins. Nature, 1995, 373, 595-598.
6. D. Chapman, W. Thomlinson, R.E. Johnston, et al. Phys. Med. Biol., 1997, 42, 2015-2025.
7. В.А. Бушуев. Известия РАН. Серия физическая, 2009, 73, 56-60.
8. В.А. Бушуев. Известия РАН. Серия физическая, 2010, 74, 47-52.
9. V.N. Ingal, E.A. Beliaevskaya, A.P. Brianskaya et al. Phys. Med. Biol., 1998, 43, 2555-2567.

Рентгеновский микроскоп с высоким пространственным разрешением (≥ 2 мкм) и временным разрешением 1 нс

Е.В. Грабовский, А.Н. Грибов, А.О. Шишлов, С.Ю. Бодягин, К.Н. Митрофанов, О.Б. Решетняк

АО «Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований»

108840, Россия, г. Москва, г. Троицк ул. Пушкиновых, вл. 12

Рентгеновские лучи позволяют получить изображение непрозрачных для обычного излучения объектов. Для того, чтобы изображение было контрастным рентгеновские лучи должны заметно поглощаться в объекте. Для получения увеличенного изображения без применения линз обычно используют проекционный метод. В этом методе для получения высокого пространственного разрешения источник излучения должен быть достаточно мал. Этим набором свойств обладает источник рентгеновского излучения называемый X-пинчем (Икс-пинч). Этот источник рентгеновского излучения размером не более 1 микрона был создан в семидесятых годах прошлого столетия. [1]. Длительность излучения такого источника не превышает 1 нс, а диапазон изучаемых рентгеновских квантов 1-20 кэВ. X-пинч активно использовался для изучения быстрых процессов на крупных физических установках. [2]. Используя опыт, накопленный на крупных установках в АО ГНЦ РФ Тринити разработан новый автоматизированный рентгеновский аппарат на основе X-пинча для исследований в области медицины и биологии (рис.1). В отличие от предыдущих разработок этот аппарат не требует рентгеновской защиты и может эксплуатироваться не инженерным персоналом. Небольшие габариты и тележка с колесами позволяют его разместить в небольшой комнате. В аппарате предусмотрена автоматическая замена нескольких X-пинчей, что позволяет производить серию снимков с интервалом в несколько минут, не повреждая объект. Изображение объекта сразу передается на компьютер. Все управление

рентгеновским аппаратом производится с компьютера. Контрастные изображения с разрешением 1 мкм получаются для объектов толщиной не более 2 мм. Для большинства металлов и веществ с большим атомным номером толщина просвечиваемого объекта меньше.



Рис. 1. Рентгеновский аппарат на основе X-пинча для исследований в области медицины и биологии.

1. С.А. Пикуз, А.И. Самохин, И. Улимид. *Письма в ЖТФ*, (1982), 8. 1060

2. А.П. Артёмов, А.С. Жигалин, И.В. Лавринович, В.И. Орешкин, Н.А. Ратахин, А.Г. Русских, А.В. Федюнин, С.А. Чайковский, А.А. Эрфорт, К.Н. Митрофанов, Е.В. Грабовский, В.В. Александров, В.П. Смирнов. *Приборы и техника эксперимента*, (2014), 4. 92.

Рентгено-дифракционные исследования дислокационных структур в монокристаллическом кремнии

И.Г. Дьячкова¹, В.Е. Асадчиков¹, А.В. Бузмаков¹, В.А. Григорьев², Д.А. Золотов¹, П.В. Конарев¹, Э.В. Суворов³

¹ Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 Москва, Россия

³ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Монокристаллические полупроводниковые пластины являются основными материалами для производства микроэлектронных устройств. Большинство практически важных свойств полупроводников определяются дефектами кристаллической структуры (точечными дефектами, дислокациями, границами зерен, кластерами и пр.). Достаточно подробную информацию о реальной структуре кристаллов позволяют получать рентгено-дифракционные методы исследований. Поэтому целью работы являлось развитие топо-томографических методик исследования дислокационной структуры кристаллов на лабораторных источниках рентгеновского излучения, а также развитие теории образования сложных дислокационных структур.

В связи с этим были проведены рентгено-дифракционные исследования пластин кристаллов Si(111), вырезанных из бездислокационных монокристаллических слитков кремния, полученных по методу Чохральского. Одним из методов контролируемого введения дислокаций является метод четырехопорного изгиба [1]. Данная методика позволяет вводить дислокации строго определенной геометрии с заданными векторами Бюргерса. Для введения в кристалл преимущественно единичных дислокационных полупетель исходные образцы подвергались четырехопорному изгибу вокруг оси $\langle 112 \rangle$. Источниками дислокаций служили царапины, специально нанесенные алмазным индентором вдоль длинного ребра призмы с нагрузкой 1-2 г. Для создания в кристалле ограниченного количества дислокационных полупетель условия деформирования были выбраны следующие: постоянная нагрузка на образец 2-10 кг/мм², температура 500-600°C. После снятия нагрузки образец утончался химической полировкой поверхности (111) кристалла до значений $50 \times 4.75 \times 0.77$ мм.

Далее полученный образец исследовался на рентгеновском дифрактометре «ДИТОМ-М» [2] (рис. 1).

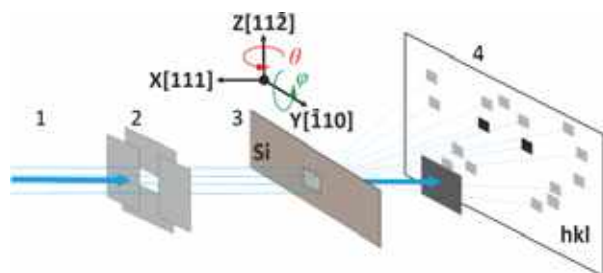


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – рентгеновский пучок; 2 – система щелей; 3 – держатель с образцом; 4 – двумерный детектор.

В всех экспериментах использовалась рентгеновская трубка с молибденовым анодом (размер фокуса 0.4×12 мм). Излучение монохроматизировалось (Мо $K_{\alpha 1}$, $E = 17.479$ кэВ) с помощью асимметрично срезанного кристалла кремния (111) с коэффициентом асимметрии ~ 10 . Регистрация дифракционных изображений осуществлялась с помощью двумерного детектора Ximea XiRay11 с полем зрения 36×29 мм и размером пикселя 9 мкм. Расстояние "монохроматор-образец" составляло 1000 мм, расстояние "образец-детектор" – 22 мм. Все исследования выполнены в геометрии Лауэ, в условиях экстинкционного контраста при $\mu t \approx 1$ (μ – линейный коэффициент поглощения, t – толщина кристалла). Рентгеновские топограммы фиксировались при настройке исследуемого кристалла на максимум $K_{\alpha 1}$ -линии для кристаллографической плоскости (2-20) при последовательном сканировании вдоль направления, перпендикулярного падающему пучку (рис. 1, ось Y). Время получения одной топограммы составило 30 мин.

Для получения лауэграмм и определения векторов Бюргерса исследуемых дефектов использовался полихроматический пучок. Индексирование экспериментальных лауэграмм производилось с помощью программы LauePt [3], которая позволяет моделировать дифракционные отражения и сопоставлять их с измеренными (рис. 1, поз. 4).

Для получения трехмерных изображений проводились топо-томографические эксперименты с вращением образца вокруг выбранного вектора дифракции $h=[2-20]$ в диапазоне от 0° до 200° с угловым шагом 0.5° (рис. 1, угол ϕ). Время экспозиции – 100 сек на проекцию. По полученным дифракционным данным было проведено трехмерное восстановление исследуемых дислокационных структур, с использованием алгоритмов классической абсорбционной микротомографии, адаптированных применительно к геометрии топо-томографического эксперимента.

Из представленных на рис. 2 двумерных топографических изображений видно, что в исследуемом образце присутствуют пересекающиеся (X-образные) дефекты, которые ранее не наблюдались. Анализировались топограммы от кристаллографических плоскостей типа $\{111\}$ для участка на рис. 2а. Из рис. 3 видно, что исследуемые X-образные дефекты не являются поверхностными, а представляют собой пучки дислокаций, расположенных в разных плоскостях скольжения (-111) и $(1-11)$ с поперечной шириной порядка 30-40 мкм.

Сравнивая дислокационные картины от одного и того же объема образца, взятые с разными дифракционными векторами h (рис. 3), анализировались вектора Бюргерса.

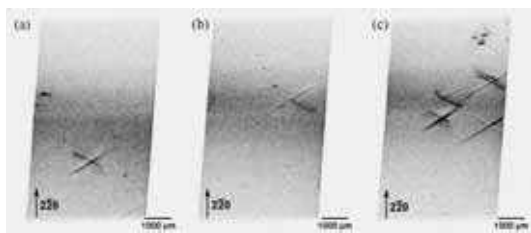


Рис. 2. Рентгеновские проекционные топограммы, полученные для исследуемого кристалла при сканировании вдоль оси Y. (a), (b), (c) – различные участки исследуемого кристалла.

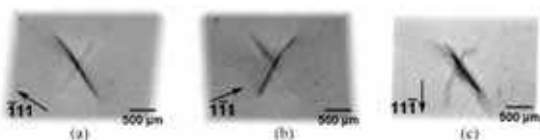


Рис. 3. Рентгеновские топограммы, полученные при сканировании по углу φ : (a) вектор дифракции $h=[-111]$; (b) $h=[1-11]$; (c) $h=[11-1]$.

Если изображения дислокаций отсутствуют, то они соответствуют условию экстинкционного контраста со скалярным произведением векторов Бюргерса b и дифракции равным нулю: $b \cdot h = 0$ для случая винтовой дислокации и $b \cdot h \neq 0$ – для краевой (1 – направление линии дислокации) [4]. Исходя из этого, а также геометрии расположения дислокационных полупетель, вектором Бюргерса для дефекта, лежащего в плоскости (-111) , является направление $[0-11]$, а для плоскости $(1-11)$ – $[-101]$.

Из анализа изображений для плоскости $(11-1)$ (рис. 3с и 4а) видно наличие большого количества отдельных, близко расположенных дислокационных линий. Отметим, что в ранних работах [1] обнаружены лишь единичные дислокационные полупетли. Однако, в данной работе определить их количество и конфигурацию не удастся из-за относительно низкого пространственного разрешения детектора.

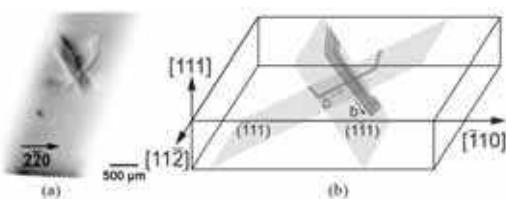


Рис. 4. Экспериментальная топограмма области с X-образными дефектами для исследуемого образца ($h=[2-20]$) (a); схематическое представление (b).

Схематическое представление о пространственном расположении исследуемой X-образной дислокационной структуры (рис. 4б) было получено по набору экспериментальных данных от разных кристаллографических плоскостей типа $\{111\}$ и $\{2-20\}$. Кроме того, оценена протяженность и глубину залегания полупетель: для дислокаций, лежащих в плоскости скольжения (-111) , протяженность составила порядка 1.2 мм и глубина залегания составила порядка 300 мкм; а для плоскости $(1-11)$ – порядка 1.5 мм и 350 мкм соответственно.

Для детального изучения X-образной дислокационной структуры (рис. 2с) был проведен эксперимент с вращением вокруг вектора дифракции $h=[2-20]$ и по полученным дифракционным данным была проведена трехмерная реконструкция методом сопряженных градиентов наименьших квадратов (CGLS), реализованном в пакете ASTRA tomography Toolbox [5] (рис. 5).

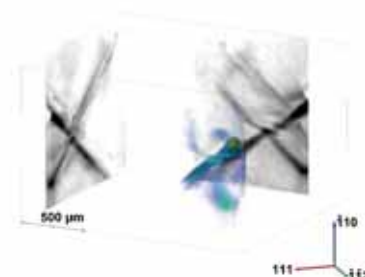


Рис. 5. Результат 3D-восстановления участка с X-образными дефектами.

Были оценены размеры и глубины залегания полупетель (рис. 5). Для дислокаций, в плоскости скольжения (-111) , протяженность составила порядка 1.3 мм и глубина залегания составила порядка 450 мкм; а для плоскости $(1-11)$ – порядка 1.2 мм и 360 мкм соответственно. Очевидно, что в кристалле образуются два близко расположенных, а возможно и пересекающихся набора дислокационных полупетель, лежащих, однако в различных кристаллографических плоскостях.

Таким образом, применение метода топомографии позволило изучить трехмерное расположение индивидуальных дислокаций в кристаллах кремния, а также провести анализ их векторов Бюргерса. Показано, что в результате применения метода четырехпорного изгиба в кристаллах кремния возникают, преимущественно, близко расположенные между собой, скопления дислокационных полупетель. Обнаружены и исследованы необычные X-образные дислокационные структуры, получено их трехмерное изображение с использованием усовершенствованной для дифракционной томографии программы реконструкции.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части применения томографических алгоритмов и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00556_A) в части экспериментальных данных.

1. В.Н. Ерофеев, В.И. Никитенко, В.И. Половинкина, Э.В. Суворов. Кристаллография, 1971, 16, 190–196.
2. В.Е. Асадчиков, А.В. Бузмаков, Ю.М. Дымищ, Д.А. Золотов, В.А. Шишков. Патент на изобретение № 2674584, 11.12.2018.
3. X.R. Huang. J. Appl. Cryst., 2010, 43, 926–928.
4. A.N. Danilewsky. Crystal Research and Technology, 2020, 55, 2000012.
5. W. van Aarle, W.J. Palenstijn, J. Cant, E. Janssens, F. Bleichrodt, A. Dabrowski, J. De Beenhouwer, K.J. Batenburg, J. Sijbers. Optics Express, 2016, 24, 25129–25147.

Новые подходы к решению задачи визуализации дефектов в монокристалле кремния по данным рентгеновской дифракционной томографии

Д.А. Золотов¹, В.Е. Асадчиков¹, А.В. Бузмаков¹, В.В. Волков¹, В.А. Григорьев²,
И.Г. Дьячкова¹, П.В. Конарев¹, Э.В. Суворов³, Ф.Н. Чуховский¹

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский просп., 59

²НИЯУ «МИФИ», Москва, 115409, Москва, Каширское шоссе, 31

³ИФТТ РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2

Визуализация и анализ трехмерных полей упругих смещений микроразмерных дефектов и трехмерных дислокационных структур в объеме монокристаллов являются важным при разработке новых функциональных материалов. Для этих целей все более широко применяется метод рентгеновской дифракционной томографии (ДРТ) [1-2]. ДРТ используется для исследования реальной структуры различных монокристаллов, в частности, для визуализации пространственного расположения дефектов, например, дислокационных полупетель в кристалле Si(111), полученных методом четырехопорного изгиба.

Однако, отметим, что реализуемые в настоящее время математические алгоритмы обработки топо-томографических данных являются развитием методов абсорбционной томографии, не позволяющие учитывать точного распространения излучения в кристалле, а отсюда и интерпретировать эффекты фазоамплитудного контраста изображений. В связи с этим, в данной работе предлагается комбинированный метод, который позволяет идентифицировать дефекты в кристаллах традиционными подходами, а затем вычислять их точные параметры с применением моделирования распространения рентгеновского излучения в кристалле. Для интерпретации полученных данных применены инструменты теории дифракции рентгеновских лучей, а также современные методы цифровой обработки изображений.

В качестве исследуемого объекта выбран монокристалл Si (111) размером 50×3.55×0.78 мм с искусственно введенными в него дислокационными полупетлями [3]. Исследования были проведены на синхротронном источнике ESRF (станция ID19, Гренобль, Франция) с использованием монохроматического рентгеновского пучка с энергией 25.3 кэВ и рентгеновской камеры с эффективным размером пикселя 0.96 мкм. В результате вращения кристалла-образца вокруг вектора дифракции $h = [2\bar{2}0]$ в диапазоне от 0 до 360 градусов были получены 100 проекционных изображений, время экспозиции составляло 15 секунд на проекцию. На рис. 1а и 1б представлено рентгеновское дифракционное изображение области кристалла кремния, содержащей скопление дислокационных полупетель.

Для коррекции фона топо-томографических проекций была разработана программа эффективной фильтрации шумов экспериментальных данных ДРТ на основе метода наименьших квадратов с регуляризацией и адаптивным взвешиванием по результатам их статистического анализа. В работе предложен подход непараметрического сглаживания с яд-

ром Хэмминга в двумерной реализации (колоколообразная весовая функция с образующей в виде одного периода косинуса, сдвинутого в положительную область значений, и с вершиной в центральной точке окна сканирования изображения). При этом применялся метод сглаживания без использования априорных оценок величины дисперсии В качестве оценки наиболее подходящим был выбран критерий автокорреляции Дарбина-Ватсона [4].

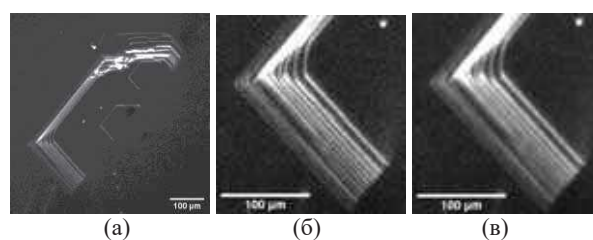


Рис. 1. Рентгеновская топограмма исследуемых дефектов в монокристалле Si (111), полученная на синхротроне ESRF (станция ID19): (а) – исходная; (б) – увеличенный фрагмент, содержащий пучок дислокаций; (в) – после применения сглаживания фонового сигнала с помощью ядра Хэмминга.

Для дополнительной верификации результата использовалось несколько полуэмпирических критериев, основанных на анализе кривизны сглаженной кривой и относительной величины систематической составляющей в остатках (отношения норм массива исходных и повторно сглаженных остатков). Получено существенное уменьшение шумовой составляющей фона после применения разработанного алгоритма (рис. 1в).

Для распознавания границ и пиков на изображениях, предложено использовать алгоритм статистического распознавания монотонности изменения интенсивности внутри окна сканирования заданной ширины с помощью непараметрической статистики. Был применен критерий ранговой корреляции Кендалла [5] (рис. 2). Радиус окна сканирования выбрали равным от 5 до 7 пикселей. В окно сканирования вовлекалось от 15 до 25 пикселей, что уже достаточно для получения несмещенных оценок.

Применение разработанных алгоритмов и программ эффективной автоматической фильтрации шумов и сглаживания двумерных томографических проекций с использованием критериев автокорреляции разностей существенно улучшает результат 3D реконструкции скопления дислокационных полупетель в кристалле Si(111) (рис. 3).

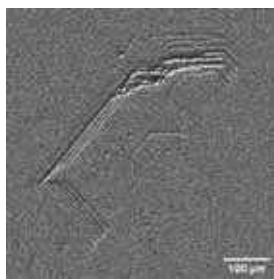


Рис. 2. Распознавание границ и пиков на топограмме с использованием алгоритма статистического распознавания с помощью непараметрической статистики Кендалла.

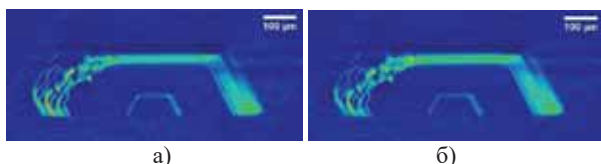


Рис. 3. Результат трехмерной реконструкции пространственного расположения скопления дислокационных полупетель в монокристалле Si: (а) – до применения процедуры фильтрации; (б) – после применения процедуры фильтрации.

Для моделирования топо-томографического эксперимента использованы уравнения Такаги-Топэна [6]:

$$\begin{aligned} -\frac{2i}{k} \frac{\partial D_0(r)}{\partial s_0} &= \chi_0 D_0(r) + C \chi_h D_h(r) e^{-ihu(r)} \quad (1) \\ -\frac{2i}{k} \frac{\partial D_h(r)}{\partial s_h} &= (\chi_0 - \alpha) D_h(r) + C \chi_h D_0(r) e^{ihu(r)}, \end{aligned}$$

где k – волновое число, χ_0 , χ_h и $\chi_{\bar{h}}$ – фурье-компоненты поляризуемости кристалла, D_0 и D_h – амплитуды прошедшей и дифрагированной волн, $\frac{\partial}{\partial s_0}$ и $\frac{\partial}{\partial s_h}$ – производные по направлениям прошедшей и дифрагированной волн соответственно, коэффициент $C = 1$ для σ -поляризации и $C = \cos(2\theta_B)$ для π -поляризации (θ_B – угол Брэгга), α – величина отклонения от точного условия Брэгга.

В уравнениях также присутствует вектор дифракции h , скалярно умноженный на вектор поля смещений u , характеризующий дислокацию. Для того, чтобы использовать его для описания дислокационных структур, состоящих из нескольких прямолинейных дислокаций, поле смещений каждой дислокации ограничивается функцией окна $w(x_0, y_0, z_0)$. Тогда выражение для дислокационной структуры принимает вид:

$$u = u_1 w_1 + u_2 w_2 + \dots + u_n w_n, \quad (2)$$

где n – число дислокаций, из которых состоит дислокационная структура; каждое слагаемое задано в собственной системе координат: $u_k = u_k(x_{0k}, y_{0k}, z_{0k})$, $w_k = w_k(x_{0k}, y_{0k}, z_{0k})$.

Для моделирования была использована дислокационная полупетля, состоящая из трёх дислокаций. Геометрия данного дефекта такова, что угол между соседними дислокациями равен 120° . Для однозначного определения полупетлю, необходимо ввести её размеры: длину средней дислокации и расстояние до неё от поверхности кристалла. Поскольку боковые

дислокации выходят на поверхность кристалла, данных параметров достаточно для определения их длины. Необходимые размеры были определены из томографических изображений после её 3D реконструкции (рис. 3б).

При моделировании получены изображения распределения интенсивности дифрагированного излучения в объёме кристалла, каждое из которых представляет собой одну из дифракционных плоскостей, расстояние между которыми равно заданному пространственному разрешению топограммы (рис. 4б). Видно, что изображения схожи на качественном уровне, что показывает принципиальную возможность моделирования топограмм дислокационных структур.

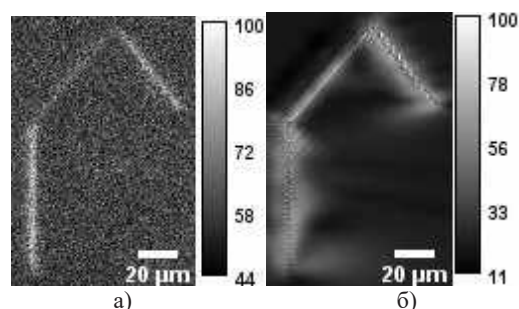


Рис. 4. Топограммы дислокационной полупетли: (а) экспериментальные данные; (б) результат моделирования.

Таким образом было показано, что применение развитых в данной работе методов обработки экспериментальных проекционных данных с высоким пространственным разрешением, полученных на станции ID19 синхротронного центра ESRF, позволило значительно улучшить качество трехмерной реконструкции пространственного расположения скопления дислокационных полупетель в монокристалле Si(111). А также провести на их основе моделирование исследуемых дефектов путем численного решения уравнений Такаги-Топэна. Сравнение рассчитанных изображений с экспериментальными данными показало их хорошее соответствие друг другу.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «применения томографических алгоритмов» и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00556 А) в части «получения и фильтрации экспериментальных данных».

1. W. Ludwig, P. Cloetens, J. Härtwig et al. Appl.Cryst., 2001, 34, 602–602.
2. N. Vigano, W. Ludwig. Journal of Instrumentation, 2018, 13, C04017.
3. V. Asadchikov, A. Buzmakov, F. Chukhovskii, et al. J. Appl. Cryst., 2018, 51, 1616–1622.
4. J. Durban, G. S. Watson. Biometrika, 1971, 58, 1–19.
5. M. Kendall. Biometrika, 1938, 30, 81–89.
6. S. Takagi. J. Phys. Soc. Jpn., 1969, 26, 1239.

Формирование двойного изображения в полихроматическом излучении в лауэ-геометрии дифракции

Д.А. Золотов¹, В.Е. Асадчиков¹, А.В. Бузмаков¹, И.Г. Дьячкова¹, М.В. Григорьев², И.А. Щелоков²

¹ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский просп., 59

²ИПТМ РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 6

Использование кристалла-анализатора (КА) позволяет выделить из полихроматического излучения стандартной рентгеновской трубки две характеристические линии молибденового анода – K_α и K_β . Таким образом, в результате эксперимента фиксируются три рентгенографических проекции (прошедшего через КА ослабленного рентгеновского пучка, а также для характеристических K_α и K_β -линий Mo). При этом проекционные изображения в различных длинах волн оказываются разделенными в пространстве и могут быть зарегистрированы независимо для дальнейшей обработки, что представляет интерес для метода спектральной томографии [1, 2].

В данной работе исследовано формирование «двойного» дифракционного изображения в квази-мономатических рефлексах и выявлена зависимость возникающих искажений от толщины кристалла-анализатора. Показано, что появление «двойного» изображения обусловлено осциллирующим характером кривой дифракционного отражения (КДО) кристалла-анализатора в Лауэ-геометрии дифракции. На рис.1 представлена кривая КДО от семейства плоскостей Si (111) в Лауэ-геометрии дифракции для 2-х толщин КА.

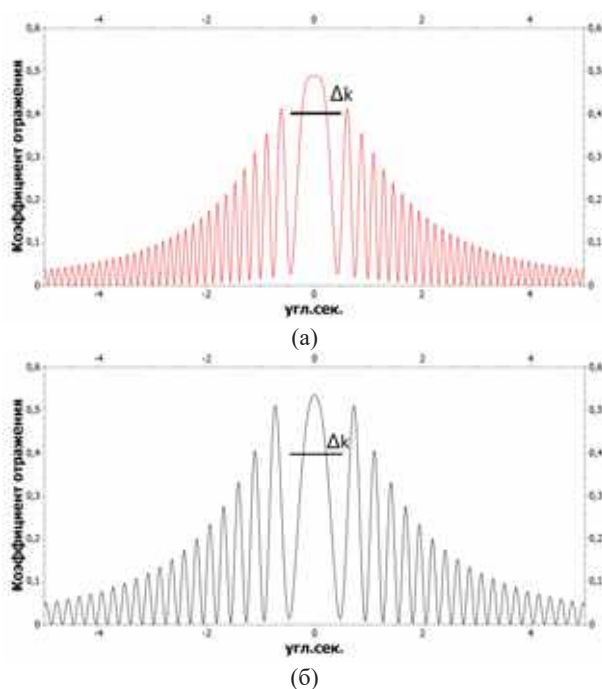


Рис.1. Кривая коэффициента дифракционного отражения (КДО) от Si(111) в случае Лауэ-геометрии дифракции: (а) – толщина пластины 540 мкм; (б) толщина – 330 мкм.

Каждая точка на этой кривой описывает то, как дифрагирует плоская волна, падающая на кристалл

под углом отстройки $\Delta\theta$ от точного положения Брэгговского отражения. В эксперименте излучение, падающее на кристалл, характеризуется разбросом в волновых векторах Δk из-за протяжённости источника (рис.1), его полихроматичности и рассеяния на объекте. В случае достаточно толстого КА (рис. 1а), этот диапазон покрывает также 1-ую толщинную осцилляцию КДО, что и приводит к формированию «двойного» дифракционного изображения (рис. 2).

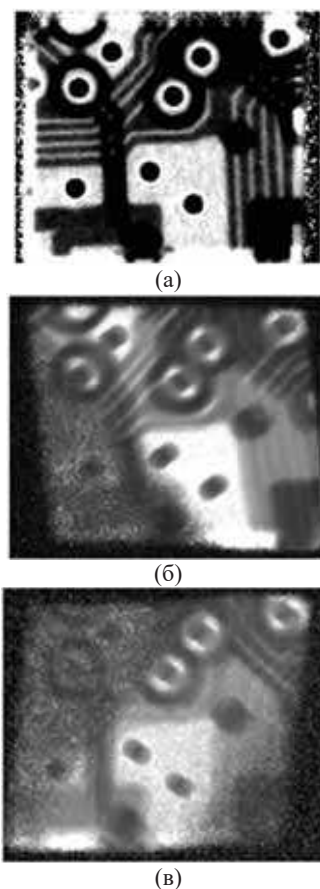
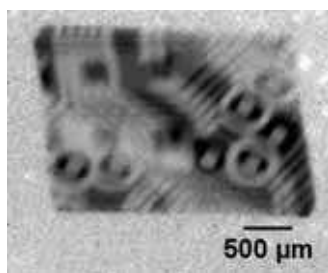
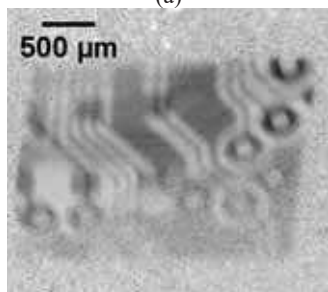


Рис.2. Изображения карты памяти MicroSD, полученные с помощью Si {111} КА (540 мкм) в Лауэ-геометрии дифракции: (а) – проекция прямого пучка; (б), (в) – «двойное» дифракционное изображение в K_α и K_β -линиях.

При использовании КА меньшей толщины (330 мкм) согласно рис.1б первая толщинная осцилляция располагается дальше по углу отстройки, что приводит к уменьшению эффекта «двойного» дифракционного изображения и экспериментально продемонстрировано на рис.3.



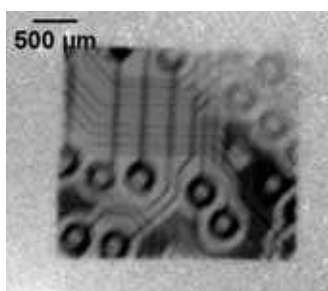
(a)



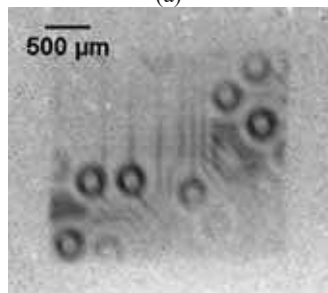
(б)

Рис. 3. Изображения карты памяти MicroSD при отражении от плоскостей типа $\{111\}$ для КА (330 мкм) в Лауэ-геометрии дифракции: (а) – для K_α -линии; (б) – для K_β -линии.

Если же при этом использовать семейство отражающих плоскостей с большими индексами Миллера и, соответственно, большими углами дифракции, то от «двойного» дифракционного изображения удастся практически отстроиться (рис.4).



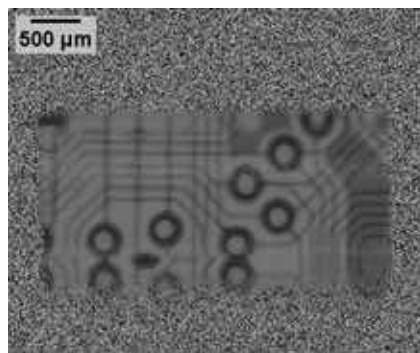
(a)



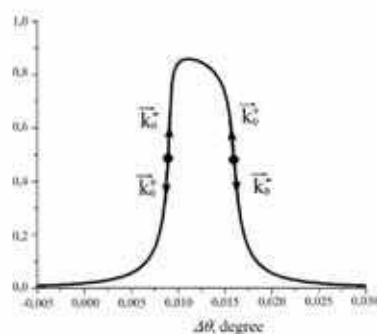
(б)

Рис. 4. Изображения карты памяти MicroSD при отражении от плоскостей типа $\{220\}$ для КА (330 мкм) в Лауэ-геометрии дифракции: (а) – для K_α -линии; (б) – для K_β -линии.

В случае Брэгговской геометрии дифракции, толщинные осцилляции на кривой КДО отсутствуют и «двойное» изображение не формируется. Однако, использование Брэгговской геометрии не позволит одновременно зарегистрировать на детекторе все необходимые для метода спектральной томографии проекции.



(a)



(б)

Рис.5. (а) – Изображения карты памяти MicroSD, полученные с помощью Si КА в Брэгговской-геометрии дифракции; (б) – кривая КДО для Si $\{220\}$.

Таким образом, в данной работе показан механизм возникновения двойного изображения дифракционных проекций, полученных в Лауэ-геометрии. Показано, что уменьшение толщины кристалла и/или увеличение углов дифракции позволяет уменьшить этот нежелательный эффект.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «томографических экспериментов» и при поддержке РФФИ (проекты №18-29-26028 и № 18-29-26036) в части «обработки и интерпретации полученных результатов».

1. D. Zolotov, A. Buzmakov, M. Grigoriev, I. Schelokov. J. Appl. Cryst., 2020, 53, 781-788.
2. A. Buzmakov, M. Chukalina, I. Dyachkova et al. Sensors, 2020, 20(23), 6970.

Определение морфологических параметров пористых керамических мембран методом рентгеновской микротомографии

М.В. Григорьев¹, Ю.С. Кривоносов², А.В. Бузмаков², М.В. Чукалина^{2, 4}, В.Е. Асадчиков², В.И. Уваров³

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

³ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

⁴ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

Изучение морфологического строения объектов по цифровым трехмерным (3D) изображениям представляет большой интерес. Полученное с помощью компьютерной микротомографии 3D-изображение пористого объекта можно использовать как для вычисления его размерно-геометрических и гидродинамических характеристик (пористость, удельная поверхность, проницаемость) [1], так и для моделирования поведения флюидов в пористых структурах [2]. Для вычисления вышеупомянутых параметров необходимо бинарное изображение изучаемой структуры, т.е. изображение, где есть только две градации яркости, соответствующие материалу и порам образца. Качество и вид такого изображения напрямую зависит от точности томографической реконструкции. Реконструированным (или восстановленным) является 3D-изображение в градациях серого, где уровень яркости каждого вокселя соответствует величине поглощения рентгеновского излучения материалом в данной точке образца. Большая часть алгоритмов реконструкции работает в предположении монохроматического зондирующего рентгеновского излучения. В этом случае не меняется спектральный состав пучка по мере прохождения через образец, и регистрируемая детектором интенсивность зависит только от коэффициента поглощения материала. Однако, в реальных экспериментах на лабораторных рентгеновских источниках применение монохроматора значительно снижает интенсивность излучения, что приводит к уменьшению соотношения сигнал/шум и увеличению времени эксперимента. В качестве компромисса, вместо монохроматора применяют поглощающие фильтры, с помощью которых обрезается длинноволновая часть спектра. При этом сохраняется достаточно высокий уровень интенсивности и сужается энергетический диапазон зондирующего излучения. Но даже в этом случае, на восстановленном изображении появляются артефакты, например «эффект чаши» [3], выражающийся в искажении значений коэффициента поглощения материала, а именно, более низком его уровне в толщине материала и более высоком на краях. Это усложняет дальнейшую обработку полученных данных, приходится использовать более сложные и трудоёмкие методы последующей обработки изображения, а зачастую корректная обработка и вовсе становится невозможной.

В настоящей работе продемонстрировано влияние параметров томографического эксперимента на результаты расчета пористости, среднего размера элементов матрикса мембраны и размеров пор на примере пористой керамической мембраны SiC. Также

представлено исследование мелкопористой мембраны В₄С с размерами пор меньшими, чем разрешение рентгеновского микротомографа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ. В работе были исследованы образцы пористых керамических мембран на основе порошков SiC и В₄С, изготовленные в ИСМАН РАН методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4]. Основной размер частиц исходного порошка, отобранных для изготовления, составлял порядка 300-350 мкм как для SiC, так и для В₄С. Полученные образцы представляли собой цилиндры диаметром 9 мм (рис. 1.).

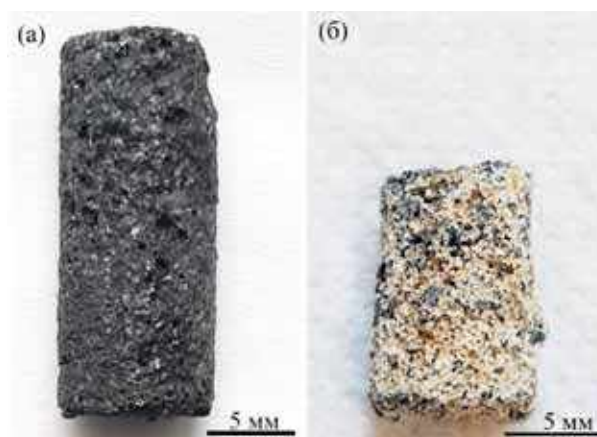


Рис. 1. Фотографии образцов керамических мембран на основе порошков SiC –(а) и В₄С – (б).

Микротомографические измерения проведены в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН на лабораторном томографе «ТОМАС» [5]. В качестве источника использовалась рентгеновская трубка с молибденовым анодом. Сканирование производилось в полихроматическом пучке при ускоряющем напряжении 50 кВ. Для регистрации проекций использовался CCD-детектор с размером пикселя 9×9 мкм. Между источником и образцом устанавливался алюминиевый фильтр (Al-фильтр). Было проведено три идентичных эксперимента, из которых первый проводился без Al-фильтра, а во втором и третьем использовался Al-фильтр толщиной 1.8 мм и 3.24 мм, соответственно. На рис. 2. представлены нормированные на интегральную интенсивность спектры рентгеновского излучения, зарегистрированные как без использования фильтра, так и с Al-фильтрами разной толщины. Измерения рентгеновских спектров произведены с помощью энергодисперсионного детектора Amptek X-123SDD.

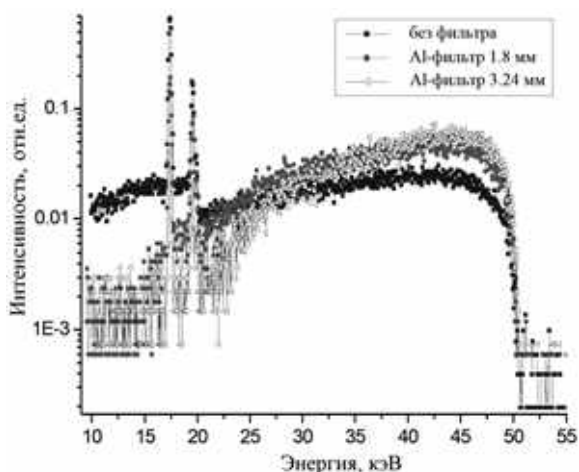


Рис. 2. Спектры рентгеновского излучения, нормированные на интегральную интенсивность, измеренные без фильтра и с Al-фильтрами толщиной 1.8 мм и 3.24 мм. (Анод – молибден; ускоряющее напряжение – 50 кВ).

Использование Al-фильтров позволило «ужесточить» зондирующий пучок, что наблюдается на рис. 2., как уменьшение интенсивности излучения в диапазоне энергий 10 – 25 кэВ и увеличение в диапазоне энергий 25 – 50 кэВ. Таким образом, в результате проведенных томографических экспериментов, были получены три набора проекционных данных одного и того же образца мембраны SiC, измеренного с одной и той же пространственной и угловой точностью, но с разным спектром зондирующего излучения.

АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА. Реконструкция изображения проводилась алгебраическим методом для параллельной схемы сканирования [6]. Известно, что при зондировании образца полихроматическим пучком происходит изменение спектрального состава излучения по мере прохождения через образец. Сильнее поглощаются фотоны низкой энергии, и таким образом увеличивается средняя энергия прошедшего излучения. Поскольку коэффициент поглощения зависит от энергии излучения, то одни и те же участки образца будут давать различный вклад в ослабление на разных угловых проекциях при сканировании. Это приводит к несоблюдению инварианта интеграла Радона [6] и появлению на реконструированном изображении артефактов, особенно сильно выраженных на краях объекта. На рис. 3а представлено сечение образца, восстановленное по нескорректированным проекционным данным и профиль (рис. 3б) коэффициента поглощения. Можно наблюдать выраженное распределение коэффициента поглощения с максимумом на краях и минимумом в центре объекта. Данный артефакт, как сказано выше, называется «эффект чаши». Для компенсации «эффекта чаши» была использована автоматическая гамма-коррекция [3, 7] логарифмированных нормированных проекционных данных (синограмм). На рис. 3в представлено сечение мембраны SiC, реконструированное после автоматической гамма-коррекции проекционных данных, и профиль (рис. 3г) коэффициента поглощения. После применения автоматической гамма-коррекции, изображе-

ние стало более равномерным по интенсивности, что соответствует физическому смыслу, поскольку зерна матрикса мембраны должны иметь одинаковый линейный коэффициент поглощения.

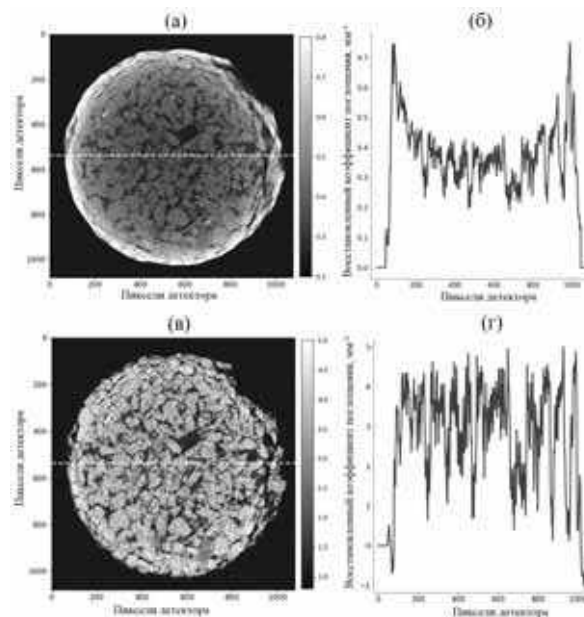


Рис. 3. Поперечное сечение образца SiC, восстановленное без автоматической гамма-коррекции – (а), и после автоматической гамма-коррекции – (в). б, г – соответствующие профили значений коэффициента поглощения вдоль пунктирных линий. (измерение с ускоряющим напряжением 50 кВ, без Al-фильтра)

Для расчёта морфологических параметров проводилась бинаризация томографического изображения методом Оцу [8] с глобальным порогом для неравновесных классов. Пористость рассчитывали как отношение количества вокселей пор к общему количеству вокселей. Средние размеры гранул и пор вычисляли с помощью алгоритма «local thickness» [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ. Для обеих мембран SiC и B₄C был проведен предварительный расчет пористости согласно соотношению

$$P = 100 * \left(1 - \frac{m}{\rho \cdot V_S}\right)$$

где V_S – полный объем образца, m – масса образца, ρ – табличное значение плотности материала образца. Величину V_S рассчитывали по томографическому 3D-изображению. Массу образца измеряли с помощью электронных весов Ohaus AP110. Полученное таким образом значение средней пористости для мембраны SiC составило 35% и для мембраны B₄C 41.0%. Дополнительная оценка пористости методом гидростатического взвешивания дала результат 37.5 % для образца SiC и 43.7 % для образца B₄C.

Было проведено три томографических эксперимента с пористой керамической мембраной на основе порошка SiC. Первый эксперимент сделан без фильтрации полихроматического пучка и два последующих эксперимента с использованием Al-

фильтров толщиной 1.8 мм и 3.24 мм. В таблице №1 приведены величины критерия Оцу, а также полученные морфологические параметры образца SiC. Динамика изменения критерия Оцу в проведенных экспериментах показывает, что значение критерия увеличивается при увеличении толщины Al-фильтра. Величина критерия Оцу рассчитывается как межклассовая дисперсия, следовательно, чем он выше, тем выше достоверность разделения реконструированного изображения на материал и поры. С учетом этого, наименее достоверными можно считать морфологические параметры, полученные без фильтра. Считая наиболее достоверным третий эксперимент с Al-фильтром 3.24 мм и автоматической гамма-коррекцией, получаем среднюю пористость мембраны SiC 36%, что согласуется с результатами предварительной оценки, описанными выше.

Таблица 1 Расчетные параметры мембраны SiC

Параметр	Без филь- тра	Al-фильтр, мм	
		1.8	3.24
Критерий Оцу	-3.3	-2.8	-2.7
Пористость, %	41	36	36
Средний размер зерен, мкм	50	106	135
Средний размер пор, мкм	62	96	105

Описанная выше методика эксперимента была использована для исследования мембраны карбида бора B_4C . Томографический эксперимент был проведен с применением Al-фильтра (1.8 мм) и автоматической гамма-коррекцией проекционных данных. Поперечное сечение мембраны B_4C представлено на рис. 4.

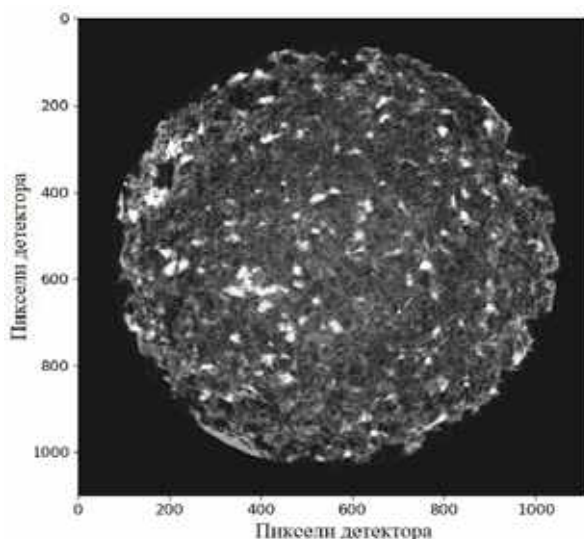


Рис. 4. Поперечное сечение образца B_4C , восстановленное после автоматической гамма-коррекции проекционных данных.

Вероятно, размер пор мембраны B_4C в среднем меньше, чем разрешение микротомографа, поэтому на изображении (рис. 4.) почти вся структура выгля-

дит как равномерное серое пятно с редкими включениями пор достаточно большого размера. Пороговая бинаризация Оцу и расчет на ее основе параметров мембраны B_4C дали заниженное значение пористости 12.2%. Для достоверного определения пористости был применен алгоритм [10], рассматривающий каждый воксель 3D-изображения как пористую структуру, в которой величина пористости пропорциональна интенсивности вокселя. Для расчета, на гистограмме, построенной по 3D-изображению объекта, выбирались пороговые значения th_void и th_solid таким образом, чтобы воксели с поглощением $M_i < th\_void$ достоверно соответствовали пустотам, а воксели с поглощением $M_i > th\_solid$ относились к материалу мембраны. В остальных вокселях с поглощением $th\_void < M_i < th\_solid$ величина пустоты в них рассчитывалась по выражению $Void_i = (th\_solid - M_i) / (th\_solid - th\_void)$. Расчет с помощью такого алгоритма дал значение пористости мембраны B_4C 42.7%, что согласуется с результатами предварительной оценки, описанными выше. В случае мембраны B_4C было возможно рассчитать только пористость, поскольку для вычисления размеров зёрен и размеров пор необходимо более высокое разрешение микротомографа.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части проведения томографических измерений, Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (№ 18-29-26019 мк, 18-29-26028 мк) в части томографической реконструкции, расчёта и интерпретации результатов.

1. Григорьев М.В., Дьячкова И.Г., Бузмаков А.В. и др. // Поверхность. 2020. № 12. С. 54
2. Sukop M.C., Huang H., Lin C.L. et al. // Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. 2008. V. 77(2). P. 1.
3. Ingacheva A.S., Chukalina M.V. // Mathematical Problems in Engineering. 2019. V. 2019. P. 1-12.
4. Уваров В.И., Алымов М.И., Лорян В.Э. и др. // Новые огнеупоры. 2019. № 8. С. 59.
5. Buzmakov, A.V., Asadchikov V.E., Zolotov D.A. et al. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 6. P. 1057.
6. Buzmakov, Asadchikov V.E., Zolotov D.A. A. V. et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2019. V. 83. № 2. P. 146.
7. Chukalina M., Ingacheva A., Buzmakov A. et al. // In Proceedings-31st European Conference on Modelling and Simulation. 2017. P. 270.
8. Kurita T., Otsu N., Abdelmalek N. // Pattern Recognition. 1992. V. 25(10). P. 1231
9. Hildebrand T., Rueggsegger P. // J Micros. 1997. V. 185. P. 67.
10. Smal P., Gouze P., Rodriguez O. Journal of Petroleum Science and Engineering., 2018, 166, 198-207.

Вглубь времен с синхротронной и нейтронной визуализацией

К.М. Подурец, Е.С. Коваленко

НИЦ «Курчатовский институт»
Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

В докладе дается обзор работ, выполненных в НИЦ «Курчатовский институт» за последние годы в области палеонтологии и археологии с применением методов синхротронной и нейтронной визуализации.

Работы выполнялись на установках Курчатовского источника синхротронного излучения и исследовательского реактора ИР-8. Основными узлами установок являются системы подготовки пучка, узлы образца и детекторы на основе сцинтилляционных экранов и ПЗС-камер. Возможно получение двумерных картин пропускания (радиография) и трехмерных картин распределения линейного коэффициента ослабления (томография).

Основной целью исследований является получение информации о скрытых деталях строения объекта без его разрушения. Информация о палеонтологических объектах используется для определения таксономической принадлежности ископаемого животного, его эволюции и взаимодействия с окружающей средой. Для археологических объектов информация используется для определения происхождения объекта, технологии его изготовления, и в итоге для получения информации о жизни людей ранних исторических периодов.

Важной особенностью объектов исторического наследия является их многокомпонентность, вследствие чего возможны различные комбинации веществ, контрастных и неконтрастных между собой на изображениях. Поэтому важной является возможность применения разных по природе взаимодействия с веществом типов излучения - синхротронного и тепловых нейтронов. Также взаимодополняющий характер синхротронного излучения и нейтронов связан с их разной проникающей способностью и различием в пространственном разрешении, достигаемом в соответствующих установках. Для прогнозирования результатов рентгеновского и нейтронного томографического исследования палеонтологических объектов были построены шкалы контрастности минералов и горных пород [1].

Наиболее значимыми результатами в области исследования палеонтологических объектов можно назвать следующие.

Изучено видовые особенности брахиопод рода *Kaninospirifer* из пермских отложений п-ова Канин и Южной Монголии (Рис. 1). Поскольку голотип вида *Spirifer kaninensis* разрушен и утерян, выделен неотип, внутреннее строение которого полностью изучено и рекомендовано в качестве кибертипа [2].

Установлена полная зубная формула *Viatkogorgon ivakhnenkoi* по голотипу, имеющему низкую сохранность. В работе использован принцип иерархической томографии, в которой съемка выполняется в несколько этапов - проводится обзорное исследование, выделяются области интереса, а

затем проводится их съемка с наилучшим качеством.



Рис. 1. Трехмерная модель брахиоподы *Kaninospirifer*. Виден спиралевидный ручной аппарат.

Исследованы такие объекты, как образцы внутреннего уха ископаемых китообразных и образцы китового уса, челюсть болозавра, полный череп пситтакозавра, полный скелет цокора и другие объекты.

Среди археологических объектов наиболее интересными представляются результаты исследования артефактов из погребального кургана Черная могила (Чернигов, XI в.). В объектах низкой сохранности, определяемой как воздействием погребального костра, так и длительным нахождением в земле, обнаружены элементы декора, позволившего связать артефакты с различными культурами. На изделии, предположительно являвшимся символом власти, обнаружен орнамент, характерный для искусства викингов [3], орнамент на наконечнике стрелы (Рис. 2) может быть связан с зарождением собственного древнерусского декоративного искусства.

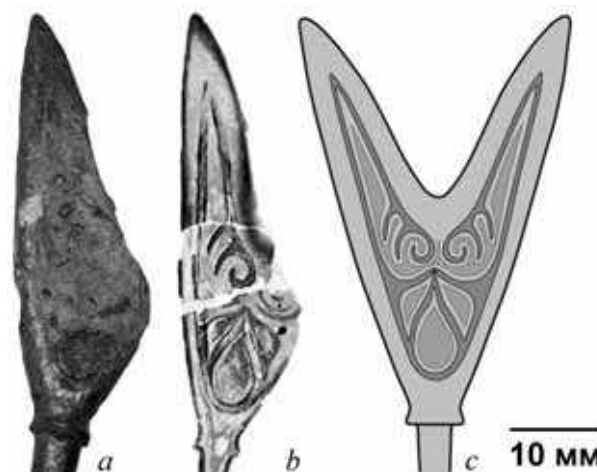


Рис. 2. Фрагмент наконечника стрелы (а), ее томографический срез (b) и реконструкция ее первоначального вида.

Исследованы технологии создания эмалевой подвески [4] и нанесения черни на бронзовые изделия, изучены вложения в кресты-энколпионы.

Предложен метод обнаружения сохранного металла в объектах, подверженных сильной коррозии, по дифракционным эффектам, наблюдаемым при томографической съемке в монохроматическом пучке тепловых нейтронов.

1. *A.A. Kaloyan, E.S. Kovalenko, A.B. Pakhnevich, K.M. Podurets*, Геология и геофизика, 2017, 58, № 11, 1805—1811.

2. *A.V. Pakhnevich, E.S. Kovalenko, A.A. Kaloyan K.M. Podurets*, Paleontological Journal, 2019, 53, No. 7, 715–728.

3. *V.V. Murasheva et al*, Journal of Archaeological Science: Reports 37 (2021) 102946.

4. *E.S. Kovalenko et al*, Crystallography Reports 2020, 65, 1073–1080

Высокоразрешающий зеркальный рентгеновский микроскоп на длину волны 13.88 нм.

Д.Г. Реунов¹, И.В. Малышев¹, Н.Н. Салащенко¹, М.Н. Торопов¹, Н.И. Чхало¹
Институт физики микроструктур РАН, ул. Академическая, д. 7, Нижний Новгород, 607680.

Введение.

Мягкая рентгеновская микроскопия в водном окне ($\lambda \approx 2,3\text{--}4,3$ нм) - мощный метод получения биологических изображений с высоким разрешением. Сильный естественный контраст между углеродными структурами и водой позволяет визуализировать неокрашенные образцы, обеспечивая при этом достаточное пропускание ~ 10 мкм через органические вещества [1]. Кроме того, весь потенциал этого метода можно использовать, выполняя томографию, получая таким образом полное трехмерное изображение объекта. Обычная микроскопия целых клеток и тканей с помощью микроскопии в окне прозрачности воды в настоящее время выполняется на синхротронах и в лабораториях. Преимущества лабораторного микроскопа по сравнению с приборами на синхротронах является более легкая интеграция с дополнительными методами в лаборатории, а также расширенный доступ. На сегодняшний день трехмерное разрешение на синхротронах достигает 30-40 нм [2], а на лабораторных порядка 100 нм [3]. Все эти микроскопы в качестве объектива используют зонные пластины Френеля, которые дают большую глубину фокуса, что сильно ограничивает пространственное разрешение. Эту проблему можно решить используя многослойные рентгеновские зеркала нормального падения, для которых характерны высокая эффективность и малая глубина фокуса.

В ИФМ РАН был разработан и изготовлен высокоразрешающий зеркальный рентгеновский микроскоп с расчетным объемным разрешением порядка 8 нм [4].

В данной работе сообщается о результатах, полученных на первом этапе разработке микроскопа на длине волны 13.8 нм, для отработки метода получения изображения по z томографии. Приводятся экспериментальные измерения aberrаций оптической схемы и вибраций, которые влияют на разрешение микроскопа.

Влияние aberrаций рентгеновского объектива.

Измерения aberrаций изображающей оптики (объектив Шварцшильда) и оптики цифрового детектора производятся с помощью интерферометра с дифракционной волной сравнения [5]. Собранный схема приведена на рис.1.

В плоскость изображения помещается волоконный источник сферической волны. Свет от него собирается объективом в точку в центре плоскости цифрового детектора, где устанавливается второй источник, когерентный первому. Далее, при помощи линзы, формируется интерферограмма на ПЗС камере. В дальнейшем полученное изображение обра-

батывается и восстанавливаются aberrации волнового фронта.

После настройки и аттестации объектива, устанавливается цифровой детектор на место второго источника, а второй источник помещается выше него. Далее происходит настройка и аттестация цифрового детектора.

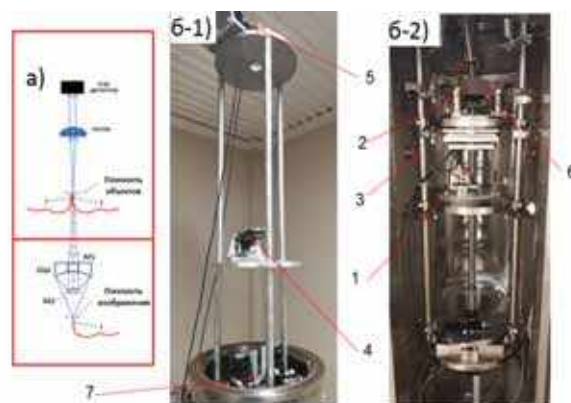


Рис. 1. Схема измерений aberrаций объектива Шварцшильда на ИДВС: 1 – зауженный волоконный источник сферической волны (ИСВ №1); 2,3 – сколы оптоволокон (ИСВ №2 и №3); б-1,2) Фотография измерений aberrаций объектива в интерферометре: 1 – ИСВ №1, 2 – асферическое зеркало М1 объектива, 3 – колонны интерферометра на пружинном подвесе, 4 – линза в держателе, 5 – ПЗС камера, 6 – пружинный подвес, 7 – сколы оптоволокон (ИСВ №2 и №3).

По результатам интерферометрических исследований aberrаций объектива и цифрового детектора, получена функция рассеяния точки, которая позволяет при обработке экспериментальных данных получить суб-дифракционное пространственное разрешение.

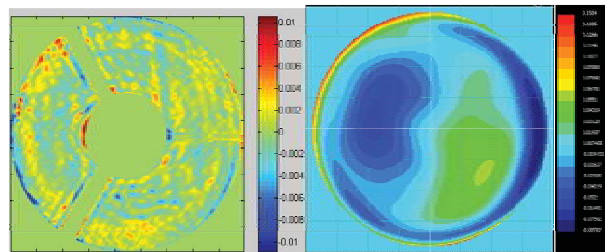


Рис. 2. Финальные aberrации ОШх46 после коррекции и монтажа в микроскоп (слева) и aberrации цифрового детектора (справа).

Результатом коррекции формы зеркал и настройки стали aberrации объектива Шварцшильда на уровне 3 нм (рис.2) и смоделированная по ним функция рассеяния точки, которая близка к дифракционно ограниченной и позволит согласно расчету получить разрешение в 25 нм с контрастом в 30% и

с контрастом 95% после деконволюционной реконструкции двумерного объекта (рис.3).

Аберрации цифрового детектора составляют 35 нм = $\lambda/16.5$ и они не влияют на пятно фокусировки.

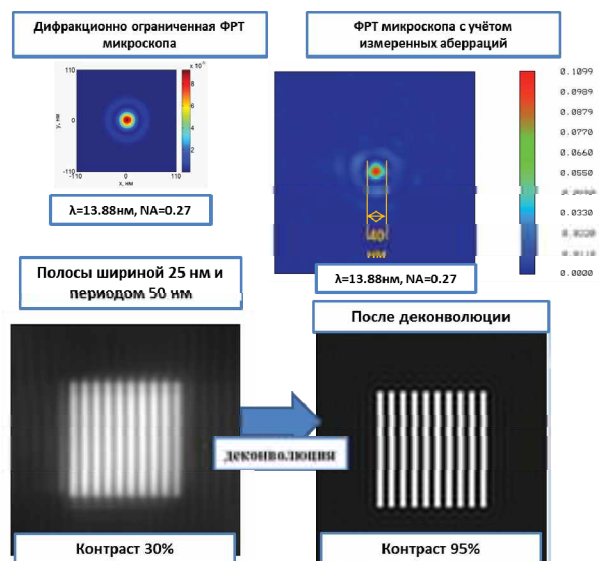


Рис. 3. Влияние аберраций рентгеновского объектива на его пятно фокусировки и разрешение.

Виброзащита.

Особое внимание уделялось системе виброзащиты микроскопа от работы вакуумной системы, лазера и внешних факторов.

Система виброзащиты выглядит следующим образом. Вся рентгенооптическая схема установлена на этажерку, которая подвешена на пружинах и крепится основному объему камеры. Основная камера стоит на оптическом столе, где установлены резиновые пневмо подушки между столом и ножками, а так же резиновые проставки между ножками стола и полом. Турбомолекулярный насос крепится к рабочему объему через мягкий сильфон что бы сделать мягкую развязку между откачной системой и рабочим объемом.

Для оценки влияния вибраций на качество изображений производится измерения смещения пятна фокусировки на цифровом детекторе. Латеральное смещение позволяет оценить вибрации в плоскости ХУ, а изменения площади пятна, позволяет измерить вибрации вдоль оптической оси.

Разработанная система подавления вибраций позволила получить смещение изображения в среднем 1 пиксель в рабочее время и доли пикселя в нерабочее, поэтому размытие из-за вибраций на уровне 1 – 5 нм, что не влияет на разрешение.

Результат на видимом свете.

Вся оптическая схема проверялась при помощи установки источника видимого (белого) света вместо лазерно-плазменного источника.

Было получено первое изображение рис.4 тест образца конваллярии (срез стебля ландыша толщиной 6-8 мкм).

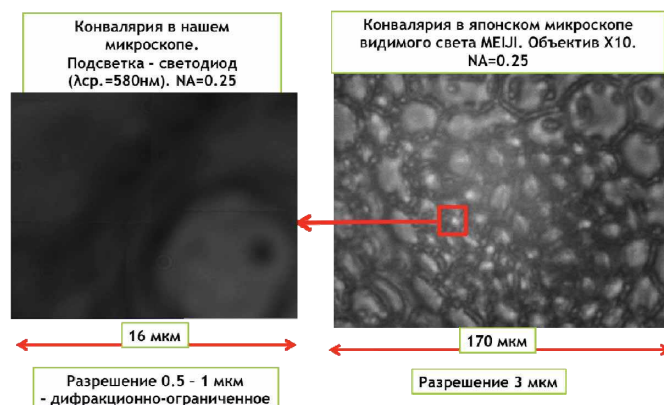


Рис. 4. Изображение конваллярии на видимом свете в рентгеновском микроскопе (слева) и микроскопе MEIJI (справа).

Для сравнения тест образец был снят на японском микроскопе видимого света MEIJI на объективе с равной числовой апертурой.

Поле зрения нашего микроскопа на максимальном увеличении составляет 1100 крат, поле зрения 8х6 микрометров. Поэтому было сделано несколько кадров и сшито в одно изображение.

Можно видеть, что на японском микроскопе разрешение составляет порядка 3 мкм, в то время, на нашем оно примерно 0.5-1 мкм. Это разрешение считается дифракционно ограниченным по критерию Маршала.

Закключение.

Разработан, настроен и аттестован ЭУФ-микроскоп на 13.88 нм. Точность оптики обеспечивает аберрации, которые позволят получить разрешение 25 нм.

Виброзащитная система микроскопа успешно подавляет внешние вибрации и от вакуумных насосов и лазера. В дневное время вибрации размывают изображение на 1 пиксель = 6 нм, и $\ll$ 1 пикселя в нерабочее время.

Получены первые изображения на видимом свете с латеральным разрешением 0.5-1мкм, что соответствует дифракционному пределу. В докладе будут продемонстрированы изображения на ЭУФ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-30029) с использованием оборудования ЦКП “Физика и технологии микро- и наноструктур” при ИФМ РАН.

Литература.

1. J. Kirz, et al. *Q. Rev. Biophys.* 28, 33-130 (1995).
2. G. Schneider, P. Guttman, S. Rehbein, S. Werner, R. Follath. *J. Struct. Biol.* 177(2), 212–223 (2012).
3. Mikael Kordel, Aurelie Dehlinger, Christian Seim, Ulrich Vogt, Emelie Fogelqvist, Jonas A. Sellberg, Holger Stiel, Hans M. Hertz. *Optica*. Vol. 7, No. 6 / June 2020 / Optica.
4. И. В. Малышев, А. Е. Пестов, В. Н. Полковников, Н. Н. Салащенко, М. Н. Торопов, Н. И. Чхало. *Поверхность*. 1, 3 (2019).
5. Ахсаханян А.А., Гаврилин Д.А., Малышев И.В., Салащенко Н.Н., Торопов М.Н., Уласевич Б.А., Цыбин Н.Н., Чхало Н.И.. *ЖТФ*, 2019, 11, 1789.

Настольный источник мягкого рентгеновского излучения на основе плазмы капиллярного разряда

А.А. Самохвалов^{1,2}, Сергушичев К.А.¹, Елисеев С.И.^{1,3}, Смирнов А.А.¹, Бронзов Т.П.¹,

Гетман Д.В.¹, Большаков Е.П.¹, Бурцев В.А.¹

¹ ООО «Лаборатория им. Бурцева В.А.», наб. р. Карповки, 5, лит.К, Санкт-Петербург, 197022

² Университет ИТМО, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101

³ Санкт-Петербургский Государственный Университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034

Разработки по созданию промышленных источников мягкого рентгеновского излучения (МРИ) были начаты с 2000-х годов и диктовались задачами проекционной литографии на длине волны 13,5 нм. Наиболее эффективным источником МРИ является горячая плазма, которая может создаваться двумя способами: методом лазерной абляции твердых/жидкокапельных мишеней или электрическим пробоем газа (z-пинч) низкого давления. Наибольшая мощность выхода МРИ достигнута при лазерной абляции капли олова, данный метод используется в промышленном литографе фирмы ASML, предназначенном для производства современной микроэлектроники. Однако применение такого источника для ряда научных и инженерных задач таких как инспекция масок, тестирование фоторезистов, метрология оптики МРИ, микроскопии биообъектов и др. не представляется возможным, что связано с высокой стоимостью самого лазерного источника, сложностью системы удаления продуктов абляции и интенсивным и неизбежным загрязнением оптических элементов продуктами абляции. С этой точки зрения газоразрядные источники МРИ являются доступной альтернативой для решения перечисленных выше задач. В настоящей работе представлена конструкция и устройство компактного источника МРИ на основе плазмы капиллярного разряда, проанализированы условия его эффективной работы.

За основу конструкции был взят источник [1], но принципиальными отличиями настоящего источника МРИ являются: замена жидкого диэлектрика на твердотельный, увеличение энергии, вводимой в плазму до 5 Дж, использование высоковольтного генератора с длительностью импульса ~200 нс.

Разрядная область представляет собой керамический капилляр из высокоплотной керамики Al_2O_3 длиной 20 мм и внутренним отверстием с диаметром 1,5 мм, катод и анод выполнены из медных дисков, диаметр отверстия в катоде составляет 0,8 мм. Таким образом, капилляр выполняет роль дифференциальной откачки и разделяет объемы с различным давлением газа. На входе капилляра давление составляет не более 1,5 Торр, на выходе 10^{-3} Торр, что обеспечивает градиент давления газа в капилляре и условия эффективного выхода МРИ из плазмы. Наиболее существенным усовершенствованием источника является использование наносекундных импульсов для инициирования плазмы вместо длинных микросекундных, как это было до сих пор в аналогичных газоразрядных источниках МРИ [1,2]. Это является принципиальным моментом при пробое газа низкого давления, т.к. позволяет повысить

энерговклад в плазму z-пинча и сократить абляцию стенки керамического капилляра, тем самым повышается ресурс источника. Отметим, что керамический капилляр является расходным компонентом, замену которого можно сравнить с заменой лампочки в световом микроскопе. На рис.1 представлены типичные осциллограммы работы источника МРИ при использовании в качестве рабочего газа аргона.

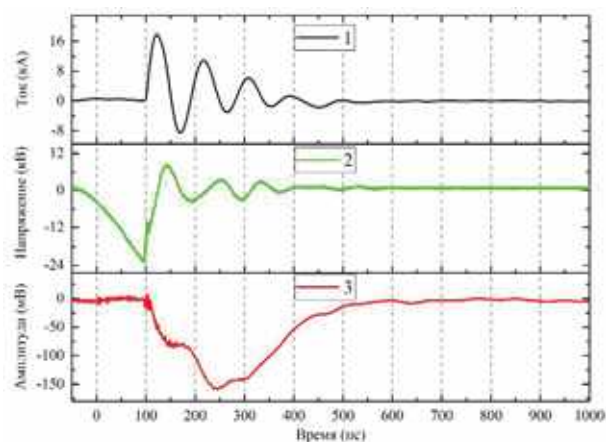


Рис. 1. Осциллограммы работы источника МРИ, рабочий газ – аргон, давление на входе в капилляр 1 Торр, импульсы тока (1), напряжения (2), импульс МРИ, полученный с рентгеновского фотодиода через Al и Ti фильтры (3).

В зависимости от рабочего газа (азот, аргон, углекислота) и рентгеновских фильтров источник может перестраиваться по длинам волн в диапазоне от 2 до 20 нм и получать квазимонохроматическое излучение в «водяном» окне: на длинах волн 2,88 нм и 4 нм, а также в области «углеродного» окна на длине волны 4,87 нм. Излучение источника обладает малой угловой расходимостью ~3-4 мрад при энергии в рентгеновском импульсе более 100 мкДж. Частота следования рентгеновских импульсов представленного источника может достигать 1 кГц в частотно-пачечном режиме. Настоящий источник может быть использован в различных задачах ЭУФ-литографии, для задач наноскопии биообъектов в окне прозрачности воды, метрологии рентгеновской оптики и др.

1. E.S. Wyndham, M. Favre, M. P. Valdivia, J. C. Valenzuela, H. Chuaqui, H. Bhuyan. Rev. Sci. Instrum., 2010, 81, 093502-8.
2. S. Brose, S. Danylyuk, L. Bahrenberg, R. Lebert, P. Loosen, L. Juschkin. Proc. SPIE, 2019, 10957, 1-10.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-10110).

Совмещение изображений в задаче формирования мультиспектрального изображения из полутоновых, собранных в различных экспериментальных условиях

М.В. Чукалина^{1,2}, А.В. Бузмаков^{1,2}, А.С. Ингачева^{1,3}

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский просп., 59

²Смарт Энджинс Сервис, 117312, Москва,

³Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, Москва, Б. Каретный п., 19

В восьмидесятые годы прошлого столетия [1] в связи с развитием физических методов, которые позволяли визуализировать структуры, невидимые глазом, всерьез заговорили о том, что несколько цифровых изображений объекта, полученных разными методами, позволят извлекать большую информацию об объекте, чем в случае наличия только одного изображения. Сначала сравнение нескольких изображений проводилось визуально. В начале 2000-х появляются технологические конвейеры алгоритмов, на вход которым подаются изображения объекта, полученные разными измерительными методами, с разным пространственным разрешением, разным уровнем шума и из разных динамических диапазонов. Выходом конвейера является одно изображение с заданными свойствами, например, сохранившее все присутствующие в объекте границы [2]. Сегодня конвейеры, решающие задачи коррекции геометрических искажений, выравнивания масштабов, совмещения, визуализации в основном существуют в научных лабораториях и являются полуавтоматическими. Но их переход в индустрию – дело недалекого будущего.

Одним из мест, ожидающих появления такого конвейера, является изучение морфологии катализаторов. Структура пористых поверхностей должна быть таковой, чтобы обеспечить и транспорт реагентов и продуктов реакции, и осаждение металлов во время синтеза катализатора. Целый набор методов, включая методы рентгеновской флуоресценции, дифракционной и абсорбционной микроскопии и томографии на микро - и наномасштабах [3], уже применяется для контроля влияния условий синтеза на 3D-морфологию и наблюдения за динамикой изменения морфологической структуры (как на стадии производства нового устройства, так и на стадии его эксплуатации). Решение задачи автоматического сопоставления результатов разных измерений (разными методами, проведенных в разное время) с целью извлечь информацию о жизненном цикле морфологической структуры сегодня актуально.

Такой алгоритмический конвейер необходим и для решения задачи спектральной рентгеновской томографии. В спектральной томографии каждая угловая проекция представляет собой многоканальное изображение [4]. Пусть регистрирующий прибор не имеет одновременно пространственного и энергетического разрешения [5,6]. Тогда для формирования изображений в разных каналах в тракт прибора устанавливаются дополнительные оптические элементы. Изображения в разных каналах не только смещены друг относительно друга, но и ис-

кажены в силу влияния формирующей изображение оптической системы (рис. 1) [7].

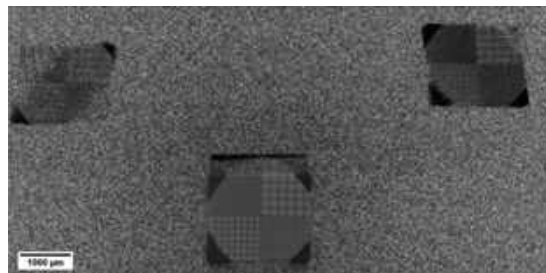


Рис.1 Рентгеновские изображения металлической сетки, сформированные системой с установленным оптическим элементом между объектом и регистратором.

Чтобы использовать зарегистрированные изображения в качестве одной многоканальной томографической проекции каждое изображение необходимо локализовать и скорректировать его геометрические искажения относительно изображения “на просвет” (изображение в нижней части рис.1). Обратим внимание, что при смене условий измерения параметры преобразований, корректирующих искажения, будут меняться.

Но даже если оптические каналы томографов не содержит дополнительных элементов, вносящих искажения, аналогичный конвейер необходим, если предстоит работа с томографическими изображениями одного объекта, снятого на разных томографах. На рисунке 2 представлены участки восстановленных томографических сечений одного и того же объекта. Объект снимался на двух установках в разных режимах. Без совмещения изображений трудно провести даже их визуальный сравнительный анализ, не говоря уже об их попиксельном сравнении. Последнее требуется, например, для анализа артефактов реконструкции или для решения задачи мониторинговой реконструкции [8].

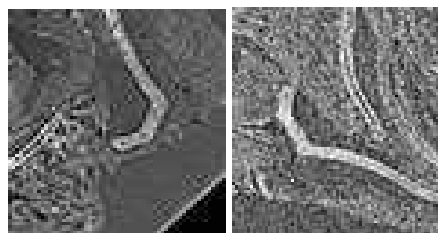


Рис.2 Два участка томографических сечений одного и того же объекта, снятого на разных томографах.

В работе рассмотрена задача сопоставления нескольких изображений. Проанализированы резуль-

таты применения двух принципиально разных подходов локального (рис.3) и интегрального (рис.4). На рис. 3 представлены изображения фрагмента солнечного элемента на основе мультикристаллического кремния, толщина пластины 200 мкм [9]. Темные линии – места повышенной рекомбинации носителей заряда. Измерения проведены в режиме наведенного тока. Рис. 3а – измерения EBIC (Electron Beam Induced Current). Исследования проведены на микроскопе JSM 840, в режиме комнатной температуры, 35 кэВ, ~10–10 А (глубина проникновения ~ 10 мкм).

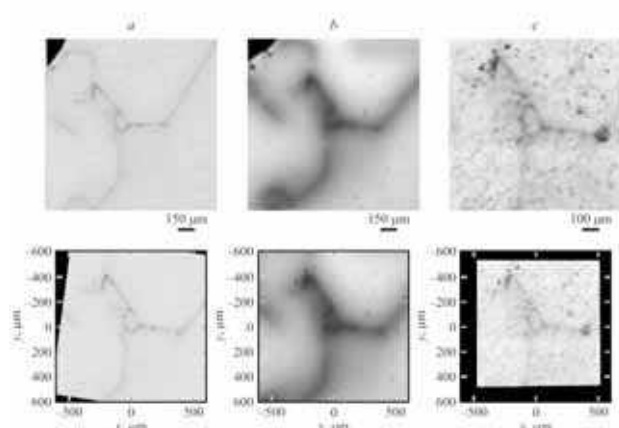


Рис. 3 Результат применения проективного преобразования. Верхний ряд – измеренные изображения, нижний ряд – результат совмещения.

Рис. 3b,c – измерения LBIC (Laser Beam Induced Current). Использована установка на основе оптического микроскопа, проводниковые лазеры с длиной волны 980 нм (глубина проникновения ~150 мкм и 635 нм (глубина проникновения ~ 4 мкм). Проективное преобразование было использовано для совмещения.

Задача, проиллюстрированная на рисунке 4 формулируется следующим образом. По предъявленному сечению объекта (из одного восстановленного набора) найти самое похожее сечение из второго набора. Второй эксперимент был проведен на другом томографе. На рисунке 4 представлены фрагменты восстановленных томографических сечений и соответствующие им результаты применения некоторого алгоритма хеш-кодирования [10]. Красным цветом выделены отличающиеся области изображений (результатов хеш-кодирования), отличающиеся от предъявленного.

В дополнение к визуальной (субъективной) оценке точности сопоставления изображений рассматривается задача использования интегральных метрик (объективной оценки). В частности, проанализированы ненормированная и нормированная среднеквадратическая ошибка (последняя устойчива, если изображения в разных динамических диа-

позонах яркостей) и мера структурного подобия SSIM.

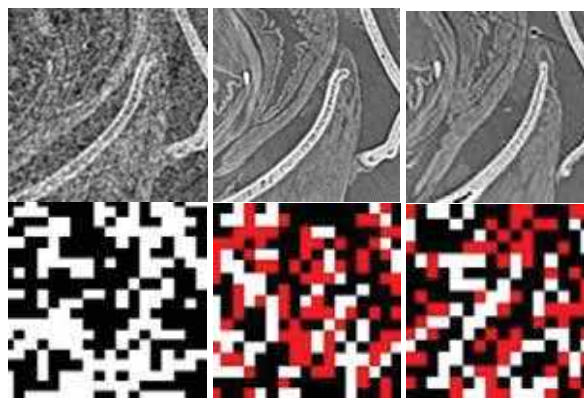


Рис.4 Фрагменты томографических сечений и результат применения алгоритма хеш-кодирования.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части проведения томографических измерений и Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (гранты 18-29-26022, 18-29-26037) в части томографической реконструкции и интерпретации результатов.

- [1] Wayne E. King. Journal of Metals, October 1986, 25-30. Poster presented by A.R. Pelton p.29.
- [2] M. Chukalina, D. Nikolaev, A. Somogyi, G. Schaefer. Book of Proceedings. 22th European Conference on Modeling and Simulation, Nikosia, Cyprus, 2008, 234-236.
- [3] S. Bugani, Wout De Nolf, G. Fornasari, K. Janssens, L. Morselli, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari. Adv. Funct. Mater., 2010, 20, 4117–4126.
- [4] D. Zolotov, A. Buzmakov, M. Grigoriev, I. Schelokov. J. Appl. Crystallogr., 2020, 53, 781–788.
- [5] C. K. Egan, S. D. M. Jacques, P. J. Withers, R. J. Cernik, S. D. M. Jacques, A. M. Beale, M. D. Wilson, M. C. Veale, P. Seller. Sci Rep., 2015, 5, 15979.
- [6] D. Kazantsev, J.S. Jørgensen, M.S. Andersen, W.R.B. Lionheart, P.D. Lee and P.J. Withers. Inverse Problems, 2018, 34, 064001.
- [7] N.T. Vo, R. C. Atwood, M. Drakopoulos. Optical Express, 2015, 23(25), 32859.
- [8] A. Buzmakov, M. Chukalina, I. Dyachkova, A. Ingacheva, D. Nikolaev, D. Zolotov and I. Schelokov. Sensors, 2020, 20, 23.
- [9] Я.Л. Шабельникова, Е.Б. Якимов, Д.П. Николаев, М.В. Чукалина. Физика и техника полупроводников, 2015, 49(6), 758-762.
- [10] Д. Кнут. Искусство программирования. Том 3. Сортировка и поиск = The Art of Computer Programming, vol.3. Sorting and Searching. 2-е издание. М.: «Вильямс», 2007, 824

Секция 10.

Новые методы исследования микро-
и наноструктур с использованием
синхротронных и лабораторных
источников рентгеновского излучения

Лабораторный комплекс для тестирования рентгеновской оптики и адаптации синхротронных методов исследования.

А.А. Баранников¹, С.Н. Шевырталов¹, Д.А. Зверев¹, А.С. Нарикович¹, А.В. Сеницын¹, И.Б. Панормов¹, И.И. Снигирева², А.А. Снигирев¹.

¹ Балтийский Федеральный Университет имени Иммануила Канта, ул. Гайдара 6, 236001 Калининград, Россия

² Европейский Центр Синхротронного Излучения, 71 avenue des Martyrs, 38043 Гренобль, Франция.

Введение.

Синхротронное излучение на протяжении многих лет позволяет решать важнейшие задачи в биологии, химии, медицине, материаловедении и других областях науки. Для его генерации по всему миру построено несколько десятков синхротронов, на каждом из которых одновременно работают сотни ученых из разных научных направлений. В процессе развития данных установок непрерывно увеличивается их яркость, а также когерентность излучения [1]. На данный момент дифракционно-ограниченные синхротронные источники 4-го поколения обладают наибольшими значениями данных параметров.

Для управления параметрами излучения в зависимости от требований к эксперименту используется рентгеновская оптика, которая стала неотъемлемой частью любой синхротронной станции. Она применяется для изменения размера и формы пучка [2,3], его разделения [4], монохроматизации излучения [5,6], формирования и передачи изображения [7,8], а также создания сложного волнового фронта [9,10]. Дополнительным требованием к оптике помимо управления параметрами излучения является сохранение его качества [11]. Данные требования возникли еще при повсеместном использовании предыдущего (3-го) поколения синхротронов более 20 лет назад. Это означает что излучение, генерируемое источниками нового 4-го поколения, обладающее большей когерентностью и плотностью потока фотонов, будет более чувствительным к структурным особенностям используемой оптики и качеству ее изготовления. В связи с этим, вышеописанные требования к оптике будут гораздо выше и только их исполнение позволит раскрыть весь потенциал новых источников синхротронного излучения.

Разработка рентгеновской оптики тесно связана с большим объемом экспериментальных тестов, которые позволяют корректировать технологию изготовления для достижения желаемого результата. Однако высокая загруженность синхротронных источников не позволяет регулярно производить их тестирование. В связи с этим возникает необходимость искать альтернативные решения используя лабораторное оборудование. Частично решить данную проблему позволяет Уникальная Научная Установка (УНУ) «SynchrotronLike», созданная в Балтийском Федеральном Университете имени Иммануила Канта. Он дает возможность взять на себя ряд задач, связанных с первичным тестированием рентгеновской оптики и проведением экспериментов, не требующих высокого пространственного, временного и энергетического разрешения.

Описание установки.

Установка представляет собой набор современного научного оборудования (Рис. 1). Его можно разделить на четыре основных блока. Первым и самым главным является микрофокусный рентгеновский источник MetalJet D2+ 70kV от компании Excillum [12]. Отличительной особенностью данного источника является использование жидкого GaIn сплава в качестве анода. Благодаря регенеративным свойствам жидкой формы и высокой скорости перемещения анод способен выдерживать высокие термические нагрузки порядка 800 кВт/мм² в режиме работы 24/7 без какого-либо ухудшения качества пучка. Минимальный размер источника рентгеновского излучения составляет 5 мкм, а максимальная мощность электронной пушки равна 250 Вт. Яркость источника находится на уровне 10¹⁰-10¹¹ фотонов/сек/мм²/мрад²/(0.1%Δλ/λ), что соизмеримо с яркостью поворотного магнита синхротрона и на порядок выше чем у стандартных рентгеновских трубок с твердым анодом. Ввиду того, что соотношение галлия и индия в сплаве составляет 95% и 5% соответственно, то основной энергией излучения является GaKα₁ линия равная 9.251 кэВ с относительной спектральной шириной Δλ/λ ~ 10⁻³.



Рис.1. Фотография комплекса «SynchrotronLike». С левой стороны от рентгеновского источника MetalJet находится испытательный стенд для тестирования микрооптики, а с правой система диагностики монокристаллов.

Для регистрации данных во время эксперимента используется детекторный блок, состоящий из нескольких устройств: трех рентгеновских камер и энергодисперсионного детектора Amptek X-123SDD. Камера Amsterdam Scientific Timepix STPX-65k обладает размером пикселя 55 мкм и областью видимости 14 x 14 мм². Благодаря высокой чувствительности она используется в экспериментах с низким уровнем интенсивности или требующих высокого временного разрешения. При необходимости увеличить пространственное разрешение используется камера Photonic Science 2k x 2k X-ray SCMOS с размером

пикселя 6.5 мкм и областью видимости 13x13 мм². Она позволяет проводить эксперименты по фазово-контрастной микроскопии микро- и макрообъектов со средним временем экспозиции, равным 300 мсек. Наилучшим пространственным разрешением обладает Rigaku XSight Micron LC CCD камера. Она оснащена двумя объективами с увеличением x2.5 и x10. Первый объектив обеспечивает размер пикселя 2.2 мкм с областью видимости 6.5x5.4 мм², а при использовании второго объектива данные параметры уменьшаются до 0.55 мкм и 1.8x1.3 мм² соответственно. Среднее время экспозиции у данной камеры уже значительно больше, чем у двух предыдущих и находится на уровне нескольких десятков минут. В результате набор устройств в составе детекторного блока позволяет охватить диапазон пространственного разрешения от 150 мкм до 1.5 мкм. Это позволяет плавно регулировать качество регистрируемых изображений в зависимости от требований к эксперименту просто изменяя детектирующее устройство.

С левой стороны от источника находится Скамья для Тестирования Микрооптики (СТМ). Она была собрана по образцу и подобию синхротронной станции ID06 ESRF и отличается такой же гибкостью настройки оптической схемы [13]. СТМ представляет собой 4 моторизованные башни, на каждую из которых размещается оптика, образцы и детекторы. Каждая башня состоит из моторизованных подвижек от таких компаний как Standa и Сервотехника. Их можно соединять друг с другом в различные комбинации, что позволяет задавать необходимый набор степеней свободы для каждого элемента оптической схемы. Точность перемещения подвижек составляет 1 мкм, а вращения 0.002°. Все башни установлены на гранитной плите длиной 3 м, обеспечивающей защиту от внешних вибраций.

Второй системой позиционирования оптических элементов является Система Диагностики Монокристаллов (СДМ). Она расположена по правую сторону от источника MetalJet и состоит из гониометра Crystal Logic и трех подвижек Standa для позиционирования образцов. Гониометр обеспечивает точность вращения образца и камеры на уровне 0.0001°, а подвижки микронную точность перемещения образца в пространстве. СДМ, СТМ и источник MetalJet установлены на единой сварной конструкции, которая обеспечивает стабильность позиционирования всех систем друг относительно друга.

Тестирование рентгеновской оптики.

Оборудование, находящееся в составе УНУ, позволяет тестировать рентгеновскую оптику и устройства на её основе. Подавляющим большинством тестируемых на УНУ рентгенооптических элементов являются преломляющие рентгеновские линзы. На базе СТМ проверяются их фокусирующие свойства путем определения фокусного расстояния $F=R_c/2N\delta$, где R_c – радиус кривизны вершины профиля параболоида вращения двояковогнутой линзы, δ – декремент показателя преломления материала линз для определенной энергии излучения, а N – количество линз, установленных линейным массивом в пучок. Для этого линзы размещаются таким образом, чтобы

расстояния от источника до линз L_1 и от линз до камеры L_2 удовлетворяли формуле тонкой линзы $1/F=1/L_1+1/L_2$. Размер фокального пятна при этом определяется либо напрямую с помощью камеры, либо с помощью метода ножевого сканирования.

На базе УНУ «SynchrotronLike» были успешно протестированы преломляющие линзы из полимера [14], алмаза [15,16] и эпоксидной смолы [17,18], алмазные монохроматоры и делители пучка [19], а также ультракомпактный рентгеновский трансфокактор [20]. Часть полученных на нем результатов была использована для проведения дальнейших исследований на источниках синхротронного излучения с более высоким пространственным, временным и энергетическим разрешением [16,19–21].

Адаптация синхротронных методов.

Помимо тестирования оптики комплекс используется для адаптации синхротронных методов исследования. К ним относится рентгеновская рефлектоинтерферометрия [22] и рентгеновская микрорадианная дифракция. Микрорадианная дифракция активно используется на синхротронных источниках для исследования упорядоченных микроструктур и коллоидных кристаллов. Данный метод основан на оптическом Фурье-преобразовании, где в качестве преобразователя используется фокусирующая оптика будь то преломляющие рентгеновские линзы или зеркала [23].

Для реализации данного метода на СТМ были выбраны преломляющие рентгеновские линзы ввиду относительной простоты их использования. Оптическая схема должна быть собрана таким образом, чтобы сфокусировать излучение от источника на камеру согласно формуле тонкой линзы. Образец при этом располагается между набором линз (СПЛ) и его задней фокальной плоскостью. Регистрируемая на камеру дифракционная картина представляет собой набор максимумов, располагающихся друг от друга на расстоянии x , равном:

$$x = \frac{\lambda L}{d} \quad (1)$$

где λ – длина волны излучения, L – расстояние между образцом и камерой, d – период структуры.

Для проверки возможности реализации данного метода на СТМ в качестве образца использовалась кремниевая сетка с гексагональной симметрией и периодом d равным 4.2 мкм. Фокусировка излучения производилась с помощью 10 бериллиевых линз с радиусом кривизны параболоидов вращения $R_c = 50$ мкм и общим фокусным расстоянием $F = 63$ см. При этом расстояния L_1 и L_2 , удовлетворяющие формуле тонкой линзы, были равны 1.5 м и 1.08 м соответственно. При таких параметрах оптической схемы и линейном размере источника s , равном 12 x 12 мкм², угловой размер источника $\sigma = s/L_1$ равен 8 мкрад, что примерно в 3 раза меньше, чем угол дифракции $2\theta = \lambda/d = 32$ мкрад. Для фильтрации высокоэнергетической части спектра тормозного излучения использовалось кремниевое зеркало, установленное в угол полного внешнего отражения $\theta_{\text{mirror}} \approx 11^\circ$.

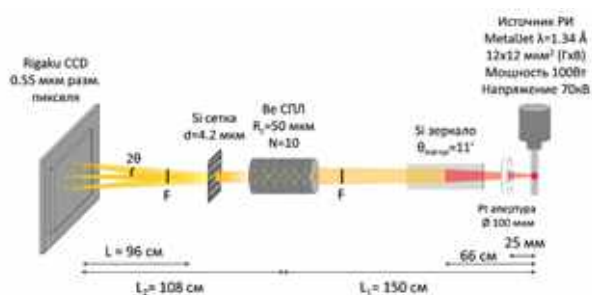


Рис.2. Оптическая схема эксперимента по микро-рентгеновской дифракции на базе УНУ «SynchrotronLike».

Юстировка схемы производилась с помощью камеры Photonic Science ввиду относительно небольшого времени экспозиции и большой области видимости. При более тонкой настройке использовалась камера Rigaku с объективом $\times 2.5$. Затем для записи Фурье-изображений образца данный объектив был заменен на другой с увеличением $\times 10$. В такой конфигурации камера Rigaku обладает размером пикселя 0.55 мкм и пространственным разрешением порядка 1.5 мкм.

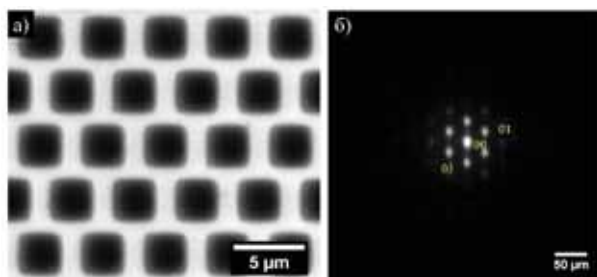


Рис.3. (а) Изображение кремниевой сетки в оптическом микроскопе (увеличение $\times 100$). (б) Фурье-изображение на камере Rigaku с объективом $\times 10$. Время экспозиции 18ч. Пространственное разрешение камеры 1.5 мкм.

На полученном изображении отчетливо видно несколько порядков дифракции. Расстояние между максимумами составляет 30 мкм, а их размер около 9 мкм (FWHM), что соответствует параметрам оптической схемы, углу дифракции 2θ и угловому размеру источника σ . Ввиду малой интенсивности излучения время экспозиции составило 18 часов.

Последние достижения в области разработки ярких микрофокусных рентгеновских трубок позволяют получить когерентное излучение в лабораторных условиях. Благодаря этому комплексы на основе таких источников могут использоваться на предварительном этапе проведения синхротронных исследований, не требующих высокого временного, энергетического и пространственного разрешения. Сюда входит тестирование рентгеновской оптики и отработка когерентных методов исследования перед

их непосредственным использованием на синхротронных источниках. Наглядным примером такого комплекса является УНУ «SynchrotronLike», созданный в БФУ им. И.Канта. С его помощью удалось значительно сократить время, затраченное на проведение исследований на источниках синхротронного излучения, а также улучшить их качество.

1. Huang Z. IPAC 2013: Proceedings of the 4th International Particle Accelerator Conference. 2013. P. 16–20.
2. Medvedskaya P. et al. Opt. Express. 2020. Vol. 28, № 4. P. 4773.
3. Zverev D. et al. Opt. Express. 2017. Vol. 25, № 23. P. 28469.
4. Osaka T. et al. Opt. Express. 2013. Vol. 21, № 3. P. 2823.
5. Stoupin S. et al. Rev. Sci. Instrum. 2012. Vol. 83, № 2.
6. Polikarpov M., Snigireva I., Snigirev A. J. Synchrotron Radiat., 2014. Vol. 21, № 3. P. 484–487.
7. Snigireva I., Vaughan G.B.M., Snigirev A. AIP Conference Proceedings, 2010. Vol. 1365. P. 188–191.
8. Falch K.V. et al. Ultramicroscopy. 2018. Vol. 184. P. 267–273.
9. Zverev D., Snigireva I., Snigirev A. Microsc. Microanal. 2018. Vol. 24, № S2. P. 300–301.
10. Zverev D. et al. Microsc. Microanal. 2018. Vol. 24, № S2. P. 164–165.
11. Snigirev A.A. Optics for High-Brightness Synchrotron Radiation Beamlines II. 1996. Vol. 2856. P. 26–33.
12. Hallstedt J. et al. 2018 29th Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, ASMC 2018. 2018. P. 151–154.
13. Snigirev A. et al. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, California, United States, 2007. Vol. 6705. P. 670511.
14. Petrov A.K. et al. Opt. Express. 2017. Vol. 25, № 13. P. 14173.
15. Kononenko T. V et al. Appl. Phys. A. 2016. Vol. 122, № 3. P. 152.
16. Polikarpov M. et al. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2016. Vol. 9964. P. 99640J.
17. Dudchik Y.I. et al. J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2016. Vol. 10, № 5. P. 1011–1015.
18. Serebrennikov D. et al. Advances in Laboratory-based X-Ray Sources, Optics, and Applications VI. 2017. Vol. 10387. P. 11.
19. Shevrytalov S. et al. J. Synchrotron Radiat. 2021. Vol. 28. P. 104–110.
20. Narikov A. et al. J. Synchrotron Radiat. 2019. Vol. 26, № 4. P. 1208–1212.
21. Barannikov A. et al. J. Synchrotron Radiat. 2019. Vol. 26, № 3. P. 714–719.
22. Voevodina M. et al. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2020. Vol. 11492. P. 92–97.
23. Petukhov A. V. et al. Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 2004. Vol. 69, № 3 1.

Пределы нанофокусировки синхротронного излучения с помощью составной преломляющей линзы

В.Г. Кош^{1,2}, М.С. Фоломешкин^{1,2}

¹ НИЦ "Курчатовский институт", пл. Курчатова, 1, 123182, Москва, РФ

² ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский проспект, 59, Москва, РФ

Составная преломляющая линза (СПЛ) является перспективным элементом оптики в экспериментах с использованием источников синхротронного излучения (СИ) третьего и четвертого поколений, а также рентгеновских лазеров на свободных электронах. Первый успешный эксперимент с использованием СПЛ для фокусировки СИ был выполнен в 1996 году на первом источнике СИ третьего поколения в Гренобле [1], и с тех пор число публикаций о разработке и использовании СПЛ непрерывно растет.

Детальная аналитическая теория фокусировки рентгеновского излучения с помощью длинной СПЛ, справедливая при условии, что СПЛ состоит из большого числа N тонких элементов, а реальная апертура A СПЛ более, чем в 2 раза, превышает эффективную апертуру, которая определяется поглощением, была развита в 2003 году [2, 3]. Для планарной СПЛ, фокусирующей СИ только в одной плоскости (x, z), малая толщина элементов СПЛ позволяет использовать приближение, в котором реальное двумерное распределение плотности материала заменяется одномерным распределением только по оси x .

В этом случае уравнение для огибающей волновой функции (ВФ) $B(x, z)$ записывается в виде

$$dB/dz = -iKD(x)B + (i/2K) d^2B/dx^2, \quad (1)$$

$$D(x) = \eta d/p + x^2/2z_c^2, \quad z_c = (pR/2\eta)^{1/2} \quad (2)$$

где $K = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны монохроматического излучения, $\eta = \delta - i\beta$, при этом величина $n = 1 - \eta$ представляет собой комплексный коэффициент преломления материала СПЛ, в котором параметр β учитывает поглощение. Геометрические параметры одного элемента СПЛ показаны на рисунке 1.

Аналитическое решение получено в случае, когда размер апертуры A не влияет на результат. При этом сначала решается задача с граничным условием в виде $B(x, 0) = \delta(x - x_1)$ при $z = 0$ (на переднем крае СПЛ), где $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака, и получается пропагатор СПЛ в виде

$$P_L(x, x_1) = (ir_L^2)^{-1/2} \exp(i\pi([x^2 + x_1^2]c_L - 2xx_1)/r_L^2) \quad (3)$$

$$r_L = (\lambda z_c s_L)^{1/2}, \quad c_L = \cos(L/z_c), \quad s_L = \sin(L/z_c) \quad (4)$$

где $L = Np$ – длина СПЛ.

Решение, то есть ВФ на конце СПЛ, для произвольного граничного условия в виде ВФ на переднем крае СПЛ получается как свертка $B(x, L) = P_L(x, x_1) * B(x_1, 0)$. Зная ВФ на конце СПЛ легко вычислить ее на произвольном расстоянии от СПЛ в виде свертки $B(x, L)$ и пропагатора Френеля (для пустого пространства). Последний получается из (3) в пределе $z_c = \infty$. Интересно, что если ВФ на

входе имеет вид функции Гаусса с комплексным параметром, то все интегралы можно вычислить аналитически. Наиболее простым является случай падения плоской волны, когда $B(x, 0) = 1$.

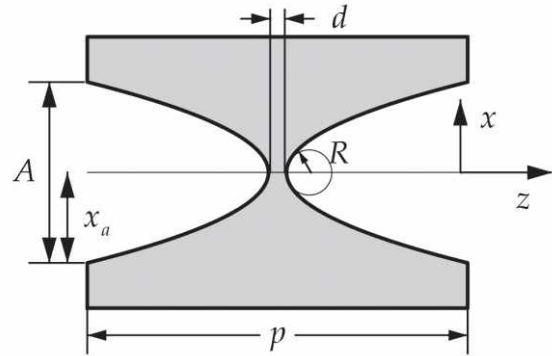


Рис. 1. Геометрические параметры одного элемента СПЛ.

Нас интересует вопрос о том какой предельный минимальный размер пучка СИ можно получить при использовании идеальной СПЛ. Как было показано в [2–4] в случае падающей плоской волны (то есть большого расстояния от источника до СПЛ) зависимость относительной интенсивности от координаты x описывается функцией Гаусса. При этом в расчетах достаточно использовать линейное по $\gamma = \beta/\delta \ll 1$ приближение при вычислении нужных параметров. Тогда параметры z_c, c_L, s_L заменяются на L_c, C_L, S_L , соответствующие первым при $\beta = 0$.

Было показано, что в общем случае фокусное расстояние, отсчитываемое от конца СПЛ, равно $r_f = F_L C_L$, где $F_L = L_c / S_L$. Полуширина пучка СИ w_f и максимальная относительная интенсивность I_m в фокусе равны

$$w_f = C_w (\gamma \lambda F_L \alpha_L)^{1/2}, \quad I_m = (\gamma \alpha_L)^{-1}, \quad (5)$$

$$C_w = (2 \ln 2 / \pi)^{1/2} = 0.664, \quad \alpha_L = (C_L + L / L_c S_L) / 2. \quad (6)$$

Очевидно, что предел короткой линзы соответствует неравенству $L \ll L_c$. В этом случае фокусное расстояние равно $r_f = L_c^2 / L = R / (2N\delta)$. Оно растет при уменьшении длины линзы L (числа элементов N).

В другом предельном случае СПЛ фокусирует на своем конце, то есть $r_f = 0$. Это происходит когда $L = L_m = (\pi/2)L_c$. Ясно, что именно в этом случае пучок будет иметь минимальный размер. Но зато СПЛ будет иметь максимальный размер, а стоимость изготовления СПЛ пропорциональна ее длине. По этой причине разумно рассматривать также случай оптимальной длины СПЛ L_o , которая в 2 раза меньше максимальной $L_o = L_m / 2$. При этом размер пучка в фокусе и расстояние от переднего края СПЛ до

фокуса увеличиваются незначительно, а стоимость уменьшается в 2 раза.

Для случая $L = L_m$ были получены следующие формулы $w_f = 0.589 (\gamma \lambda L_c)^{1/2}$, $I_m = 1.273/\gamma$. Важно также контролировать эффективную апертуру СПЛ, которая определена как интегральная относительная интенсивность СПЛ и равна в данном случае $A_e = C_a w_f I_m = 0.798 (\lambda L_c/\gamma)^{1/2}$. Более точно численные коэффициенты равны соответственно $(\ln 2/2)^{1/2}$, $4/\pi$, $(2/\pi)^{1/2}$, $C_a = (\pi/4 \ln 2)^{1/2} = 1.064$. Для случая $L = L_o$ формулы те же самые и отличие только в численных коэффициентах. Они равны 0.753, 1.1 и 0.881 соответственно для w_f , I_m и A_e . То есть размер пучка в фокусе увеличивается в 1.3 раза

Легко вычислить расстояние от начала СПЛ до точки фокуса для оптимальной СПЛ. Оно равно $1.78 L_c$, в то время как максимальная длина СПЛ равна $L_m = 1.57 L_c$. Расстояние увеличивается не сильно при сокращении оптимальной длины СПЛ вдвое. Весьма полезно переписать формулу для размера пучка в фокусе в несколько другом виде. Легко заметить, что $L_c = Ah/(8\delta)^{1/2}$, где реальная апертура $A = 2((p-d)R)^{1/2}$, множитель $h = (p/(p-d))^{1/2}$ лишь чуть-чуть больше единицы. С учетом этого соотношения формулу для размера пучка в фокусе при оптимальной длине СПЛ можно записать в виде

$$w_f = 0.753(\gamma A h w_c)^{1/2}, \quad w_c = \lambda/(8\delta)^{1/2} \quad (7)$$

Параметр w_c был впервые введен в работе [5] как минимальный размер пучка, какой можно получить при любом способе фокусировки СИ. Как известно, в оптике видимого света можно получить пучки с поперечным размером меньше длины волны. В рентгеновской оптике это не так по той причине, что преломление лучей очень слабое ($\delta < 10^{-5}$) и коэффициент преломления весьма мало отличается от единицы. Интересно, что параметр w_c не зависит от длины волны излучения, потому что δ пропорционально λ^2 . Он зависит только от материала СПЛ. Так для кремния он равен 20 нм. Из формулы (7) следует вывод, что для достижения малого размера пучка в фокусе надо использовать СПЛ с малой апертурой, а также большую энергию фотонов, так как параметр γ уменьшается при увеличении энергии фотонов.

Легко заметить, что если $\gamma A < w_c$, то можно преодолеть указанный в [5] предел. Однако это не так. Дело в том, что данное условие эквивалентно условию $A_e > A/2$, при котором используемая теория перестает быть справедливой. В этой теории результаты не зависят от реальной апертуры СПЛ, а при указанном выше условии они начинают от апертуры зависеть, то есть нужна другая, более продвинутая теория. Развитие такой теории и является новым результатом, полученным в данной работе.

Главный вывод иллюстрирует результат численного расчета, представленный на рисунке 2. На нем черная кривая показывает почти точный результат, полученный методом итераций. В этом методе каждый элемент СПЛ учитывается как в методе фазового контраста, то есть производится изменение амплитуды и фазы ВФ скачком в середине элемента и

учитывается пустое пространство между элементами. А красная кривая в форме гауссовой функции вычислена по формулам аналитической теории.

Как видно на рисунке, интенсивность за пределами реальной апертуры СПЛ не равно нулю, то есть СПЛ слабо поглощает даже на всей длине. И за пределами апертуры плоская волна остается плоской. Внутри апертуры пучок сжимается прямо в СПЛ. То есть наличие апертуры сказывается дважды. Во-первых, за пределами апертуры плоская волна остается. Во-вторых, внутри апертуры размер пучка меньше апертуры и есть области нулевой интенсивности, где излучения нет совсем.

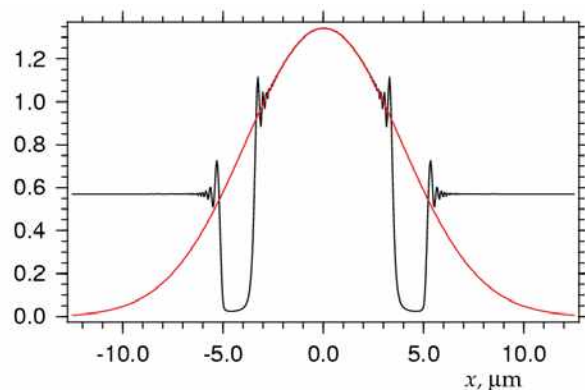


Рис. 2. Кривые зависимости от поперечной координаты x относительной интенсивности на конце планарной СПЛ из кремния с апертурой $A = 10$ мкм, радиусом кривизны $R = 1.25$ мкм и тонкой частью $d = 2$ мкм при энергии фотонов $E = 50$ кэВ. Черная кривая — точный расчет, красная кривая — аналитическая теория. СПЛ имеет оптимальную длину L_o и число элементов 301.

Для нас важно следующее. Профиль амплитуды, а следовательно и фазы, ВФ в той части внутри апертуры, где она не равна нулю, совпадает с результатом аналитической теории. Следовательно аналитическую теорию можно использовать, но нужно обрезать гауссову кривую на некотором размере, и не учитывать ее вне этого размера. А этот размер, как легко убедиться, определяется траекторией лучей, которые начинаются на краю апертуры. Траектория лучей вычисляется по аналитической формуле

$$x(z) = x_0 \cos(z/L_c) + \theta_0 L_c \sin(z/L_c) \quad (8)$$

Здесь координата z отсчитывается от переднего края СПЛ, x_0 — координата начала луча, θ_0 — начальный угол между лучом и оптической осью (ось z) при $z = 0$. Полагая $\theta_0 = 0$, $x_0 = A/2$, $z = L_o$, получаем, что размер пучка на заднем крае СПЛ в 0.707 раз меньше апертуры, что соответствует численному расчету.

Итак, аналитическую теорию все еще можно использовать, но только для расчета прохождения излучения через СПЛ. Полученную функцию Гаусса надо затем обрезать на размере пучка A_0 , который можно вычислить методом геометрической оптики из траектории луча на границе реальной апертуры. Дальнейшее прохождение излучения по воздуху вычисляется

интегралом типа свертки, но в пределах от $-A_0/2$ до $A_0/2$. Выглядит это так

$$G_1(x_i, x_s) = \int dx P(x_i - x, r_i) G_0(x, x_s) \quad (9)$$

$$G_0(x, x_s) = (r_s/r_g)^{1/2} \exp(i\pi(x^2 C_s + x_s^2 C_l - 2xx_s)/\lambda r_g) \quad (10)$$

$$C_{l,s} = C_L - S_L r_{l,s}/z_c, \quad r_g = (r_l + r_s) C_L + (z_c - r_l r_s/z_c) S_L \quad (11)$$

Здесь x_i – координата в плоскости изображения (детектора), который расположен на расстоянии r_i от конца СПЛ, x_s – координата в плоскости источника, который расположен на расстоянии r_s от начала СПЛ, $r_l = L$, новое обозначение введено для сокращения записи.

Из-за ограниченных пределов интегрирования аналитический вид интеграла в общем случае не имеет смысла по причине его сложности. Рассмотрим частный случай бесконечного расстояния до источника (плоская волна) и фокусное расстояние $r_i = r_f = F_L C_L$ после СПЛ. В этом случае ВФ описывается интегралом

$$G_1(x) = P(x, r_i) \frac{A_0}{C_L^{1/2} u_0} \int_0^{u_0} du \cos(u) \exp\left(-g \frac{u^2}{u_0^2}\right) \quad (12)$$

$$u_0 = (\pi A_0 / \lambda r_i) x, \quad g = \pi \gamma \alpha_L A_0^2 / (4 \lambda r_i C_L) \quad (13)$$

Интеграл (12) легко вычисляется численно, но все еще сложный для аналитики. Рассмотрим предельный случай очень высоких энергий, когда поглощением можно пренебречь и размер пучка в фокусе определяется только апертурой. Для случая $g = 0$ в (12) получаем аналитический результат для интенсивности излучения в виде пика с полушириной

$$w_f = 0.886 \lambda r_f / A_0. \quad (14)$$

Эта формула выглядит аналогично формуле для короткой СПЛ, но здесь расстояние отсчитывается от конца СПЛ и может быть очень малым, а вместо апертуры стоит размер пучка на выходе из СПЛ.

Полученную формулу для падающей плоской волны можно переписать с несколько другим виде, а именно

$$w_f = 0.886 (h/S_L) w_c \quad (15)$$

из которого следует, что для максимальной длины СПЛ ($S_L = 1$) размер пучка будет лишь чуть меньше w_c , а для оптимальной длины ($S_L = 0.71$) он будет чуть больше. То есть получаем главный вывод работы о том, что сделать размер пучка существенно меньше w_c с помощью СПЛ невозможно. Надо рассматривать более сложные системы, например, адиабатическую преломляющую линзу.

Отметим, что при любом значении апертуры СПЛ A и при повышении энергии фотонов E поглощение

играет все меньшую роль и условие $A_e < A/2$ перестает выполняться, то есть аналитическая теория перестает быть справедливой. Из условия равенства формул (5) и (15) для w_f можно определить зависимость от энергии апертуры $A_1(E)$ когда это происходит. То есть при $A > A_1$ реализуется режим эффективной апертуры и аналитическая теория справедлива, а в обратном случае реализуется режим реальной апертуры и справедлива формула (15). График зависимости $A_1(E)$ представляет собой монотонно возрастающую функцию и может быть рассчитан для любой ситуации.

В заключение отметим, что кроме аналитической теории [2-4] был развит также подход, основанный на рекуррентных соотношениях для расчета СПЛ [6,7]. Он использует итерационный метод, описанный выше, но не учитывает апертуру, то есть справедлив в тех же пределах, что и аналитическая теория. При этом все интегралы аналитически вычисляются и ВФ сохраняет вид функции Гаусса, меняются только три комплексных параметра, которые как раз и вычисляются из рекуррентных соотношений.

Для обоих приближений можно рассмотреть вариант геометрической оптики, то есть траектории лучей, и сравнить его в точном расчете траектории лучей по геометрической оптике. Оказалось, что оба подхода имеют очень высокую относительную точность, хотя и различаются между собой. Относительные различия составляют величину менее 10^{-7} и уменьшаются с ростом энергии фотонов.

Аналитическая теория позволяет сделать полезные выводы и о других свойствах фокусировки СИ, таких как эффективная апертура, кривая качения, когерентность [8,9]. Существует онлайн программа [10] для расчета параметров фокусировки с помощью СПЛ, а также оффлайн программа на языке ACL [11].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 19-29-12043 mk.

1. A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler. Nature, 1996, 384, 49-51.
2. B.Г. Кон. Письма в ЖЭТФ, 2002, 76, 701-704.
3. B.Г. Кон. ЖЭТФ, 2003, 124, 224-236.
4. V.G. Kohn, M.S. Folomeshkin, J. Synchrotron Rad., 2021, 28, 419-428.
5. C. Bergemann, H. Keymeulen, J. F. van-der-Veen, Phys. Rev. Lett. 2003, 91, 204801.
6. B.Г. Кон. Поверхность. Рентген., нейтрон., синхротр. исследования, 2009, в.5, 32-39.
7. V.G. Kohn, J. Synchrotron Rad., 2012, 19, 84-92.
8. V.G. Kohn, J. Synchrotron Rad., 2017, 24, 609-614.
9. V.G. Kohn, J. Synchrotron Rad., 2018, 25, 425-431.
10. B.Г. Кон. <http://kohnvict.ucoz.ru/jsp/1-crlpar.htm>
11. B.Г. Кон. <http://kohnvict.ucoz.ru/vkac/vkACLdr.htm>

Проект станции «Наноскопия в окне прозрачности воды» для синхротрона СКИФ

И.В. Малышев¹, Н.И. Чхало¹, Д.Г. Реунов¹, Я.В. Ракшун², В.А. Чернов², И.А. Щёлоков²

¹ ИФМ РАН, ГСП-105, г. Н. Новгород,

² ИЯФ СО РАН, 630090 Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 11,

Станция предназначена для изучения внутреннего строения клеток и динамических процессов в них с нанометровым пространственным разрешением на разрабатываемом синхротроне СКИФ в Новосибирске. Благодаря уникальному абсорбционному контрасту между протеинами и водой в спектральном диапазоне «окна прозрачности воды» ($\lambda = 2.3 - 4.4$ нм) не требуется применение методов контрастирования и флуорофоров, минимизируется необходимая для получения высококачественных 3D изображений поглощенная в образцах доза.

В современных биологических и медицинских задачах, для понимания механизмов функционирования биологических клеток, а также для изучения влияния различных болезней на клетки [1, 2] требуется увидеть детали нативных, в идеале живых, клеток с разрешением в десятки нанометров. Для решения этой проблемы в арсенале исследователей имеются фактически два инструмента, электронная микроскопия [3] и оптическая микроскопия с суперразрешением [4].

Основными физическими, фактически непреодолимыми, ограничениями этих методов является необходимость использования флуорофоров, в случае флуоресцентных методов, или контрастирования в электронной микроскопии. Помимо того, что использование этих веществ уже само по себе модифицирует исследуемый объект, эти методы позволяют наблюдать только структуры и молекулы, несущие на себе флуоресцентную метку, или контрастное вещество, в то время, как остальная часть материала образца, образующая биологический «контекст», в котором находится исследуемая структура или протекает исследуемый процесс, остается недоступной для наблюдения.

С другой стороны уже более 30 лет развивается мягкая рентгеновская микроскопия (МРМ) в «окне прозрачности воды» благодаря уникальному абсорбционному контрасту протеинов, жиров и углеводов на фоне межклеточной жидкости (основа которой – вода), отсутствию рассеяния и достаточно большой глубине проникновения излучения в вещество предоставляет уникальные возможности для исследования биологических образцов [2]. В виду актуальности темы на всех современных синхротронах имеются соответствующие станции МРМ, они делятся на сканирующие [5-8] и проекционные [9-12]. В лучших проекционных МРМ, в которых изучались криофиксированные образцы, было получено объемное (3D) разрешение на уровне 60 нм [9-11] и даже 36 нм [12]. Однако, не смотря на перспективы и демонстрацию ряда несомненных достижений, в проекционных МРМ об исследовании «живых» клеток вообще не идет речи. Основной причиной этого являются недостатки используемой ими концепции

микроскопа, основу которой составляют: проекционная схема, когда образец облучается целиком и строится его полная проекция; использование в качестве изображающего элемента зонных пластинок Френеля (ЗПФ), обладающих низкими эффективностью и входной угловой апертурой; применение угловой томографии для восстановления внутреннего строения образца по данным угловых проекций, которая в разы увеличивает время проведения исследования, соответственно поглощенную дозу, облучает не высокой точностью.

В основе нашего подхода лежит использование для построения изображений/фокусировки рентгеновского излучения вместо ЗПФ многослойных рентгеновских зеркал нормального падения (МРЗ). Благодаря тому, что их числовая апертура NA на порядок выше, чем у ЗПФ, глубина фокуса объектива на основе МРЗ на два порядка меньше и составляет 20 нм (для NA=0.4). Это свойство позволило перейти к новой концепции микроскопа, заключающейся в следующем:

1) Используется схема сканирующего микроскопа, что обеспечивает минимально возможную поглощенную дозу в исследуемом образце, так как доза не зависит от эффективности изображающего элемента, каждая область образца фактически только один раз облучается сконцентрированным рентгеновским пучком.

2) Для реконструкции внутреннего строения образца по данным рентгеновских проекций используется простейший и наиболее точный вид томографии, x,y,z-томография, при которой осуществляется 3D сканирование образца;

3) так как для регистрации изображений не требуются матричные детекторы, то эффективность регистрации нашего детектора (pin-диод, МКП) выше и он не влияет на разрешение прибора.

Описание станции

Параметры источника рентгеновского излучения приведены в таблице 1. Работа канала и станции, схема приведена на рис. 1, будет происходить следующим образом. Излучение из ондулятора распространяясь по каналу падает на систему двух плоских зеркал (поз. 1 на Рис. 1). Система зеркал выполняет функции фильтра высоких гармоник и аттенюатора интенсивности рентгеновского пучка, попадающего в микроскоп, рис. 2. Такая система обеспечивает минимальные деформации волнового фронта при значительном диапазоне перестройки интенсивности прошедшего пучка. Проходя далее, излучение падает на первый элемент наноскопа - Брэгг-Френелевскую линзу (БФЛ) (поз. 5 на Рис. 1), осуществляющую поворот на 90° и фокусировку падающего пучка. В плоскости фокусировки устанавли-

вается диафрагма с отверстием диаметром 1 мкм. Диафрагма является вторичным источником сферической волны, падающей на объектив Шварцшильда (ОШ), а также делает микроскоп не чувствительным к остаточным вибрациям оптики синхротрона. Объектив строит уменьшенное в 54 раза изображение диафрагмы. Поперечный размер изображения (фокусного пучка) составляет FWHM = 18 нм, рис. 3. В плоскости изображения помещается исследуемый образец. Прошедшее через образец излучение регистрируется детектором (p-i-n-диод, микроканальная пластина), синхронизованным с электронными банками синхротрона. Для реконструкции 3D структуры образец будет помещаться на x,y,z стол-сканер, осуществляющий перемещение образца по трем координатам с субнанометровой точностью (Табл. 3).

Методика проведения измерений и реконструкция 3D структуры аналогичны конфокальной микроскопии, за исключением отсутствия флуорофоров и того, что полезный сигнал формируется по всему объему образца, в то время как в конфокальной микроскопии сигнал дают только области с флуорофором. Образцы для исследований могут быть, как зафиксированы с использованием криозаморозки в парах жидкого азота, так и помещаться в специальные юветы при нормальных условиях.

Для уменьшения деформаций волнового фронта и обеспечения размерной стабильности рентгенооптической схемы в условиях мощных рентгеновских потоков зеркала двухзеркальной системы и БФЛ будут охлаждаться жидким азотом, диафрагма – водой. Кроме того, при разработке рентгенооптической схемы прибора будут использованы материалы с низкими, на уровне 10^{-8} - 10^{-7} K⁻¹, температурными коэффициентами линейного расширения (ULE, астроситалл и титан-ниобиевый сплав ТВ-36). Кроме того, корпус объектива будет термостабилизирован.

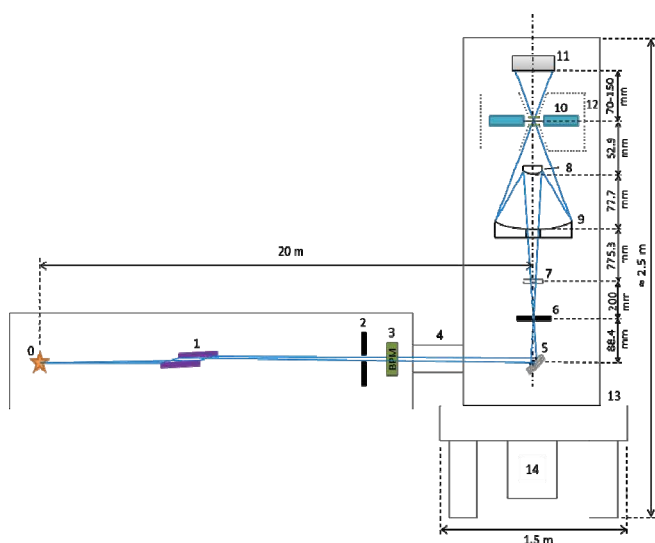


Рис. 1. Рентгенооптическая схема канала и станции. Пояснение цифр дано в Табл. 2.

Таблица 1. Основные параметры источника рентгеновского излучения.

Параметр	Значение
Тип источника - планарный вертикальный ондулятор:	5 см
Период число периодов	78
Продольная длина	3.9 м
Рабочая длина волны /энергия	3.12 нм /397.4 эВ
Монохроматичность пучка (FWHM)	2 % / 8 эВ
Размер на полувысоте интенсивности (наибольший)	30 мкм
Угловая расходимость	25 мкрад
Интенсивность излучения 1-й гармоники в полосе 0.1 %	5.6×10^{15} фот/с

Таблица 2. Оптические элементы станции «Наноскопия в окне прозрачности воды»

№	Элемент	Расстояние от предыдущего элемента	Описание
0	Источник СИ	0	Ондулятор
1	Два плоских зеркала	15 м	Охлаждаемый фильтр гармоник – attenuator интенсивности пучка
2	Выходная апертура фронт-энда	13 м	Система охлаждаемых щелей, выделяющих центральный конус излучения с NA = 25 мкрад
3	ВРМ	0.5 м	Мониторы положения и интенсивности пучка
4	Сильфон с шиберами	0.5 м	
5	Линза Брег-Френеля	1 м	Многослойное Cr/Sc зеркало с эллиптической зонной пластинкой на поверхности, наклонено на 45°. Рабочая область – эллипс (2a=1.4мм, 2b=1мм) Охлаждается LN ₂
6	Диафрагма	88.4 мм	1 мкм – диафрагма, охлаждаемая H ₂ O
7	Набор фильтров	200 мм	Многослойные фильтры для контроля потока падающего излучения
	Первичное зеркало M1	853 мм	Выпуклое Cr/Sc зеркало объектива Шварцшильда, строящего изображение 1 мкм-диафрагмы на образце с уменьшением в 54 раза. R=–28.2мм, D=12мм. NA(ОШ) = 0.4

9	Вторичное зеркало M2	77.7 мм	Вогнутое Cr/Sc зеркало объектива Шварцшильда. R=107.6мм, D=78мм
10	Образец	130.6 мм	Образец на X,Y,Z-сканере с обратной связью (Табл. 3)
11	Детектор	70 – 150 мм	Рin-диод / МКП, регистрирующий сигнал, прошедший через наблюдаемые точки образца
12	Криокамера		Предусмотрена возможность установки криокамеры с охлаждением образца парами LN2
13	Система виброизоляции		Оптический стол; пружинный подвес оптической фермы
14	Вакуумная система		Высоковакуумная откачка

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-30029) с использованием оборудования ЦКП «Физика и технологии микро- и наноструктур» при ИФМ РАН.

1. Eric Hanssen, Christian Knoechel, Megan Dearnley, Matthew W.A. Dixon, Mark Le Gros, Carolyn Larabell, Leann Tilley // Journal of Structural Biology. - 2012. V.177, P. 224-232.
2. Janos Kirz, Chris Jacobsen and Malcolm Howells // Q. Rev. Biophys. - 1995. V.28, P.33-130.
3. Eltsov M, Grewe D, Lemerrier N, Frangakis A, Livolant F, Leforestier A. Nucleic Acids Res. 2018 Sep 28;46(17):9189-9200.
4. Stefan W. Hell and Jan Wichmann, Opt. Lett. 19, 780-782 (1994).
5. A.Späth, S. Schoell, C.Riess, D. Schmidtel, G. Paradossi, J.Raabe, J.Hornegger, R.H. Fink, Ultramicroscopy 144, 19-25 (2014).
6. J. Vila-Comamala, K. Jefimovs, J. Raabe, T. Pilvi, R. H. Fink, M. Senoner, A. Maaßdorf, M. Ritala, C. David, Ultramicroscopy 109(11), 1360-1364, (2009).
7. Späth A, Raabe J, Fink RH, J Synchrotron Radiat. 22(1), 113–118 (2015).
8. Kotani Y, Senba Y, Toyoki K, et al., J Synchrotron Radiat. 25(5),1444-1449 (2018).
9. P. A. C. Takman, H. Stollberg, G. A. Johansson, A. Holmberg, M. Lindblom and H. M. Hertz // Journal of Microscopy. - 2007. V.226, P. 175–181.
10. Carolyn A. Larabell and Mark A. Le Gros // Molecular Biology of the Cell. – 2004. V. 15, P. 957–962.
11. D. Weib, G. Schneider, B. Niemann, P. Guttman, D. Rudolph, G. Schmäh // Ultramicroscopy. - 2000. V.84, P. 185-197.
12. G. Schneider, P. Guttman, S. Heim, S. Rehbein, F. Mueller, K. Nagashima, J. B. Heymann, W. G. Müller, J. G. McNally, Nat Methods. 7(12), 985–987 (2010).

MgF₂ однолинзовый монохроматор на область спектра 115-140 нм

Е.А. Вишняков¹, А.О. Колесников^{1,2}, А.В. Митрофанов¹

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 53

² Московский физико-технический институт, 141701 Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

Мы описываем работу фокального монохроматора, известного еще со времен Р. Вуда и Х. Рубенса [1], с миниатюрной одиночной плоско-выпуклой линзой из фторида магния для получения и анализа спектров пропускания образцов в вакуумном ультрафиолете (ВУФ) в полосах прозрачности воздуха в спектральной области 115-140 нм. Фокальный монохроматор состоит из фокусирующей линзы и подвижной диафрагмы перед детектором. Так как фокусное расстояние линзы зависит от длины волны, то перемещение диафрагмы позволяет эффективно выделять сигнал на определенных длинах волн, таким образом, регистрируя спектр. Фокальный монохроматор наиболее эффективен в области сильной дисперсии материала линзы.

В 1984 году сотрудники Белловской Лаборатории (США) Т. Чайлдс, В. Ройер и Н. Смит [2] представили описание простого фокального монохроматора с точечной диафрагмой и линзой из фтористого лития, предназначенного для исследований поверхности образцов методом обратной фотоэмиссии для энергий фотонов, меньшей границы пропускания LiF (11.7 эВ). Интересные результаты можно получить в спектральном диапазоне 115 – 140 нм, если использовать идеи авторов работы [2], но заменить фтористый литий на фтористый магний, существенно уменьшить размеры линзы фокального монохроматора, и измерения характеристик образцов, например, прозрачность тонкопленочных фильтров, проводить не в вакуумной камере, а на открытом воздухе при комнатных условиях в окнах прозрачности атмосферы [3].

Совпадающие полосы прозрачности кислорода и водяного пара соответствуют длинам волн 116.2, 118.5, 121.0 и 123.5 нм (Рис. 1), где находятся сильные линии излучения молекулярных водорода и дейтерия. Спектры коэффициентов поглощения молекул кислорода и водяного пара в ВУФ диапазоне взяты из работ [4, 5]. Верхняя пара графиков была снята со спектральным разрешением 0.1 нм, а нижний (спектр водородной лампы) с разрешением 0.8 нм.

При расстоянии от окна источника (дейтериевой или водородной лампы с окнами из фтористого магния [6, 7]) до детектора излучения в пределах вплоть до 40 – 70 мм сигнал на некоторых длинах волн оказывается достаточно интенсивным для детектирования. В работе обсуждаются теоретические аспекты фокусировки полихроматического излучения при помощи плоско-выпуклой сферической MgF₂ линзы в ближнем ВУФ диапазоне спектра, спектральная «чистота» отфильтрованных пучков излучения ламп в указанных полосах и эффект локального усиления плотности ВУФ потока из-за фокусировки излучения на воздухе.

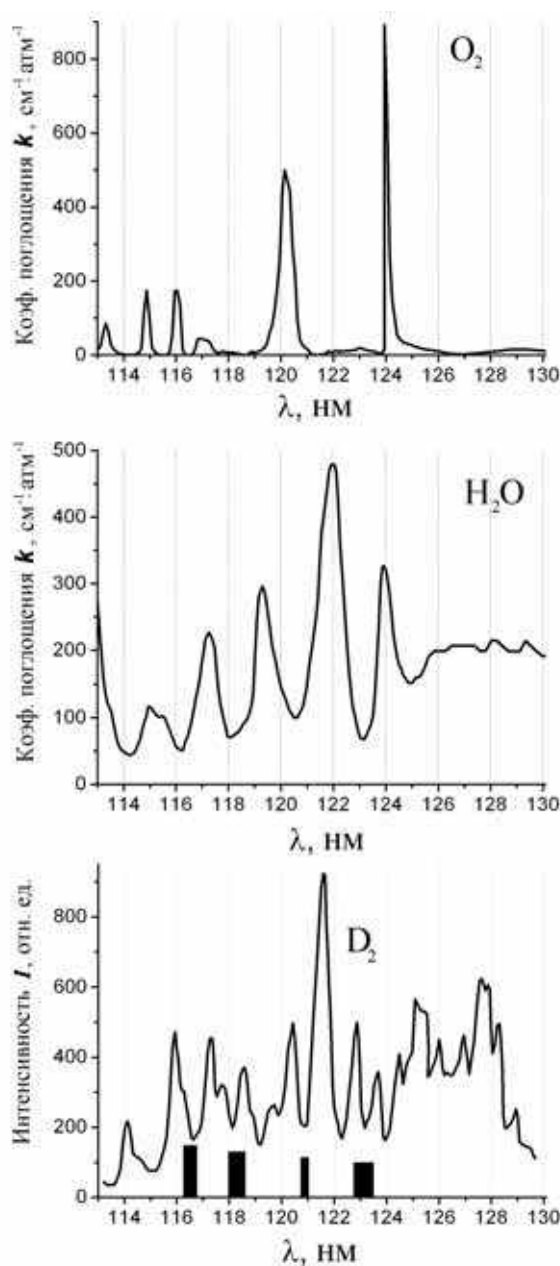


Рис. 1. Спектры коэффициентов поглощения молекулярного кислорода (верхний график) и паров воды (средний график) в ВУФ области 113 – 130 нм, и спектр излучения дейтериевой лампы (нижний график). Столбиками отмечены полосы совместного пропускания излучения молекулами O₂ и воды. Чем выше столбик, тем выше пропускание в соответствующей полосе.

Для избранных полос ВУФ спектра (Рис. 1) дополнительная фильтрация пучка по длинам волн линзой осуществляется из-за немоногоного хода кривых поглощения паров воды и кислорода в окнах прозрачности атмосферы. Наличие этих полос можно использовать как селективный ВУФ фильтр, но дополнительное применение короткофокусной лин-

зы с точечной диафрагмой не требует больших воздушных зазоров и существенно упрощает задачу получения интенсивного квазимонохроматического источника с узкой спектральной полосой на выходе прибора. Пример внешнего вида миниатюрной MgF_2 линзы для монохроматора показан на Рис. 2.



Рис. 2. Фотография миниатюрной линзы из кристаллического MgF_2 на опорной сетке с периодом 100 мкм, радиус кривизны линзы 2.0 мм.

Вклад полос поглощения в фильтрацию потока ВУФ излучения показан на Рис. 3. После прохождения воздушного зазора в пределах 1.5 – 20 мм при увеличении зазора спектр дейтериевой лампы ЛД-3 [7] изменяется (кривые 1 – 5). Запись спектров проводилась с помощью ФЭУ-142 на двойном вакуумном монохроматоре ДВМ-3 (схема Джонсона–Онака с вычитанием дисперсии) при спектральной ширине выходной щели 0.8 нм. Во время эксперимента атмосферное давление воздуха было 743 Тор, относительная влажность 87% при 21 °С.

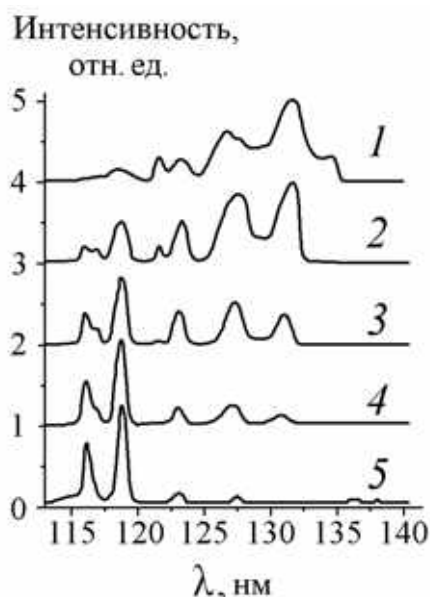


Рис. 3. Спектры излучения дейтериевой лампы ЛД-3 при разных воздушных зазорах: 1.5, 5, 10, 15 и 20 мм (кривые 1 – 5, соотв.). По вертикали масштаб кривой 1 уменьшен в 27 раз, кривой 2 – в 4 раза, а масштаб кривых 4 и 5 увеличен в 2 и 4 раза, соответственно.

В качестве источников излучения мы использовали промышленные отпаянные лампы (дуги низко-

го давления) с водородным или дейтериевым наполнением и окнами из фтористого магния [6, 7]. На Рис. 4 показано моделирование фокусировки монохроматического ВУФ излучения при помощи миниатюрной линзы из фторида магния. График в нижней части рисунка иллюстрирует зависимость интенсивности излучения на осевой линии в зависимости от продольной координаты z .

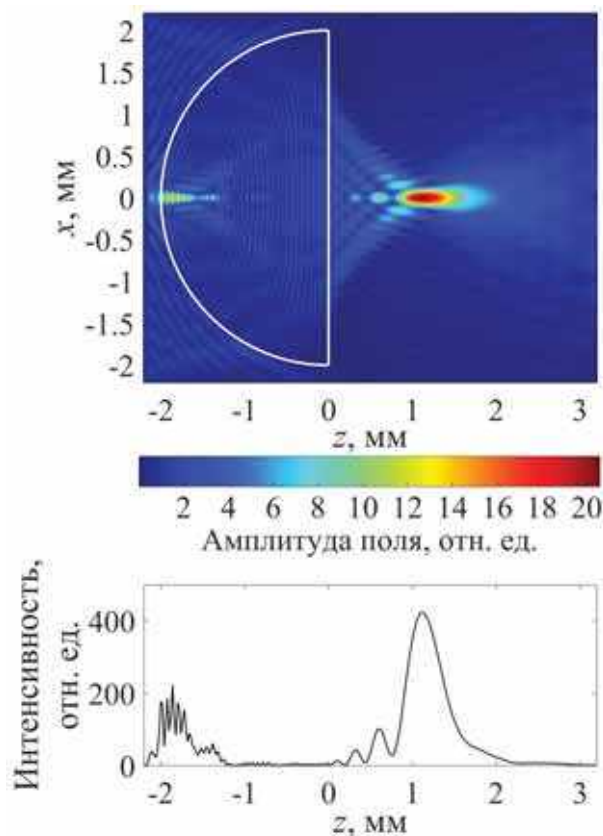


Рис. 4. Визуализация фокусировки ВУФ излучения при помощи миниатюрной линзы из MgF_2 и зависимость интенсивности на оси от координаты z для излучения на длине волны 116.2 нм.

1. А.С. Топорец. Монохроматоры. УФН, 1950, Т. XL, вып. 2, с. 289.
2. T.T. Childs, W.A. Royer, and N.V. Smith. Rev. Sci. Instr., 1984, 55 (10), p. 1613.
3. А.Н. Зайдель, Е.Я. Шрейдер. Спектроскопия вакуумного ультрафиолета. М: «Наука», 1967, с. 349.
4. Х. Окабе. Фотохимия малых молекул. М: «Мир», 1981, с. 214.
5. K. Watanabe and M. Zelikoff. J. Opt. Soc. Amer., 1953, 43 (9), 753-755.
6. И.А. Невяжская, В.А. Тяпков, Н.В. Шилина, В.Б. Шилов. Оптический журнал. 2012, 79 (8), с. 108.
7. В.С. Гребеньков, Ю.С. Леонов, А.В. Митрофанов. Электронная промышленность. 1989, № 8, с. 79.

Рентгеноспектральные исследования титанатов кальция-меди, допированных атомами 3d-металлов

С.В.Некипелов^{1,2}, Н.А.Жук², О.В.Петрова¹, Сивков Д.В.^{1,3}, Бакина К.А.¹, Бокачук Д.В.¹, Скандаков Р.Н.¹, В.Н. Сивков^{1,2}

¹Физико-математический институт КНЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Оплеснина, 4.

²Сыктывкарский госуниверситет им. Питиримы Сорокина, 167001, Сыктывкар, Октябрьский пр., 55

³Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, 1

Титанат кальция-меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) - это материал с необычно высокой диэлектрической проницаемостью ϵ (до 10^5) и ее слабой температурной зависимостью в широком диапазоне температур (100 - 500 К). При этом допирование ССТО атомами различных металлов приводит к существенному уменьшению диэлектрической проницаемости, которая к тому же сильно зависит от степени допирования. В докладе приводятся результаты спектральных исследований ССТО, допированных атомами марганца, железа, кобальта и никеля и синтезированных по керамической методике. Образцы были исследованы методами NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)-спектроскопии с использованием синхротронного излучения накопителя BESSY II (Берлин, Германия). NEXAFS-спектры были получены методом регистрации полного электронного выхода (Total electron yield, TEY). XPS-исследования были проведены на рентгеновском спектрометре Thermo Scientific ESCALAB 250Xi. ресурсного центра Научного парка СПбГУ "Физические методы исследования поверхности".

На рис. 1-8 представлены NEXAFS- и XPS-спектры атомов кальция, меди, титана и кобальта в исследованных нами образцах недопированной керамики ССТО и допированной атомами кобальта $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Co}_{4x}\text{O}_{12}$ (ССТСО). Для сравнения приведены спектры различных оксидов данных металлов.

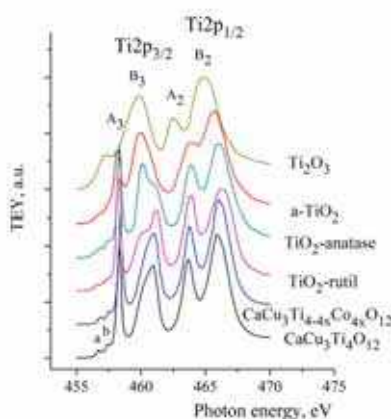


Рис. 1. NEXAFS Ti2p- ССТО и ССТСО и оксидов титана [1].

Анализ представленных на рис. 1-6 спектров позволяет сделать вывод, что внедрение атомов кобальта в структуру ССТО не меняет спектральных свойств атомов кальция, меди и титана, их зарядового состояния. Это позволяет одинаково интерпретировать

данные спектральные особенности атомов кальция, меди и титана в ССТСО и ССТО.

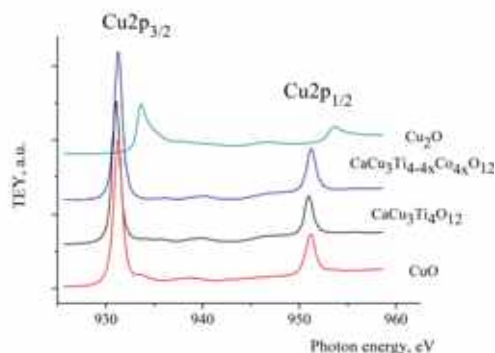


Рис. 2. NEXAFS Cu2p-спектры ССТО и ССТСО.

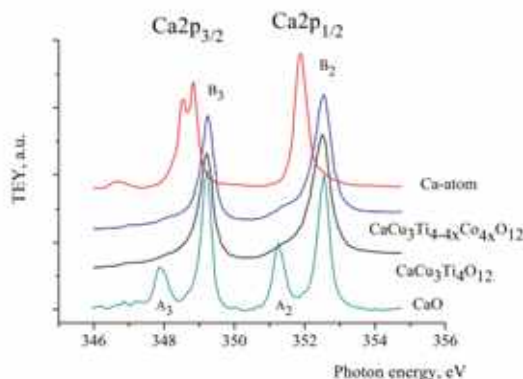


Рис. 3. NEXAFS Ca2p-спектры ССТО и ССТСО, CaO и атомарного кальция [2]

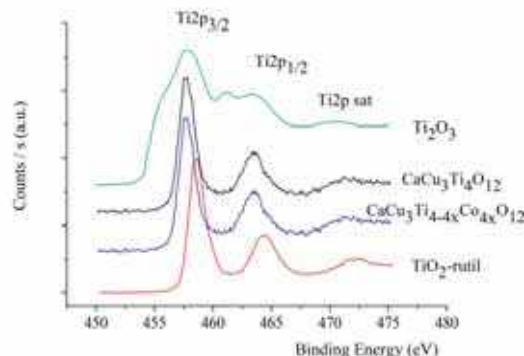


Рис. 4. XPS Ti2p-спектры ССТО и ССТСО и оксидов титана [3].

В частности, из интерпретации полученных XPS- и NEXAFS2p-спектров можно сделать вывод, что в рассматриваемых соединениях ССТО атомы меди и кальция имеют зарядовое состояние +2, а атомы

титана - $+(4-\delta)$.

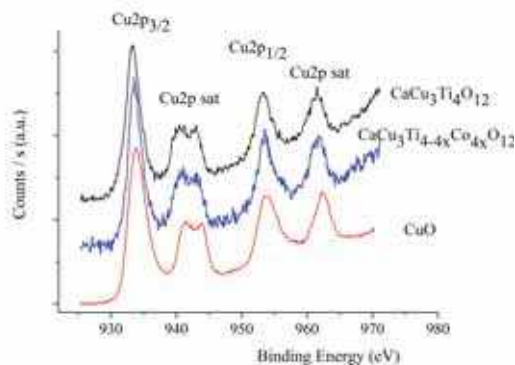


Рис. 5. XPS Cu2p-спектры CCTO и CCTCO и оксида меди.

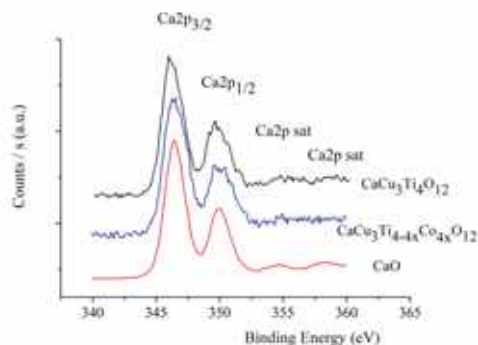


Рис. 6. XPS Ca2p-спектры CCTO, CCTCO и CaO.

Рассмотрим спектральные характеристики атомов кобальта. Спектры поглощения атома кобальта представлены на рис.7. Из приведенных спектров видно, что по количеству основных пиков и их энергетическому положению спектры кобальта в CCTCO совпадают со спектрами кобальта в CoO, что позволяет сделать вывод, что в рассматриваемых соединениях атомы кобальта имеют зарядовое состояние $+2$. CoO имеет структуру NaCl, в которой атомы кобальта имеют октаэдрическое окружение из атомов кислорода. Аналогичное окружение атомам кислорода имеют атомы титана в CCTO, в то время как атомы меди скоординированы с четырьмя атомами кислорода, образующими квадрат с атомом меди в центре. Это позволяет предположить, что атомы кобальта в структуре CCTO внедряются в позиции атомов титана.

Полученные нами XPS Co2p-спектры CCTCO представлены на рис. 8. Энергетическое положение основных пиков во всех трех приведенных спектрах практически совпадает. При этом в спектрах CCTCO и CoO присутствуют ярко выраженные спутные пики, что является характерной особенностью практически для всех XPS 2p-спектров 3d-атомов в двухвалентном состоянии. Это подтверждает сделанный выше на основе анализа NEXAFS-спектров, что допированные атомы кобальта в CCTCO имеют зарядовое состояние $+2$.

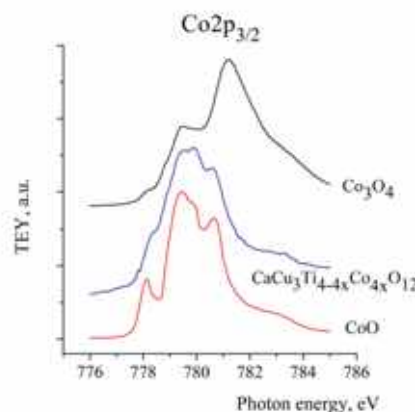


Рис. 7. NEXAFS Ni2p-спектры CCTO и CCTCO. Для сравнения приведены спектры CoO [4] и Co₃O₄.

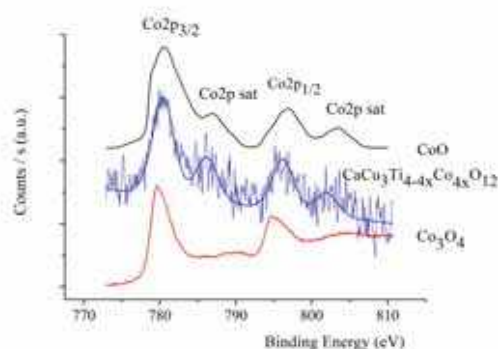


Рис.8. XPS Ni2p-спектры CCTO и CCTCO. Для сравнения приведены спектры CoO [5] и Co₃O₄.

В докладе так же проводится подробный анализ NEXAFS- и XPS-спектров образцов CCTO, допированных атомами марганца, железа и никеля.

Анализ всех полученных спектров показывает: (i) в соединениях CCTO атомы титана имеют зарядовое состояние $+(4-\delta)$, а атомы меди и кальция - $+2$, и их валентность не меняется при допировании атомами внедрения при концентрации последних до 6% в массовом выражении; (ii) допированные атомы в основном внедряются в позиции, занятые атомами Ti в структуре CCTO, и имеют валентность (зарядовое состояние), в основном Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и Co^{2+} , с частичной примесью Mn^{3+} и Fe^{2+} .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (МК-3796.2021.1.2), РФФИ и Республики Коми в рамках научных проектов № 19-32-60018 и 20-42-110002 p-а.

1. S. O. Kucheyev, T. van Buuren et al. Phys.Rev. B, 69 2004, 69, 245102.
2. B. Obst, W. Bente et al. Electron Spectr. Rel. Phen. 1999, 101–103, 39–42.
3. S. A. Chambers, M. H. Engelhard et al. Phys.Rev. B, 2017, 96, 205143.
4. T. J. Regan, H. Ohldag et al. Phys. Rev. B, 2001, 64, 214422.
5. M. Hassel and H.-J. Freund. Surface Science Spectra, 1996, 4, 273-278

Исследования карбонат-замещенного апатита кости методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии поглощения

О.В. Петрова¹, Н Ehrlich²

¹ Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»
167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 24

² Institute of Electronic and Sensor Materials, TU Bergakademie Freiberg, Akademiestraße 609599 Freiberg, Germany

1. Введение

Кость имеет многоуровневую иерархическую структуру и представляет собой биологический композит, в состав которого входят взаимодействующие между собой органические (преимущественно коллаген, который составляет более 90% органического матрикса) и неорганические компоненты (биоапатит), а также липиды и вода. Кость характеризуется высоким содержанием минерализованной компоненты, для позвоночных она составляет около 66% веса и 50 % объема, при этом ее содержание в составе костей рыб может быть значительно меньше, поэтому такие кости обладают меньшей плотностью. Соотношение между органической и неорганической компонентами минерализованных тканей, а так же их взаимодействие между собой, связано с такими ее физическими свойствами как твердость, прочность и упругость [1 – 3].

Основу костных тканей позвоночных составляет слабокристаллизованный биоапатит, с размерами отдельных кристаллитов порядка $\sim 50 \times 25 \times 5$ nm и малым по сравнению с кристаллическим апатитом содержанием гидроксильной группы $[\text{OH}]$ [1]. В костных тканях (кости, дентин, эмаль и чешуя) млекопитающих и большого числа рыб биоапатит представлен в виде гидроксилапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и его замещенных форм, в частности, карбонат-замещенного гидроксилапатита кальция В-типа.

Связь между белковой и минеральной составляющей в костной ткани осуществляется за счет внедрения карбонатной группы $[\text{CO}_3]^{2-}$ на место фосфатного аниона $[\text{PO}_4]^{3-}$ и формирования карбонат-замещенного гидроксилапатита кальция В-типа. В зависимости от вида минерализованной ткани и ее функций в живом организме, биоапатит может содержать от 1 до 9 мас.% групп $[\text{CO}_3]^{2-}$. Наличие карбонатных групп в составе биоапатита увеличивает его реакционную способность и растворимость, которые непосредственно влияют на процессы ре- и деминерализации твердых тканей [1,2,4 – 6].

Ввиду сложности количественного определения содержания анионов $[\text{CO}_3]^{2-}$, карбонат-замещенный гидроксилапатит кальция В-типа характеризуют атомной пропорцией между кальцием и фосфором (апатитовый модуль). При этом органическую составляющую костной ткани описывают процентным массовым содержанием углерода. Метод NEXAFS-спектроскопии, позволяет по наличию характерного высокоинтенсивного пи-резонанса в C1s-спектре поглощения достоверно определять наличие аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$ и определять его процентное содержание в составе биоапатита. Метод NEXAFS-спектроскопии характеризуется атомной селективностью, диполь-

ными правилами отбора, высокой чувствительностью к элементному составу и параметрам ближайшего окружения атома, поглотившего рентгеновский квант [7]. Ранее было показано, что анализ NEXAFS-спектров позволяет проводить элементный и химический анализ минерализованных тканей рыб, а также природных и синтетических материалов, содержащий кальций в своем составе [3,8,9].

В данной работе на примере костей Ледяной рыбы *Champscephalus gunnari* (*C. gunnari*), путем анализа C1s-NEXAFS спектров, проводится оценка концентрации $[\text{CO}_3]^{2-}$ и $[\text{PO}_4]^{3-}$ групп их отношение и процентного содержание $[\text{CO}_3]^{2-}$ группу в составе карбонат-замещенного гидроксилапатита костей.

2. Описание эксперимента

2.1 Приготовление образцов

В качестве образцов для исследования химического состава и структуры биоапатита использовались кости Ледяной рыбы вида *C. gunnari*. Ранее нами было показано, что в состав биоапатита костей *C. gunnari* входит карбонат-замещенный гидроксилапатит В-типа [3,9].

Предварительная подготовка образцов костей рыб проводилась путем механической очистки от мягких тканей после 24-часового вымачивания в 6% растворе H_2O_2 с последующей обработкой в ультразвуковой ванне в течение 2 – 4 часов в растворе 15% NaOH при комнатной температуре и промыванием в дистиллированной воде. Полученные образцы просушивали на воздухе в сушильном шкафу при 50°C . Далее образцы для исследования методом NEXAFS перетирались в агатовой ступке в мелкодисперсный порошок и впрессовывались тонким слоем в предварительно очищенную медную пластину.

2.2 NEXAFS спектроскопия

Исследования методом NEXAFS-спектроскопии проводились на Русско-Немецком канале выхода и монохроматизации СИ на BESSY-II методом полного электронного выхода (Total electron Yield, TEY) [10] с энергетическим разрешением 0,01 eV, в условиях высокого вакуума 10^{-9} Тор. Все полученные спектры были нормализованы на интенсивность падающего излучения, определенную как отношение сигнала TEY снятого с поверхности предварительно очищенного золота и сечения поглощения золота в исследуемом энергетическом диапазоне. Подавление и оценка рассеяного фонового излучения и излучения кратных порядков дифракции проводилась с использованием тонкопленочного титанового фильтра согласно описанной ранее методике [11,12].

3. Обсуждение результатов и выводы

Оценка концентрации $[\text{CO}_3]^{2-}$ ионов в составе исследуемых образцов проводилась путем анализа NEXAFS C1s-спектров. NEXAFS C1s-спектры выделенных фрагментов костей рыб *C. gunnari* и карбоната кальция (кальцит) CaCO_3 представлены на Рис.1. и Рис.2. Спектры всех костей имеют аналогичную структуру, где пики 285,0 эВ и 285,4 эВ связаны с переходом электрона с C1s-уровня на систему свободных состояний молекул бензола и фенола, соответственно [13]. Структура в диапазоне 287,3 – 288,6 эВ указывает на наличие одинарных, двойных и эпоксидных связей между атомами углерода и кислорода в исследуемых образцах [14]. Описанные выше структуры связаны с присутствием загрязнений в образце.

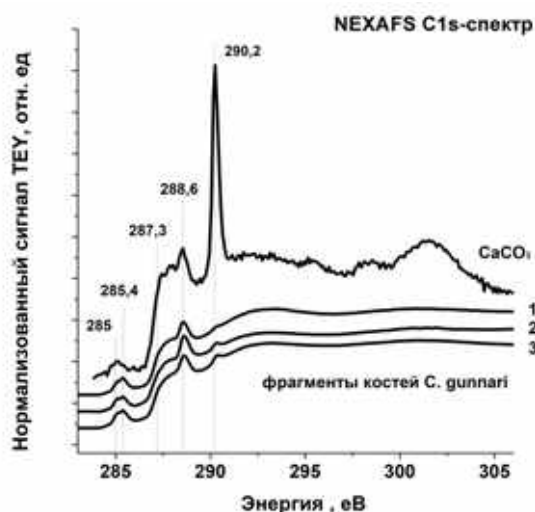


Рис.1. NEXAFS C1s - спектры разных фрагментов костей рыб *C. gunnari* и карбоната кальция (кальцит) CaCO_3

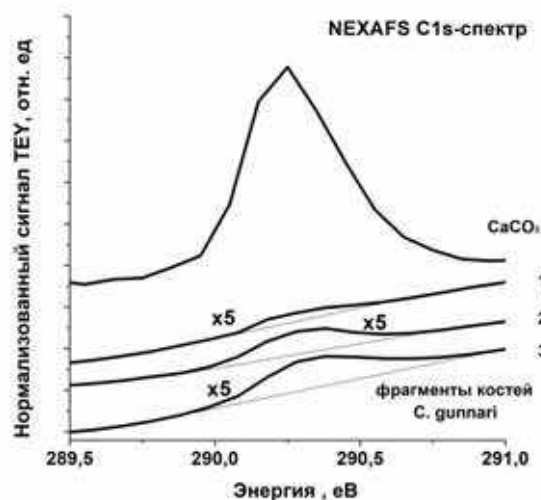


Рис.2. NEXAFS C1s - спектры разных фрагментов костей рыб *C. Gunnari* (увеличенные в 5 раз) и CaCO_3 в области резонанса 290,2 эВ, связанного с наличием $[\text{CO}_3]^{2-}$ аниона.

Присутствие относительно небольшого резонанса в области 290,2 эВ в спектрах костей рыб указывает на наличие замещающего $[\text{CO}_3]^{2-}$ иона в составе биоапатита. Отношение концентраций аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$ в составе карбоната кальция и

биоапатита исследуемых костей может быть численно определено как отношение α площадей резонанса связанного с присутствием $[\text{CO}_3]^{2-}$ аниона в NEXAFS C1s-спектрах карбоната кальция и биоапатита (см. Рис.2.).

Концентрации анионов $[\text{CO}_3]^{2-}$ в составе $\text{CaCO}_3 - n_{\text{CO}_3}$ и анионов $[\text{PO}_4]^{3-}$ в биоапатите –

n_{PO_4} , могут быть рассчитаны по формулам:

$$n_{\text{CO}_3} = \frac{\rho_{\text{CaCO}_3} N_A}{M_{\text{CaCO}_3}} \quad (1)$$

$$n_{\text{PO}_4} = 6 \frac{\rho_{\text{HAP}_3} N_A}{M_{\text{HAP}}} \quad (2)$$

где $\rho_{\text{CaCO}_3} = 2.71 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{HAP}} = 3.19 \text{ г/см}^3$ – средние плотности кальцита и апатита [15], M_{CaCO_3} и M_{HAP} – молярные массы кальцита и апатита, N_A – число Авогадро. При этом концентрации анионов $[\text{CO}_3]^{2-}$ и $[\text{PO}_4]^{3-}$ в карбонат замещенном биоапатите будут равны $n'_{\text{CO}_3} = \alpha n_{\text{CO}_3}$ и $n'_{\text{PO}_4} = n_{\text{PO}_4} - \alpha n_{\text{CO}_3}$, соответственно. Далее могут быть определены $\beta = n'_{\text{CO}_3} / n'_{\text{PO}_4}$ – отношение концентраций анионов $[\text{CO}_3]^{2-}$ и $[\text{PO}_4]^{3-}$ и ω_{CO_3} – содержание аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$ в составе биоапатита *C. Gunnari* в мас.%, которые связаны соотношением:

$$\frac{1}{\omega_{\text{CO}_3}} = \frac{M_{\text{HAP}}}{6M_{\text{CO}_3}} \frac{1+\beta}{\beta} \frac{M_{\text{PO}_4}}{M_{\text{CO}_3}} + 1 \quad (3)$$

В Таб.1. представлены рассчитанные, согласно описанным выше формулам коэффициенты α , β , и ω_{CO_3} характеризующие состав биоапатита фрагментов кости Ледяной рыбы of *C. Gunnari*.

Таб.1. Характеристики биоапатита различных фрагментов кости Ледяной рыбы of *C. gunnari*

фрагмент кости	α	β , %	ω_{CO_3} , мас.%
1	0,02	2,26	0,79
2	0,04	5,41	1,85
3	0,06	9,24	3,07

В результате анализа NEXAFS C1s-спектров нескольких фрагментов кости Ледяной рыбы of *C. Gunnari* было показано, что в состав биоапатита исследуемых образцов входит карбонат-замещенный гидроксипапатит В-типа, с массовой долей анионов $[\text{CO}_3]^{2-}$ 0,79 – 3,07 мас.%. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [1,2,4 – 6], которые говорят о том, что концентрация карбонат иона в синтетических и биологических

карбонатсодержащих апатитах находится в диапазоне 1 – 9 мас.%. Наблюдаемые расхождения полученных нами данных с литературными могут быть связаны с использованием усредненной плотности апатита из минералогической базы данных, с другой стороны, известно, что карбонат-замещенный гидроксипатит биологического происхождения обладает меньшей плотностью, по сравнению с твердым.

4. Благодарности

Работа выполнена в рамках двусторонней программы Русско-Германской лаборатории BESSY II и гранта Президента РФ №МК-3796.2021.1.2.

1. P. Szpak. J. Archaeol. Sci., 2011, 38, 3358–3372.
2. J.D. Pasteris, B. Wopenka, J.J. Freeman et. al. Biomaterials, 2004, 25(2), 229–238.
3. H. Ehrlich. Extreme Biomimetics, Springer, Berlin 2016.
4. J.C. Elliott. Structure and Chemistry of the Apatites, Elsevier: Amsterdam, 1994.
5. E.V. Rosseeva, J. Buder, P. Simon. Chem. Mater., 2008, 20, 6003–6013.
6. J.C. Elliott. Rev. Miner. Geochem. 2002, **48**, 427.
7. J. Stor. NEXAFS Spectroscopy, Springer, Berlin, 1992.
8. H. Ehrlich, M. Ilan, M. Maldonado, et al. Int. J. Bio. Macromol, 2010, 47(2), 132-140.
9. O.V. Petrova, S.V. Nekipelov, D.V. Sivkov et. al. J. Phys. Conf. Series, 2017, 917, 042001.
10. S.I. Fedoseenko, D.V. Vyalikh, I.E. Iossifov et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 2003, **505**, 718.
11. K. Kummer, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh et al. Phys. Rev., 2009, **80**, 155433.
12. D. Sivkov, O. Petrova, A. Mingaleva et al. Nanomaterials, 2020, **10**, 374.
13. V. Akimov, A. Vinogradov, A. Pavlychev et al. Optika I Spektroskopiya, 1985, **59**, 842-847
14. H. Ehrlich, Y. Elkin, A. Artyukov et. al. J. Adv. Micro.Res., 2010, **5**, 100
15. <http://webmineral.com>, база данных

Авторский указатель

А			
Абдуллаев У.А.	171	Боргардт Н.И.	64, 85, 89, 128, 134, 237
Абдуллаева А.А.	28	Бронзов Т.П.	338
Авилов А.С.	131, 133	Брунков П.Н.	215
Авилов В.И.	165	Бузмаков А.В.	254, 321, 325, 327, 329, 331, 339
Айт С.	48	Бурцев В.А.	338
Акберова Э.М.	59	Бусаров А.С.	303
Акимова О.В.	60	Бухараев А.А.	199
Аксенов О.И.	61	Бушуев В.А.	322
Александров П.Л.	68, 71	В	
Андреев А.В.	228	Вакулов З.Е.	37, 47
Анкудинов А.В.	167	Валиев Х.Х.	177
Антонов А.С.	205, 209	Валуева С.В.	180
Аргунова Т.С.	251	Вартанян Т.А.	44
Аристов В.Ю.	215	Васильев А.Б.	228
Аронин А.С.	61	Васильев А.Л.	198, 212
Артемов В.В.	227	Васильева В.И.	59
Артюков И.А.	312	Вергелес П.С.	17
Асадчиков В.Е.	228, 254, 274, 321, 325, 327, 329, 331	Виноградов А.В.	312
Атаханов А.А.	168, 221	Вишняков Е.А.	352
Афанасьев М.С.	205	Власов А.Н.	177
Ахсахалян А.А.	299	Волк Т.Р.	175
Ашуров Н.Р.	171	Волков В.В.	321, 327
Ашуров Н.Ш.	168, 171, 221	Волков Р.Л.	237, 64
Б		Второва В.С.	183
Багдасарян Э.Г.	258	Вылегжанина М.Э.	180
Байдакова М.В.	215	Г	
Бакина К.А.	354	Гаврилин И.М.	64
Баран Л.В.	173	Гаврус И.В.	261
Баранников А.А.	343	Гайнутдинов Р.В.	175, 197, 198, 207, 212
Бедин С.А.	228	Гарахин С.А.	289
Белов А.Ю.	261	Гасанов Н.Г.	264
Белянин А.Е.	98	Гетман Д.В.	338
Березин В.А.	214	Гоголев А.С.	258
Березовская Т.Н.	291	Голева Е.А.	59
Бешенков В.Г.	62	Гончаров Е.В.	37
Бизяев Д.А.	83	Горай Л.И.	291, 305
Бланк В.Д.	268	Гордиенко В.М.	228
Богачук Д.В.	276	Горкунов М.В.	227
Боднарчук Я.В.	175	Горячев А.В.	245
Бодягин С.Ю.	324	Гостева Е.А.	129, 39, 66
Божевольнов В.Б.	30	Грабовский Е.В.	324
Божко С.И.	217, 308	Градов О.В.	68, 71, 74
Бокачук Д.В.	354	Гребенев В.В.	207
Большаков Е.П.	338	Гременок В.Ф.	25, 48
		Грибов А.Н.	324
		Григорьев В.А.	325, 327

Григорьев М.В.	254, 329, 331	Зиганшин М.А.	199
Григорьева Д.Д.	77	Зиганшина С.А.	199
Губанова Г.Н.	185	Знаменский А.Г.	62
Губанова Д.П.	133	Золотов Д.А.	321
Гусакова О.В.	78, 80	Золотов Д.А.	325, 327, 329
Гусакова С.В.	78	Зорина М.В.	266, 299
Гусев Г.А.	248	Зуев С.Ю.	289
Д		Зыков А.В.	89
Дементьев П.А.	23, 188	И	
Дементьева Е.В.	23, 99, 188	Иванов Д.В.	205, 209
Денисов В.Н.	268	Иванова А.И.	106, 205
Дергачева М.Б.	48	Иванова О.П.	192
Дерягина И.Л.	103	Ивлиев П.Н.	145
Долгова С.В.	118	Игнатьев В.В.	145
Долуденко И.М.	83	Ильин Н.В.	144
Дремова Н.Н.	98	Ильина М.В.	190
Дрмеян Г.Р.	256	Илясов А.Р.	66
Дроздова Н.Ф.	91	Ингачева А.С.	339
Дубатовка Е.И.	219	Ионов А.М.	217, 308
Дунаев А.Г.	321	Иорданский М.А.	133
Дунаева Г.Г.	210	Иржак Д.В.	275
Дунаевский М.С.	188	К	
Дылыков Б.Ц.	195	Казаков И.П.	134
Дымшиц Ю.М.	274	Казимова А.И.	264
Дьячкова И.Г.	228, 321, 325, 327, 329	Казьмирук В.В.	231, 233
Дюков В.Г.	82	Калманович В.В.	42
Е		Каминская Т.П.	60
Елисеев С.И.	338	Камынин А.В.	149
Емелин Е.В.	275	Каптелов Е.Ю.	91
Емельченко Г.А.	140	Карнет Ю.Н.	177
Ж		Кашевич И.Ф.	197
Жеребцов Д.Д.	82	Кладко В.П.	25
Жигалина О.М.	83	Клименко И.В.	93
Жохов А.А.	140	Кнотько А.В.	96
Жук Н.А.	354	Князев М.А.	243
Журавлева Т.С.	192	Кобец А.С.	59
З		Коваленко Е.С.	334
Забродин И.Г.	289	Ковальский А.Н.	245
Завьялов С.А.	192	Ковальчук М.Н.	149
Загорский Д.Л.	83	Ковешников С.В.	243
Зайцев Ю.А.	68	Колесников А.О.	352
Зайцева Ю.С.	85	Колосов В.Ю.	159
Залесский В.Б.	25	Комиссаров М.Д.	44
Заморянская М.В.	23, 99, 248	Коморников В.А.	198, 207
Зарецкая Е.П.	25	Кон В.Г.	251, 277, 315, 346
Зверев Д.А.	280, 343	Конарев П.В.	325, 327
Зерница Д.А.	87	Коновко А.А.	228
		Кононова С.В.	185

Коплак О.В.	98	Марченко В.А.	62
Корнев Ю.В.	177	Масалов В.М.	140
Коротницкая-Седловец Д.М.	243	Маслобоева С.М.	111
Корыткова Э.Н.	185	Матвеев В.А.	109
Костылев Д.В.	59	Медведская П.М.	234
Кочарян В.Р.	258	Мехрабова М.А.	28, 264
Кравец В.А.	99	Мигаль Е.А.	228
Крайнова Г.С.	144	Минаев Н.В.	228
Кривоносов Ю.С.	321, 331	Минашкин В.М.	133
Криничная Е.П.	192	Митина А.А.	113
Кротова Л.И.	321	Митрофанов А.В.	352
Кудряшова Ю.О.	64	Митрофанов К.Н.	324
Кузиева М.М.	168	Митусова К.А.	180
Кузнецов С.М.	280	Михайленко М.С.	266, 299
Кузьмин А.В.	118	Михайловский В.Ю.	30, 143
Кукин В.Н.	134	Мкртчян А.Г.	258
Куланчиков Ю.О.	17	Можчиль Р.Н.	308
Куликаускас В.С.	245	Молодцов С.Л.	215
Кулумбетов А.С.	168	Молодцова О.В.	215
Курганов И.Г.	231, 233	Моргунов Р.Б.	98
Курганский С.И.	27	Морозова А.С.	199
Л		Мохов Д.В.	291
Лапега А.В.	195	Мошников В.А.	109
Лапкин А.В.	274	Муравьева Т.И.	154
Ларионов Ю.В.	100	Н	
Лашкова А.К.	197	Назьмов В.П.	228
Леонов Н.Б.	44	Нарикович А.С.	343
Леонтьева К.А.	50	Наумов А.П.	32
Лобанов Л.Н.	103	Нащекин А.В.	291
Логинов А.Б.	214	Некипелов С.В.	276
Логинов Б.А.	214	Некипелов С.В.	354
Ломов А.А.	261, 268	Некрасов А.Н.	62
Лопатин А.Я.	289	Некрашевич Д.А.	219
Лятун И.И.	234	Нечай А.Н.	289, 294, 310
Ляхова М.Б.	209	Николаев Д.П.	254
М		Николайчик В.И.	149
Макарова И.П.	198, 207, 212	Никулина А.А.	118
Маклакова И.А.	68, 71	Новак А.В.	201
Максимов Ю.В.	152	Новак В.Р.	201
Маликов И.В.	214	Новиков Ю.А.	119, 121, 123, 125
Малышев И.В.	299, 336, 349	Нуриев Г.Р.	264, 28
Малышкина И.А.	198, 207	О	
Малышкина О.В.	106	Оболенская Л.Н.	129
Малютина-Бронская В.В.	25	Овчаров А.В.	145
Мамадиёров Б.Н.	168	Орехов Ф.К.	74
Манякин М.Д.	27	Орлов В.И.	17, 53
Мараева Е.В.	109	Осотова О.И.	190
Мартюшов С.Ю.	261, 268		

П		Саенко А.В.	37
Панов Д.В.	83	Сазонов В.А.	134
Панормов И.Б.	343	Салащенко Н.Н.	289, 294, 310, 336
Патраков Е.И.	103	Самохвалов А.А.	338
Перекалов А.А.	289, 294, 310	Сапрыкина Н.Н.	185
Пермяков Н.В.	35	Сафарзаде А.А.	203
Пестов А.Е.	266, 289, 299	Свекло И.	217
Петржик Е.А.	197	Свечников М.В.	296
Петрова О.В.	276, 354, 356	Сдобняков Н.Ю.	205, 209
Пирогов Е.В.	291	Седловец Д.М.	32, 66
Плешков Р.С.	289, 296	Селезнева Е.В.	198, 207, 212
Плотицына О.А.	275	Семенов В.Н.	217
Подурец К.М.	334	Семенов Н.А.	177
Полищук В.А.	44	Семенова Е.М.	205, 209, 210
Полковников В.Н.	289, 296, 299	Сенкевич С.В.	91
Поляков А.Я.	17	Сергушичев К.А.	338
Поляков С.Н.	268	Середин Б.М.	261
Попов В.В.	60	Сивков В.Н.	276, 354
Попов В.К.	321	Сивков Д.В.	276, 354
Постнова Е.Ю.	217	Синицын А.В.	343
Поторочин Д.В.	215	Синкевич А.И.	209, 210
Потёмкин Ф.В.	228	Скандаков Р.Н.	276, 354
Привезенцев В.В.	245	Скороход А.И.	133
Приходько А.С.	85, 128, 134	Смертин Р.М.	289
Пронин В.П.	91	Смирнов А.А.	338
Пронин И.П.	91	Смирнов В.А.	37, 47, 165
Пузикова Д.С.	50	Смирнова И.А.	277, 283
Пунегов В.И.	261, 271	Снигирев А.А.	234, 280, 343
Р		Снигирева И.И.	234, 280, 343
Рабчинский М.К.	215	Снигиревский С.М.	143
Разбицкая Л.Е.	129	Соколов В.Н.	135
Разгулина О.В.	135	Соколов Д.В.	83
Ракшун Я.В.	349	Солтанович О.А.	243
Рассадин А.Э.	214	Сороковиков М.Н.	280
Рашидова С.Ш.	168, 171, 221	Старицын М.В.	91
Редькин А.Н.	113	Старков В.В.	32, 39, 66
Реунов Д.Г.	336, 349	Стебельков В.А.	82
Решетняк О.Б.	324	Степанцов Е.А.	136
Рожков В.А.	274	Степович М.А.	42
Рощин Б.С.	274	Суворов Э.В.	283, 325, 327
Рощупкин Д.В.	275	Суворова Е.И.	138
Рудич Н.В.	89	Суренков А.И.	145
Румянцев А.В.	201, 237	Сухаревич Д.А.	165
Румянцева В.Д.	308	Сухинина Н.С.	140
С		Т	
Савицкая Т.Н.	231, 233	Терешина И.С.	60
Садовская Н.В.	131, 133	Терещенко А.Н.	245
Садыков Р.М.	264	Терскова С.А.	183

Тимаков И.С.	207
Титова А.В.	143
Ткачев В.В.	144
Толстихина А.Л.	197, 198, 207, 212
Томаев В.В.	44
Томинов Р.В.	37, 47
Торопов М.Н.	299, 336
Третьяков С.А.	205
Трифанова Е.М.	321
Трунькин И.Н.	145
Трусова Е.А.	93
Туртин Д.В.	42

У

Уваров В.И.	331
Угрюмов И.С.	47
Улин Н.В.	215
Уразов К.А.	48
Уткин Д.Е.	238

Ф

Федорец А.Н.	144
Федорино А.С.	118
Федосеев М.Л.	91
Фещенко Р.М.	312
Фоломешкин М.С.	315, 346
Фомин Л.А.	214
Фукс А.А.	61

Х

Хайдарова С.А.	96
Хатипов Р.С.	131
Хатипов С.А.	131
Хмеленин Д.Н.	83
Ходос И.И.	98, 140
Хусурова Г.М.	50

Ц

Цыбин Н.Н.	289

Ч

Чайка А.Н.	215, 217
Черепанова Е.А.	274
Чернов В.А.	349
Чернов М.С.	135
Чернышев А.К.	266, 299
Чернышев Б.Д.	149
Чукалина М.В.	254, 331, 339
Чуховский Ф.Н.	327
Чхало Н.И.	266, 289, 294, 296, 299, 310, 336, 349

Ш

Шагвердян А.В.	258
Шакирова А.А.	248
Шаров В.А.	291
Шахобутдинов С.Ш.	221
Шевченко Д.А.	68
Шевырталов С.Н.	343
Шелков Г.А.	274
Шепелевич В.Г.	78, 87, 152
Ширяева В.Д.	156
Шишлов А.О.	324
Шкалей И.В.	154
Шкляев А.А.	238
Шмидт Е.В.	227
Шульпина И.Л.	268
Шут В.Н.	197

Щ

Щелоков И.А.	329
Щербакова Е.Н.	156, 219
Щербакова О.О.	154
Щёлоков И.А.	349

Ю

Югай С.М.	171, 221
Юнкин В.А.	234, 280
Юрина Л.В.	93
Юрковец Д.И.	135
Юшков А.А.	159

Я

Якиманский А.В.	180
Якимов Е.Б.	17, 53
Якимов Е.Е.	53, 113
Яфясов А.М.	30

A-Z

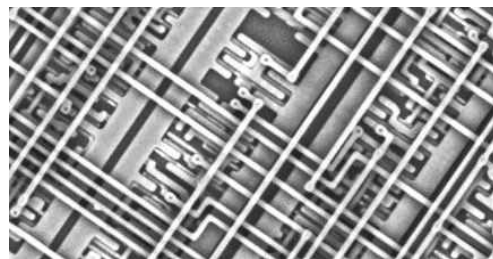
Akcaay N.	20
Bisht A.	217
Calarco R.	85
Ciobanu A.S.	215
Domanskaya I.N.	116
Ehrlich H.	356
Farrakhov B.F.	147
Fattakhov Ya.V.	147
Gapanovich M.V.	20
Gremenok V.F.	20
Heilmann M.	128
Khoroshko V.V.	20
Konovalov D.A.	147

Kozak N.V.	116	Rabkin E.	217
Kabashnikova L.F.	116	Rakitin V.V.	20
Lopes J.M.J.	128	Shvets I.V.	215
Makarova A.A.	215	Smirnov D.A.	215
Marchenko D.E.	215	Stepanov A.L.	147
Mertvischeva M.E.	116	Tetyannikov N.V.	116
Motyleva S.M.	116	Timpu D.	185
Musayeva N.N.	20	Valeev V.F.	147
Nuzhdin V.I.	147	Walls B.	215
Panischeva D.V.	116	Zallo E.	85
Piatlitskaya T.V.	20	Zaretskaya E.P.	20
Pilipovich T.S.	116	Zhussupbekov K.	215
Pyatlitski A.N.	20		



АО «НИИМЭ»

Россия, 124460, Москва, Зеленоград,
1-й Западный проезд, 12/1
www.niime.ru



Исследование, создание и внедрение передовых технологии проектирования и производства СБИС следующих поколений

- процессы переноса изображения
- формирование многоуровневой разводки
- анализ систем с металлическим затвором и high-к диэлектриком
- исследование и моделирование MONOS и FRAM
- исследование и моделирование МЭМС и интеграции SiP



Разработка технологий, операционных систем и продуктов

- RFID, микропроцессоры для приложений с высокими требованиями к безопасности, операционные системы



Международная кооперация и сотрудничество



Сотрудничество с институтами РАН



Объединенная конференция
«Электронно-лучевые технологии
и рентгеновская оптика в микроэлектронике»

КЭЛТ - 2021

