

Том 88, Номер 4

ISSN 0367-6765
Апрель 2024



ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



В журнале «Известия Российской академии наук. Серия физическая» публикуются полнотекстовые статьи, подготовленные по материалам лучших докладов, рекомендованных программными комитетами научных конференций, симпозиумов и совещаний, созываемых Российской академией наук.



НАУКА
— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 88, № 4, 2024

Взаимодействие ионов с поверхностью

- Компьютерное моделирование полной энергии и функции экранирования молекулы углерода в первом порядке теории возмущений
В. П. Кощев, Ю. Н. Штанов 524
- Динамика осаждения и удаления фторуглеродной пленки в циклическом процессе плазмохимического травления кремния
О. В. Морозов 531
- Пороговые значения параметров электронного облучения стекла, приводящего к электростатическим разрядам
Р. Х. Хасанишин, Д. В. Уваров 538
- Моделирование влияния неравномерности толщины диэлектрической пленки вдоль поверхности катода на его эмиссионные свойства в тлеющем газовом разряде
Г. Г. Бондаренко, М. Р. Фишер, В. И. Крестя 549
- Валидация расчетной модели распыления мишени в миниатюрном линейном ускорителе
И. М. Мамедов, И. А. Каньшин, М. С. Лобов, Н. В. Мамедов 555
- Влияние деформационного наноструктурирования на ионно-лучевую эрозию металлов
Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, М. А. Овчинников, Р. Х. Хисамов, Р. Р. Мулюков 564
- Процесс электролитно-плазменной катодной эксфолиации графита
Е. А. Грушевский, Н. Г. Савинский, В. И. Бачурин 572
- Эффекты микроструктуры углеродных материалов при ионно-лучевой модификации поверхности
Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, Е. А. Воробьева, М. А. Овчинников, В. В. Слепцов, Р. А. Цырков 577
- Высокочастотный ионный двигатель с магнитным экранированием стенок разрядной камеры
В. К. Абгарян, Д. С. Демченко, А. В. Мельников, О. Д. Пейсахович 584
- Применение плазменных и ионно-лучевых технологий для производства покрытий на электроды кардиостимуляторов
О. И. Обрезков, В. А. Базылев, Ю. В. Мартыненко, М. Ю. Нагель 591
- Гибридизация Фабри-Перо и таммовских мод в пространственно-неоднородном магнитофотонном кристалле
О. А. Томилина, А. Л. Кудряшов, А. В. Каравайников, С. Д. Ляшко, Е. Т. Милукова, В. Н. Бержанский, С. В. Томилин 599

Магнитные явления и умные композитные материалы

- Моделирование параметров магнитного гистерезиса раковин фораминифер Срединно-Атлантического хребта
Е. С. Сергиенко, С. Ю. Янсон, К. Г. Гареев, П. В. Харитонский, А. Ю. Ралин, Т. С. Шейдаев, Е. А. Сетров 609

Ферромагнитный резонанс и магнитная анизотропия композиционно модулированных нитей на основе 3-d металлов	
<i>Е. А. Денисова, Л. А. Чеканова, С. В. Комогорцев, Р. С. Исхаков, И. Г. Важенина, И. В. Немцев, О. А. Ли</i>	618
Исследование нагрева в режиме ФМР изотропного суперпарамагнетика на примере наночастиц ферригидрита биогенного происхождения	
<i>С. В. Столяр, О. А. Ли, А. М. Воротынов, Д. А. Великанов, Н. Г. Максимов, Р. С. Исхаков, В. П. Ладыгина, А. О. Шохрина</i>	623
Магнитные наночастицы, полученные методом импульсной лазерной абляции тонких пленок кобальта в воде	
<i>И. О. Джунь, В. Ю. Нестеров, Д. В. Шулейко, С. В. Заботнов, Д. Е. Преснов, Ю. А. Алехина, Е. А. Константинова, Н. С. Перов, Н. Г. Чеченин</i>	627
Влияние размера частиц на микроструктурные и магнитные свойства никель-цинкового ферритового порошка	
<i>Е. В. Николаев, Е. Н. Лысенко, С. Бобуек, А. П. Суржиков</i>	638
ИК магнитопропускание в двойном манганите $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ с разной степенью упорядочения в А-позиции	
<i>Е. В. Мостовщикова, Е. В. Стерхов, С. В. Пряничников, С. Г. Титова</i>	645
К теории кинетики перемангничивания магнитных композитов	
<i>А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова</i>	653
Упругие свойства магнитоактивного эластомера	
<i>Г. В. Степанов, П. А. Стороженко</i>	660
Исследование физических свойств пьезоэлектрического композита поливинилиденфторид – цирконат-титанат свинца	
<i>В. В. Савин, М. А. Керученко, П. А. Ершов, П. А. Воронцов, А. А. Игнатов, В. В. Родионова</i>	668
Получение и электронный транспорт в тонких пленках иридата стронция	
<i>И. Е. Москаль, А. М. Петржик, Ю. В. Кислинский, А. В. Шадрин, Г. А. Овсянников, Н. В. Дубицкий</i>	673
Стрикционно-индуцированные напряжения в магнитоактивном эластомере	
<i>О. В. Столбов, Ю. Л. Райхер</i>	677
Исследование магнитных и оптических свойств Ni@Au нанотрубок для локальной противораковой терапии	
<i>А. А. Аникин, Е. Е. Шумская, С. А. Бедин, И. М. Долуденко, Д. Р. Хайретдинова, В. К. Беляев, В. В. Родионова, Л. В. Панина</i>	683
Влияние фактора заполнения на коэффициент отражения и экваториальный эффект Керра двумерных магнитоплазменных кристаллов на основе пермаллоя	
<i>Д. В. Мурзин, В. К. Беляев, К. А. Гриценко, В. В. Родионова</i>	689

CONTENTS

Volume 88, No 4, 2024

Ion-Surface Interactions

- Computer simulation of the total energy and the shielding function of a carbon molecule in the first order of perturbation theory
V. P. Koshcheev, Yu. N. Shtanov 524
- Dynamics of deposition and removal of a fluorocarbon film in the cyclic process of plasma-chemical etching of silicon
O. V. Morozov 531
- Determination of threshold values of parameters of electronic irradiation of glass leading to electrostatic discharges
R. H. Khasanshin, D. V. Ouvarov 538
- Modeling of influence of the insulating film thickness non-uniformity along the cathode surface on its emission properties in glow gas discharge
G. G. Bondarenko, M. R. Fisher, V. I. Kristya 549
- The computational model validating of target sputtering in a miniature linear accelerator
I. M. Mamedov, I. A. Kanshin, M. S. Lobov, N. V. Mamedov 555
- Effect of deformation nanostructuring on ion-beam erosion of metals
N. N. Andrianova, A. M. Borisov, M. A. Ovchinnikov, R. K. Khisamov, R. R. Mulyukov 564
- The process of electrolyte-plasma cathode exfoliation of graphite
E. A. Grushevski, N. G. Savinski, V. I. Bachurin 572
- Effects of the microstructure of carbon materials under ion-beam surface modification
N. N. Andrianova, A. M. Borisov, E. A. Vorobyeva, M. A. Ovchinnikov, V. V. Sleptsov, R. A. Tsyrvkov 577
- Radio-frequency ion thruster with magnetic shielding of the discharge chamber walls
V. K. Abgaryan, D. S. Demchenko, A. V. Melnikov, O. D. Peisakhovich 584
- Application of plasma and ion beam technologies to produce coatings on pacemaker electrodes
O. I. Obrezkov, V. A. Bazylev, Yu. V. Martynenko, M. Yu. Nagel 591
- Fabry-Perot and Tamm modes hybridization in spatially non-homogeneous magneto-photonic crystal
O. A. Tomilina, A. L. Kudryashov, A. V. Karavaynikov, S. D. Lyashko, E. T. Milyukova, V. N. Berzhansky, S. V. Tomilin 599

Magnetic Phenomena and Smart Composite Materials

- Modeling of magnetic hysteresis parameters in foraminiferal shells of the Mid-Atlantic Ridge
E. S. Sergienko, S. Yu. Janson, K. G. Gareev, P. V. Kharitonetskii, A. Yu. Ralin, T. S. Sheidaev, E. A. Setrov 609
- Ferromagnetic resonance and magnetic anisotropy of 3-d metal wires with gradients of composition
E. A. Denisova, L. A. Chekanova, S. V. Komogortsev, R. S. Iskhakov, I. G. Vazhenina, I. V. Nemtsev, O. A. Li 618

Investigation of ferromagnetic resonance heating of isotropic superparamagnetic on the example of biogenic ferrihydrite nanoparticles	
<i>S. V. Stolyar, O. A. Li, A. M. Vorotynov, D. A. Velikanov, N. G. Maksimov, R. S. Iskhakov, V. P. Ladygina, A. O. Shokhrina</i>	623
Magnetic nanoparticles produced by pulsed laser ablation of thin cobalt films in water	
<i>I. O. Dzhan, V. Yu. Nesterov, D. V. Shuleiko, S. V. Zaboltnov, D. E. Presnov, Yu. A. Alekhina, E. A. Konstantinova, N. S. Perov, N. G. Chechenin</i>	627
Influence of particle size on the microstructure and magnetic properties of nickel-zinc ferrite powder	
<i>E. V. Nikolaev, E. N. Lysenko, S. Bobuyok, A. P. Surzhikov</i>	638
IR magnetotransmission in double NdBaMn ₂ O ₆ manganite with different degrees of ordering in A-position	
<i>E. V. Mostovshchikova, E. V. Sterkhov, S. V. Pryanichnikov, S. G. Titova</i>	645
To the theory of remagnetization kinetics of magnetic composites	
<i>A. Yu. Zubarev, L. Yu. Iskakova</i>	653
Elastic properties of a magnetic elastomer	
<i>G. V. Stepanov, P. A. Storozhenko</i>	660
Study of the physical properties of piezoelectric fluoride – lead zirconate-titanate composite	
<i>V. V. Savin, M. A. Keruchenko, P. A. Ershov, P. A. Vorontsov, A. A. Ignatov, V. V. Rodionova</i>	668
Production and electronic transport in thin films of strontium iridate	
<i>I. E. Moskal, A. M. Petrzhik, Yu. V. Kislinskii, A. V. Shadrin, G. A. Ovsyannikov, N. V. Dubitskiy</i>	673
Striction-induced stresses in a magnetoactive elastomer	
<i>O. V. Stolbov, Yu. L. Raikher</i>	677
Study of magnetic and optical properties of Ni@Au nanotubes for local anti-cancer therapy	
<i>A. A. Anikin, E. E. Shumskaya, S. A. Bedin, I. M. Doludenko, D. R. Khairtdinova, V. K. Belyaev, V. V. Rodionova, L. V. Panina</i>	683
Influence of filling factor on reflectivity and transversal Kerr effect of permalloy-based two-dimensional magnetoplasmonic crystals	
<i>D. V. Murzin, V. K. Belyaev, Ch. Gritsenko, V. V. Rodionova</i>	689

Взаимодействие ионов с поверхностью

Редактор тематического выпуска
канд. физ.-мат. наук **Ю. М. Гаспарян**

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ И ФУНКЦИИ ЭКРАНИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ УГЛЕРОДА В ПЕРВОМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

© 2024 г. В. П. Кошечев^{1, *}, Ю. Н. Штанов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)”, филиал “Стрела”, Жуковский, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тюменский индустриальный университет”, филиал “Сургутский институт нефти и газа”, Сургут, Россия

*E-mail: koshcheev1@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

В рамках нового подхода к задаче вычисления полной энергии двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений показано, что функция экранирования потенциальной энергии является решением уравнения диффузионного типа, в котором роль временной переменной играет средний квадрат амплитуды коллективных колебаний электронов в расчете на одну степень свободы. Выполнен расчет полной энергии двух атомов углерода в основном и возбужденных состояниях.

DOI: 10.31857/S0367676524040013, EDN: QJAJSF

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что задача вычисления полной энергии двухатомной молекулы может быть решена с помощью нейронных сетей [1–3], уравнения Хартри-Фока или теории функционала плотности, которые построены на одноэлектронном приближении многоэлектронного стационарного уравнения Шредингера [4,5]. В [6,7] было предложено искать решение многоэлектронного уравнения Шредингера с помощью стационарной теории возмущений, нулевой член разложения которой описывает изолированные атомы. Было показано, что в первом порядке теории возмущений полная энергия двухатомной молекулы состоит из суммы полных энергий изолированных атомов и потенциальной энергии взаимодействия между ними, которая является функционалом, зависящим от электронных плотностей изолированных атомов.

Новый подход к вычислению полной энергии двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений с учетом принципа Паули и коллективных (плазменных) колебаний атомных электронов был предложен в [6–7]. В настоящей публикации вычисляется полная энергия взаимодействия двух атомов углерода с помощью решения системы нелинейных уравнений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Двухатомную молекулу будем описывать с помощью стационарного уравнения Шредингера

$$H\psi = E\psi. \quad (1)$$

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде

$$H = H^0 + U, \quad (2)$$

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 + \vec{r}_{1j_1} - \vec{r}_2 - \vec{r}_{2j_2}|} - \sum_{j_1=1}^{Z_1} \frac{Z_2 e^2}{|\vec{r}_1 + \vec{r}_{1j_1} - \vec{r}_2|} - \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{Z_1 e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{r}_{2j_2}|}, \quad (3)$$

где U – потенциальная энергия взаимодействия двух атомов; $\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$ – координаты первого и второго атомного ядра; $\vec{r}_1 + \vec{r}_{1j_1}$ и $\vec{r}_2 + \vec{r}_{2j_2}$ – координаты j_1 -го и j_2 -го электронов первого и второго атома, соответственно; $\vec{r}_1 + \vec{r}_2 = \vec{r} + \delta\vec{r}$; коллективные колебания атомных электронов и ядер описываются вектором $\delta\vec{r} = \delta\vec{r}_{\text{nucl.}} + \delta\vec{r}_{\text{el.}}$; $r = |\vec{r}|$ – расстояние между атомами в молекуле.

Решение уравнения (1) с гамильтонианом (2) будем искать с помощью теории возмущений $\psi = \psi^0 + \psi^1 + \dots$ и $E = E^0 + E^1 + \dots$. Потенциальную энергию (электронные термы) двухатомной молекулы будем искать в первом порядке теории возмущений

$$E^1 = \langle \psi^0 | U | \psi^0 \rangle, \quad (4)$$

где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ были введены Дираком [8].

Гамильтониан H^0 представим в виде $H^0 = H_1^0 + H_2^0$, где H_i^0 – гамильтониан i -го атома; $i=1,2$.

Решение уравнения Шредингера $H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0$ будем искать в виде $\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0$ и $E^0 = E_1^0 + E_2^0$, где уравнение Шредингера для i -го изолированного атома имеет вид

$$H_i^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0, \quad (5)$$

где $\psi_i^0 = \psi_i^0(\vec{r}_{i1}, \vec{r}_{i2}, \dots, \vec{r}_{iZ_i})$.

Флуктуации потенциальной энергии взаимодействия (3) вызываются квантовыми флуктуациями, которые испытывают атомные электроны. Известно [9], что коллективные колебания атомных ядер в двухатомной молекуле описываются с помощью уравнения движения для одной частицы с приведенной массой

$$\mu_{\text{nucl.}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (6)$$

где m_1 и m_2 – массы атомных ядер первого и второго атома, соответственно.

Коллективные (плазменные) колебания атомных электронов в двухатомной молекуле будем описывать с помощью уравнения движения для одной частицы с приведенной массой

$$\mu_{\text{el.}} = \chi m_e, \quad (7)$$

где m_e – масса покоя электрона, а χ – варьируемый параметр, который будет определен ниже. Если $\chi = 0.5$, то это задача двух тел, но в коллективных колебаниях участвуют электроны двух атомов.

Так как средний квадрат амплитуды ядерных колебаний много меньше среднего квадрата амплитуды электронных колебаний в одной и той же потенциальной яме, то при усреднении потенциальной энергии взаимодействия двух атомов учитывались только коллективные колебания атомных электронов. Усреднение по квантовым флуктуациям местоположения атомных электронов будем осуществлять с помощью метода [10], который Бете использовал для вычисления атомного форм-фактора, а усреднение по коллективным колебаниям атомных электронов выполним по квадрату модуля волновой функции гармонического

осциллятора в основном состоянии. Соответствующие средние будем обозначать $\langle \psi_1^0 | U | \psi_1^0 \rangle = \langle \dots \rangle_{e1}$, $\langle \psi_2^0 | U | \psi_2^0 \rangle = \langle \dots \rangle_{e2}$ и $\langle \psi^0 | U | \psi^0 \rangle_{\text{pl}} = \langle \dots \rangle_{\text{pl}}$.

Разложим потенциальную энергию взаимодействия (3) в интеграл Фурье

$$U = \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) + \frac{4\pi e^2}{k^2} \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_{1j_1} - \vec{r}_{2j_2})) - \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_{1j_1})) - \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{2j_2})) \right). \quad (8)$$

Усредним (8) по квадрату модуля волновой функции электронов первого атома

$$\langle U \rangle_{e1} = \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \left[\frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) + \frac{4\pi e^2}{k^2} \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_{1j_1} - \vec{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e1} - \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_{1j_1})) \right\rangle_{e1} - \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{2j_2})) \right], \quad (9)$$

$$\left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_{1j_1} - \vec{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e1} = F_1(k) \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{2j_2})), \quad (10)$$

$$\left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_{1j_1})) \right\rangle_{e1} = F_1(k) \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)), \quad (11)$$

где $F_1(k)$ – атомный форм-фактор; $F_1(0) = Z_1$.

Произведем усреднение $\langle U \rangle_{e1}$ по квадрату модуля волновой функции электронов второго атома:

$$\begin{aligned} \langle U \rangle_{e1,e2} = & \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) - \right. \\ & \left. - \frac{4\pi e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) \left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e2} \right); \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e2} = & \\ = F_2(k) \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)). \end{aligned} \quad (13)$$

Усредним потенциальную энергию взаимодействия двух атомов по квадрату модуля волновой функции гармонического осциллятора в основном состоянии:

$$\langle U(r) \rangle_{e1,e2,pl.} = \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} U(k) \exp[-k^2 \Delta] \exp(i\vec{k}\vec{r}), \quad (14)$$

где $U(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)][Z_2 - F_2(k)]$ — Фурье-компонента потенциальной энергии взаимодействия двух атомов; $\Delta = \frac{\hbar}{4\omega_{\text{el.}}}$ — средний квадрат амплитуды коллективных колебаний атомных электронов в расчете на одну степень свободы;

упругая постоянная $\omega_{\text{el.}}^2 = U''(r_{\text{min}})$ есть значение второй производной в минимуме потенциальной энергии молекулы.

Известно, что волновая функция двухатомной молекулы должна быть антисимметричной относительно перестановки координат, определяющих местоположения электронов. Если волновая функция двухатомной молекулы выбрана в виде произведения волновых функций изолированных атомов $\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0$, то обменные силы будут учитываться отдельно для электронов изолированных атомов и отдельно для электронов, которые принадлежат первому и второму атомам.

Аналогично тому, как это делается в кинетической теории [11] добавим к выражению для Фурье-компоненты потенциальной энергии взаимодействия двух атомов множитель $(1 - F_1(k)/Z_1)(1 - F_2(k)/Z_2)$, с помощью которого будем учитывать принцип Паули. Величины $F(k)/Z$ являются Фурье-компонентами плотности распределения атомных электронов для первого и второго атомов, которые нормированы на единицу. Тогда

$$\begin{aligned} U_S(k, \Delta) &= U_S(k) \exp[-k^2 \Delta], \\ U_S(k) &= \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right] \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right] U(k). \end{aligned} \quad (15)$$

Если $s = 0$, то принцип Паули не учитывается и $U_0(k) = U(k)$. Выражение для потенциальной энергии взаимодействия двух атомов (электронного терма) запишем в виде

$$U_S(r, \Delta) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi_S(r, \Delta), \quad (16)$$

где $\Phi_S(r, \Delta) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{1}{k} U_S(k) \exp[-k^2 \Delta] \sin(kr) dk$ —

функция экранирования потенциальной энергии.

Непосредственной подстановкой можно показать, что функция экранирования потенциальной энергии является решением уравнения диффузионного типа

$$\frac{\partial \Phi_S(r, \Delta)}{\partial \Delta} = \frac{\partial^2 \Phi_S(r, \Delta)}{\partial r^2}. \quad (17)$$

Так как функция экранирования удовлетворяет граничным $\Phi_S(0, \Delta) = 0$ и начальным условиям $\Phi_S(r, 0) = \Phi_S(r_0)$, то решение уравнения диффузионного типа может быть записано в виде [12]

$$\Phi_S(r, \Delta) = \int_0^\infty G(r, r_0, \Delta) \Phi_S(r_0) dr_0, \quad (18)$$

где $G(r, r_0, \Delta) = (4\pi\Delta)^{-1/2} \left[\exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{4\Delta}\right) - \exp\left(-\frac{(r+r_0)^2}{4\Delta}\right) \right]$ — фундаментальное решение

(функция Грина) уравнения диффузионного типа.

Если атомный форм-фактор выбран в виде экранированного кулоновского потенциала

$$F(k) = \frac{Z\mu^2}{\mu^2 + k^2}, \quad (19)$$

где μ^{-1} — длина экранирования, то начальное условие без учета принципа Паули найдем в виде [13]

$$\Phi_0(r, 0) = \frac{1}{2} (2 - \mu r) \exp(-\mu r). \quad (20)$$

С помощью (18–20) вычислим функцию экранирования потенциальной энергии без учета принципа Паули

$$\Phi_0(r, \Delta) = \frac{\exp(\mu^2 \Delta)}{4} \left[(2 - \mu r + 2\mu^2 \Delta) \exp(-\mu r) \times \right. \\ \left. \times \operatorname{erfc}\left(-\frac{r}{2\Delta^{1/2}} + \mu\Delta^{1/2}\right) - (2 + \mu r + 2\mu^2 \Delta) \times \right. \\ \left. \times \exp(\mu r) \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{2\Delta^{1/2}} + \mu\Delta^{1/2}\right) \right], \quad (21)$$

где $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$, $\operatorname{erf}(x)$ – функция ошибок.

Если начальное условие $\Phi_S(r, 0)$ выберем с учетом принципа Паули

$$\Phi_S(r, 0) = \\ = \frac{1}{48} (48 - 57\mu r + 15\mu^2 r^2 - \mu^3 r^3) \exp(-\mu r), \quad (22)$$

то функция экранирования потенциальной энергии с учетом принципа Паули примет вид

$$\Phi_S(r, \Delta) = \frac{1}{96\sqrt{\pi}} \left[\mu^2 \Delta^{1/2} r (60 + 16\mu^2 \Delta) \exp\left(-\frac{r^2}{4\Delta}\right) + \right. \\ + \sqrt{\pi} \exp(-\mu r + \mu^2 \Delta) \operatorname{erfc}\left(-\frac{r}{2\Delta^{1/2}} + \mu\Delta^{1/2}\right) \times \\ \times (8\mu^6 \Delta^3 - \mu^3 (r^3 + 66\Delta r) + 6\mu^4 \Delta (r^2 + 12\Delta) + \\ + 3\mu^2 (5r^2 + 48\Delta) - 12\mu^5 \Delta^2 r - 57\mu r + 48) - \\ - \sqrt{\pi} \exp(\mu r + \mu^2 \Delta) \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{2\Delta^{1/2}} + \mu\Delta^{1/2}\right) \times \\ \times (8\mu^6 \Delta^3 + \mu^3 (r^3 + 66\Delta r) + 6\mu^4 \Delta (r^2 + 12\Delta) + \\ + 3\mu^2 (5r^2 + 48\Delta) + 12\mu^5 \Delta^2 r + 57\mu r + 48) \left. \right]. \quad (23)$$

В [7] было показано, что учет коллективных колебаний атомных электронов приводит к самосогласованной системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial U(r, \Delta)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial^2 U(r, \Delta)}{\partial r^2} = \frac{\hbar^2}{16\chi m_e \Delta^2}, \end{cases} \quad (24)$$

где $U(r, \Delta)$ зависит от Δ согласно (16).

С помощью уравнения (17) перепишем (24) в виде

$$\begin{cases} \frac{\partial U(r, \Delta)}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial \Delta} \left(U(r, \Delta) + \Delta \frac{\partial^2 U(r, \Delta)}{\partial r^2} \right) = 0. \end{cases} \quad (25)$$

Известно [4], что вместо многочастичного уравнения Шредингера (5) строятся одночастичные приближения на основе уравнений Хартри–Фока или формализма теории функционала плотности. Фурье-компонента плотности распределения электронов атома углерода имеет вид

$$F(k) = \int n(\vec{r}) \cdot \exp(-ik\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (26)$$

где $n(\vec{r}) = 2|\psi_{1s}(\vec{r})|^2 + 2|\psi_{2s}(\vec{r})|^2 + 2|\psi_{2p}(\vec{r})|^2$ представляет собой электронную плотность изолированного атома углерода.

Волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированных атомов и ионов углерода, и энергии E_i^0 представлены в [14]. Таким образом, полная энергия двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений является функционалом

$$E = E_1^0[n_1(\vec{r})] + E_2^0[n_2(\vec{r})] + U[n_1(\vec{r}), n_2(\vec{r})], \quad (27)$$

где $n_1(\vec{r})$ и $n_2(\vec{r})$ – электронные плотности первого и второго изолированного атома, соответственно.

Условие применимости поправки в первом порядке теории возмущений к энергии системы в невозмущенном состоянии имеет вид

$$|U(r)| \ll |E^0|. \quad (28)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численное решение системы уравнений (25) для приближения Хартри–Фока, представлено на рис. 1 и табл. 1 для основного и возбужденных состояний молекулы углерода. Для экранированного кулоновского потенциала решение системы (25) дает значения $\Delta = 0.132 \text{ \AA}^2$ при $\mu = 2.233 \text{ \AA}^{-1}$.

На рис. 2 представлены значения интеграла (16) в приближении экранированного кулоновского потенциала с учетом принципа Паули, которые вычислены с помощью метода численного интегрирования и с помощью функции экранирования. Так как оба метода расчета приводят к совпадающим между собой результатам, то это свидетельствует о достоверности метода численного интегрирования. Число слагаемых при использовании экранированного кулоновского потенциала невелико, в отличие от приближения Хартри–Фока, где

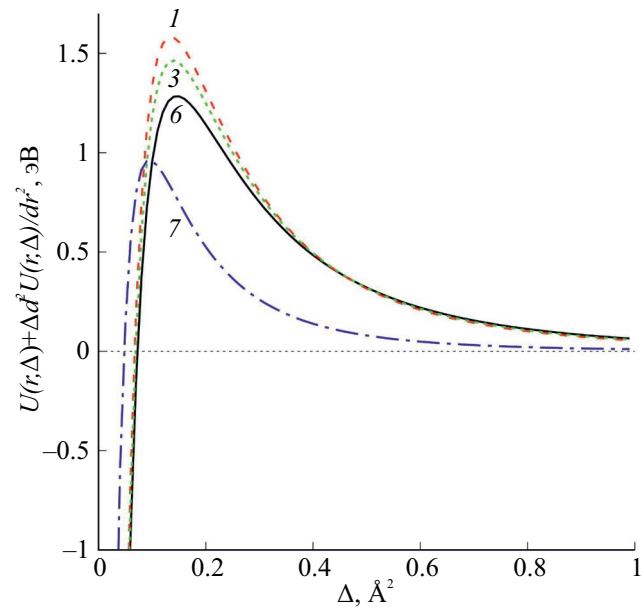


Рис. 1. График функции $U(r, \Delta) + \Delta d^2U(r, \Delta)/dr^2$ при $\partial U(r, \Delta)/\partial r = 0$, где кривая 1 – для состояния $C(3p)+C(3p)$; кривая 3 – для состояния $C(1d)+C(1d)$; кривая 6 – для состояния $C(1s)+C(1s)$; кривая 7 – для состояния $C^+(1s)+C^+(1s)$.

Таблица 1. Решение системы уравнений (24) и (25) для приближения Хартри–Фока молекул углерода для основного и возбужденного состояния.

Молекула	$\Delta, \text{\AA}^2$	χ
$C(1s)+C(1s)$	0.1462	0.8602
$C(3p)+C(3p)$	0.1346	0.7790
$C(1d)+C(1d)$	0.1391	0.8075
$C^+(1s)+C^+(1s)$	0.0950	1.8451
$C(3p)+C(1d)$	0.1368	0.7931
$C(3p)+C(1s)$	0.1398	0.8180
$C(1d)+C(1s)$	0.1424	0.8331

число слагаемых порядка 350000. Таким образом, вычисление потенциальной энергии взаимодействия (16) с атомными форм-факторами в приближении Хартри–Фока будет выполнено с помощью метода численного интегрирования.

На рис. 3 и рис. 4 представлены результаты расчета полной энергии и потенциальной энергии, соответственно, для двух атомов углерода в основном и возбужденных состояниях в сравнении результатами работы [15].

Дополнительные материалы к статье размещены в [16].

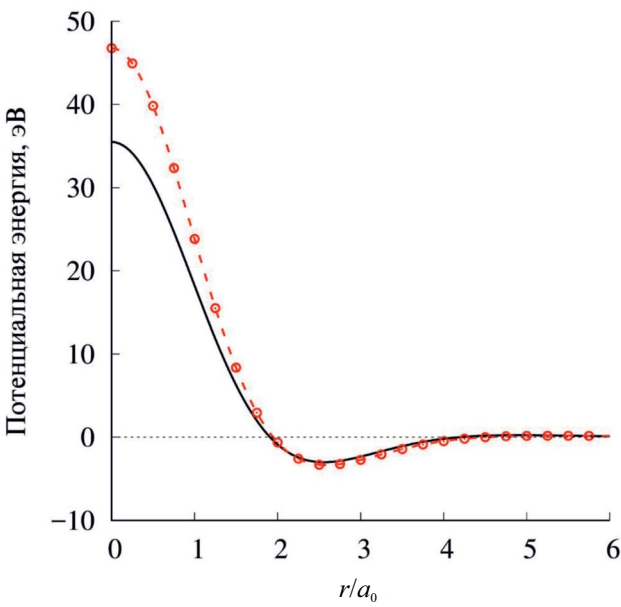


Рис. 2. Потенциальная энергия взаимодействия для молекулы углерода в состоянии $C(3p)+C(3p)$ в приближении Хартри–Фока (черная сплошная линия). Результаты расчетов потенциальной энергии взаимодействия в приближении экранированного кулоновского потенциала с учетом принципа Паули обозначены: 1) пунктирной линией – вычисления с помощью решения уравнения (17), 2) кружками – интеграл (16), вычисленный с помощью численного интегрирования.

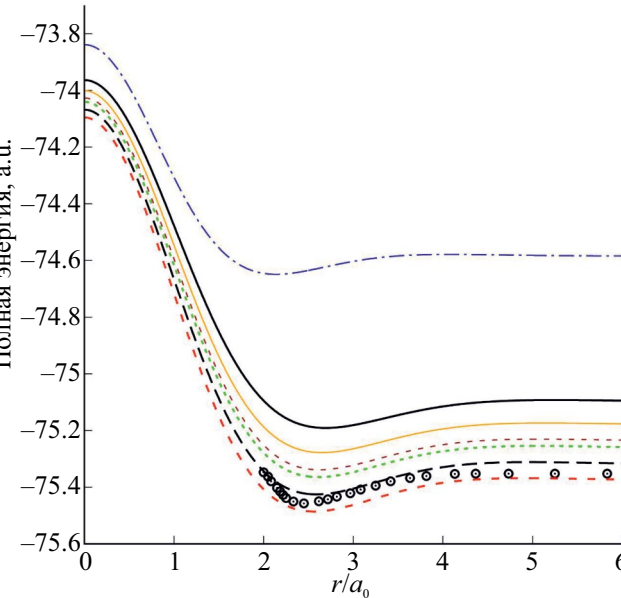


Рис. 3. Результаты сравнения расчетов [15] (обозначено $\circ$) и полной энергии молекулы углерода для состояний: 1 – $C(3p)+C(3p)$; 2 – $C(3p)+C(1d)$; 3 – $C(1d)+C(1d)$; 4 – $C(3p)+C(1s)$; 5 – $C(1d)+C(1s)$; 6 – $C(1s)+C(1s)$; 7 – $C^+(1s)+C^+(1s)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren W., Fu W., Wu X., Chen J. // Nature Commun. 2023. V. 14. No. 1. P. 1860.
2. Qian Y., Fu W., Ren W., Chen J. // J. Chem. Phys. 2022. V. 157. No. 16. Art. No. 164104.
3. Barrett T.D., Malyshev A., Lvovsky A.I. // Nature Mach. Intell. 2022. V. 4. No. 4. P. 351.
4. Сарры А.М., Сарры М.Ф. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 6. С. 1237; Sarry A.M., Sarry M.F. // Phys. Solid State. 2012. V. 54. No. 6. P. 1315.
5. Wang Z., Neese F. // J. Chem. Phys. 2023. V. 158. No. 18. Art. No. 184102.
6. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 10. С. 28; Koshcheev V.P., Shtanov Y.N. // Tech. Phys. Lett. 2022. V. 48. No. 10. P. 123.
7. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 3. С. 69.
8. Дирак П.А.М. Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. 479 с.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1974. 752 с.
10. Бете Г. Квантовая механика. М.: Мир, 1965. 333 с.
11. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П., Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2007. 536 с.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
13. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 13. С. 28; Koshcheev V.P., Shtanov Y.N. // Tech. Phys. Lett. 2018. V. 44. No. 13. P. 566.
14. Clementi E., Roetti C. // Atom. Data Nucl. Data Tables. 1974. V. 14. No. 3. P. 177.
15. Lie G.C., Clementi E. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1288.
16. <http://wwwinfo.jinr.ru/programs/jinr/lib/tropics/index.html>.

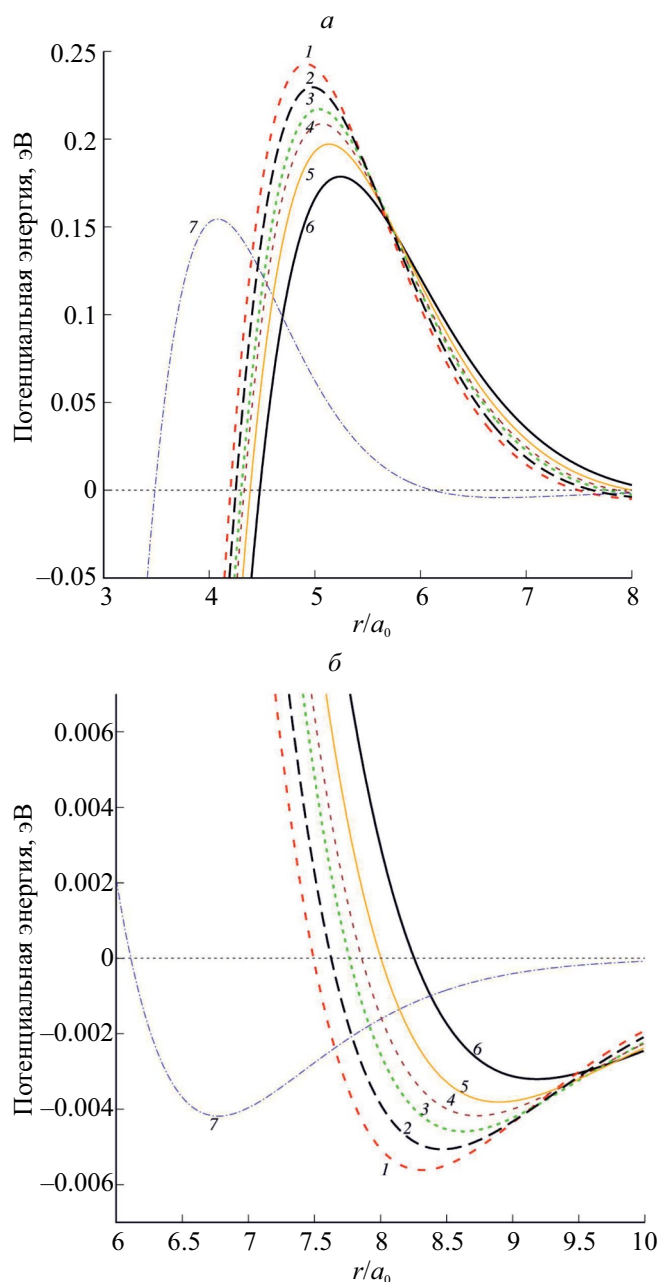


Рис. 4. Потенциальная энергия взаимодействия молекулы углерода для состояний: 1 – $C(3p)+C(3p)$; 2 – $C(3p)+C(1d)$; 3 – $C(1d)+C(1d)$; 4 – $C(3p)+C(1s)$; 5 – $C(1d)+C(1s)$; 6 – $C(1s)+C(1s)$; 7 – $C^+(1s)+C^+(1s)$ при: $r/a \in [3; 8]$ (а), $r/a \in [6; 10]$ (б).

Computer simulation of the total energy and the shielding function of a carbon molecule in the first order of perturbation theory

V. P. Koshcheev^{1, *}, Yu. N. Shtanov²

¹*National Research University (Moscow Aviation Institute), Strela Branch, Zhukovsky, 140180 Russia*

²*Tyumen Industrial University, Surgut Branch, Surgut, 628404 Russia*

**e-mail: koshcheev1@yandex.ru*

Within the framework of a new approach to the problem of calculating the total energy of a diatomic molecule in the first order of perturbation theory, it is shown that the potential energy screening function is a solution to a diffusion-type equation in which the role of a time variable is played by the average square of the amplitude of collective oscillations of electrons per one degree of freedom. The total energy of two carbon atoms in the ground and excited states is calculated.

УДК 621.7.08

ДИНАМИКА ОСАЖДЕНИЯ И УДАЛЕНИЯ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ ПЛЕНКИ В ЦИКЛИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

© 2024 г. О. В. Морозов^{1, *}

¹Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Физико-технологического института имени К. А. Валиева Российской академии наук”, Ярославль, Россия

*E-mail: moleg1967@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Проведены *in situ* измерения динамики осаждения и травления фторуглеродной пленки (ФУП) в циклическом процессе плазмохимического травления кремния с помощью лазерного интерферометра. Прямые измерения скоростей осаждения и травления, а также времени травления ФУП открывают новые возможности для оптимизации циклической процедуры травления. Например, регулировка времени травления ФУП позволяет улучшить селективность процесса травления.

DOI: 10.31857/S0367676524040027, EDN: QITUXF

ВВЕДЕНИЕ

Глубокое анизотропное травление кремния является одним из ключевых процессов в технологиях микромеханики. Основные требования к этому процессу – высокая скорость и анизотропия травления канавок в кремнии, достигаются при использовании циклического способа травления, известного как Time-Multiplexed Deep Silicon Etching (TMDSE) [1]. Идея TMDSE состоит в многократном повторении набора стадий, в которых используются разные режимы травления – реактивное ионное (РИТ) и плазмохимическое (ПХТ), с соответствующим химическим составом плазмы.

В современных процессах TMDSE часто используется разделение каждого цикла на три стадии: осаждение фторуглеродной пленки (ФУП) в C_4F_8 плазме (“осаждение”); удаление ФУП на дне канавок в режиме РИТ (“удаление”); высокоскоростное изотропное травление кремния в SF_6 плазме в режиме ПХТ (“травление”). Независимая настройка параметров стадии “удаление” проводится с целью достижения высокой анизотропии травления ФУП. Высокая энергия бомбардирующих ионов в режиме РИТ стимулирует анизотропию травления, т.е. преимущественное удаление ФУП на дне канавки. Разработка различных многостадийных TMDSE процедур нацелена в большей степени на оптимизацию параметров стадии “удаление” для достижения качественного профиля канавок с высоким аспектным отношением

и получения высокой селективности процесса травления [2–6].

Ограниченное по времени применение режима РИТ в процессе TMDSE только для удаления ФУП на дне канавки имеет ряд преимуществ. Одно из них связано с ограничением влияния ионной бомбардировки на качество поверхности стенок канавок. Вследствие того, что поток ионов из плазмы всегда имеет некоторое угловое распределение, на стенках могут возникать ионно-стимулированные повреждения поверхности [7, 8]. Другое преимущество связано со снижением интенсивности травления маски, т.к. скорость травления материала маски (SiO_2 , фоторезист) в режиме ПХТ обычно меньше скорости травления в режиме РИТ [9]. Поэтому своевременная смена стадии “удаление” на стадию “травления” может обеспечить очень высокую селективность процесса [3]. Таким образом, определение момента окончания процесса удаления ФУП является актуальной задачей, решение которой дает возможность точной настройки параметров стадии “удаление”. Вместе с тем, управление продолжительностью удаления ФУП представляет интерес с точки зрения получения аспектно-независимого процесса TMDSE [10, 11].

В данной работе представлены результаты исследования динамики осаждения и травления в процессах TMDSE и измерения продолжительности удаления ФУП с использованием лазерного интерферометра.

ЭКСПЕРИМЕНТ

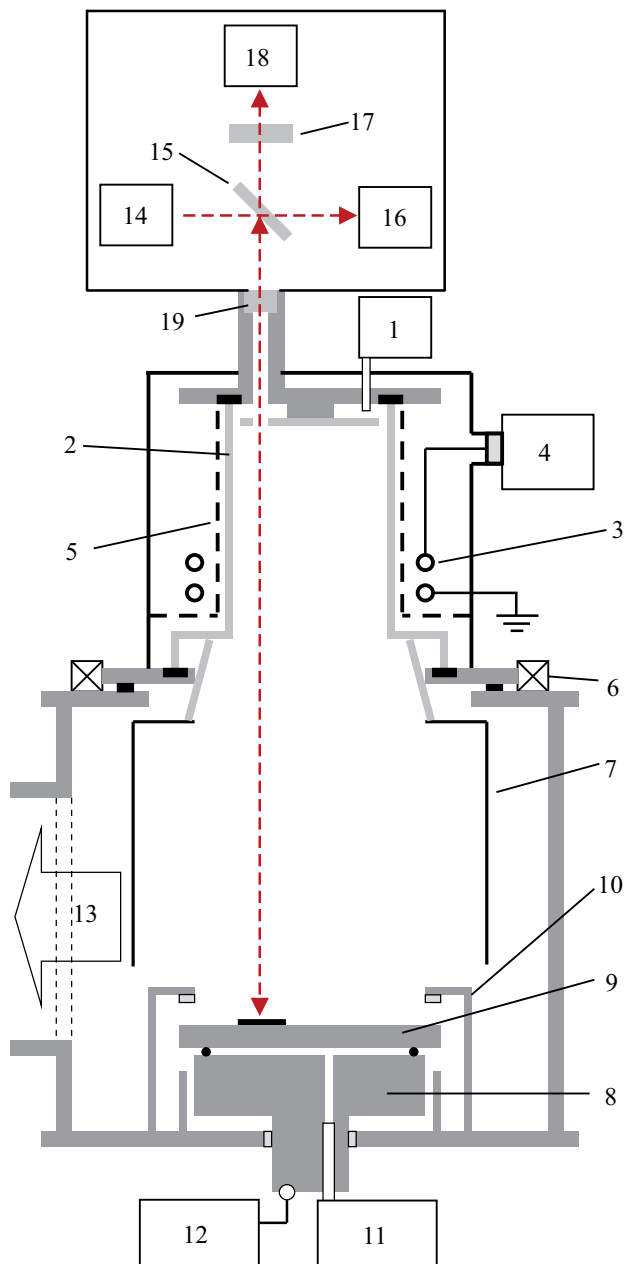


Рис. 1. Составные части индукционного источника плазмы (1–6), реакционной камеры (7–13), и лазерного интерферометра (14–19): 1 – система ввода реакционных газов; 2 – кварцевая колба; 3 – индуктор; 4 – ВЧ-генератор к индуктору; 5 – металлический экран потенциала электромагнитного поля индуктора; 6 – кольцевой электромагнит; 7 – нагреваемый экран в реакционной камере; 8 – водоохлаждаемый электрод; 9 – держатель пластин; 10 – механические прижимы держателя пластин к электроду; 11 – система поддержания избыточного давления He в зазоре между 8 и 9; 12 – ВЧ-генератор к электроду (W_{bias}); 13 – система откачки; 14 – He-Ne лазер ($\lambda=633$ нм); 15 – светоделительная пластина; 16 – фотоприемник опорного луча; 17 – интерференционный фильтр ($\lambda=633$ нм); 18 – фотоприемник измерительного луча; 19 – оптическое окно (плавленый кварц).

Процессы TMDSE проводились в плазмохимической установке с ВЧ (13.56 МГц) индукционным источником плазмы, интегрированным с реакционной камерой ALCANEL RDE-300 (рис. 1). Источник плазмы (разрядная камера) представляет собой катушку индуктивности, навитую вокруг кварцевой колбы (диаметр 100 мм). Разрядная и металлическая реакционная камера (диаметр 300 мм) являются единой вакуумно-плазменной системой, помещенной в постоянное магнитное поле. Плазма изолировалась от стенок реакционной камеры тонкостенным алюминиевым цилиндром (диаметр 220 мм), который нагревался вследствие теплообмена с плазмой. Стационарная температура экрана в процессах TMDSE составляла ~ 500 К при ВЧ-мощности на индукторе 780 Вт. Измеренная эффективная скорость откачки реакционного объема при давлении (P) равном $0.2\text{--}1$ Па составляет $310 \pm 5\%$ л/с. В нижней части реакционной камеры расположен электрод (диаметр 150 мм) на расстоянии 20 см от индукционного источника. Образцы помещались на держатель пластин (диаметр 160 мм), который через систему шлюзовой загрузки помещался на электрод. Энергия бомбардирующих ионов регулировалась заданием необходимого постоянного напряжения самосмещения на электроде ($-U_{\text{bias}}$) путем подачи ВЧ мощности (W_{bias}) от отдельного генератора (13.56 МГц). Температура держателя и образцов ($300\text{--}310$ К) поддерживалась за счет теплопередачи через заполненный гелием зазор между электродом и держателем. Давление гелия в зазоре устанавливалось на уровне ~ 1000 Па.

В экспериментах использовалась трехстадийная процедура TMDSE. Стадия “осаждение” проводилась при $W_{\text{bias}}=0$ Вт в газовой смеси SF_6 и $\text{c-C}_4\text{F}_8$ с разным расходом $Q_{\text{SF}_6}=8\text{--}12$ нсм³/мин ($Q_{\text{C}_4\text{F}_8}=60$ нсм³/мин, $P=1.1\text{--}1.3$ Па). Время стадии “осаждение” задавалось равным 3 с. Стадии “удаление” и “травление” проводились в чистой SF_6 плазме при расходе газа равном 150 нсм³/мин ($P=3.7$ Па). Суммарное время стадий “удаление” и “травление” задавалось равным 9 с, а длительность цикла t_c составляла 12 с. На стадии “удаление” устанавливалась мощность $W_{\text{bias}}=20$ Вт для обеспечения режима РИТ с высокой энергией ионного потока ($-U_{\text{bias}}=65$ В). Стадия “травление” проводилась в режиме ПХТ без ВЧ смещения электрода. В экспериментах соотношение длительности обработки в режимах РИТ и ПХТ варьировалось путем изменения времени выдержки ВЧ смещения на электроде (t_{bias}). Качество профилей травления канавок исследовалось с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Supra-40.

Исследование динамики осаждения и травления проводились с использованием лазерного

интерферометра производства Sofie Instruments. Интерферометр жестко закреплялся на верхнем фланце разрядной камеры. Измерительная схема интерферометра представлена на рис. 1. Луч от нестабилизированного He-Ne лазера разделяется с помощью светоделительной пластинки на два луча: измерительный и опорный. Компенсация нестабильности выходной мощности лазера достигается делением напряжения измерительного фотоприемника на напряжение опорного фотоприемника в компьютерной программе обработки данных. Частота съема данных составляла 1 кГц. В результате цифровой фильтрации получали выходной массив данных с частотой 10 Гц. Сигнал интерферометра формировался при отражении измерительного луча от пластинки кремния со сплошной пленкой SiO₂ (толщина ~1 мкм) на ее поверхности. Динамика переключения потока газов в программе управления параметрами TMDSE была синхронизирована с процессом регистрации сигнала интерферометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость интенсивности отражения (I) в непрерывном процессе травления пленки SiO₂ является гармонической функцией от времени в соответствии с теорией многолучевой интерференции в тонких пленках. Измерительный сигнал интерферометра $I(t)$ при постоянной скорости изменения оптической толщины пленки можно описать следующим выражением:

$$I(t) = B + A \cos\left(\frac{4\pi Vnt}{\lambda} + \varphi_0\right), \quad (1)$$

где V — скорость травления, λ — длина волны лазера, n — показатель преломления SiO₂, B и A — константы, φ_0 — начальная фаза, определяемая исходной толщиной SiO₂. Определив период T функции $I(t)$, можно рассчитать скорость процесса:

$$V = \frac{\Delta h}{T} = \frac{\lambda}{2nT}, \quad (2)$$

где Δh — изменение толщины пленки за время T . На сигнале интерферометра в TMDSE процессе травления наблюдаются циклические (с периодом t_c) колебания значения I , связанные с изменением оптической толщины двухслойной структуры — ФУП на SiO₂ (рис. 2а). В процессе осаждения ФУП оптическая толщина структуры увеличивается, а в процессе травления ФУП и SiO₂ уменьшается. Это обуславливает разнонаправленные изменения значений I в течение цикла TMDSE. Обычно толщина ФУП в процессах TMDSE составляет ~2–20 нм, что много меньше $\Delta h = 107$ нм [12]. Для

оценки скоростей осаждения и травления в пределах одного цикла использовалась производная функции $I(t)$ (1):

$$\frac{dI(t)}{dt} = \frac{-4\pi A V n \sin\left(\frac{4\pi Vnt}{\lambda} + \varphi_0\right)}{\lambda}, \quad (3)$$

Согласно (3) на интервалах сигнала интерферометра $r1$ или $r2$, где $\sin(4\pi Vt/\lambda + \varphi_0) \approx \pm 1$, значения скоростей отдельных процессов определяются выражением (4):

$$V \approx \frac{\Delta I}{\Delta t} \frac{\lambda}{4\pi A n}. \quad (4)$$

В расчетах скорости осаждения и травления ФУП использовалось значение $n(\text{ФУП}) = n(\text{SiO}_2) = 1.46$. Известное исследование оптических свойств тонких ФУП (<10 нм) осажденных в плазме дает значение $n(\text{ФУП}) = 1.48$ [13]. Поэтому погрешность, связанная с неопределенным значением $n(\text{ФУП})$ в представленных экспериментах незначительная.

На рис. 2б представлены фрагменты сигнала, приходящиеся на разные временные интервалы общей зависимости $I(t)$. Длительность удаления ФУП (t_r) может быть определена графическим способом по зависимостям $I(t)$ в течение одного цикла. Графическое определение значения t_r основывается на том, что при достижении момента окончания процесса удаления ФУП значение I должно возвращаться к уровню, которое фиксировалось в конце предыдущей стадии травления ($t=0$ с на рис. 2б). На временных интервалах сигнала $r1$ и $r2$ реализуется наибольшая точность измерения значения t_r . Корректное определение значения t_r возможно, если сигнал интерферометра определяется только оптической толщиной пленок. В процессе TMDSE разная мощность излучения SF₆ и с-C₄F₈ плазмы на длине волны лазера может влиять на сигнал интерферометра. Этот паразитный эффект явно проявляется на временном интервале сигнала $r3$, где чувствительность I к оптической толщине пленок минимальна. Однако во время переходных процессов переключения потока газов наблюдается значительное изменение значения I . Такое же изменение I наглядно проявляется на временном интервале $r2$, но оказывается скрытым на временном интервале $r1$. В исследуемых режимах TMDSE графическое измерение времени t_r корректно, т.к. используются уровни I при одинаковой мощности излучения плазмы. Но, определение скоростей осаждения и травления ФУП по значениям производной не корректно во время переходных процессов. Динамика изменения величины расхода газов настраивалась в программе управления TMDSE с целью предотвращения колебательных

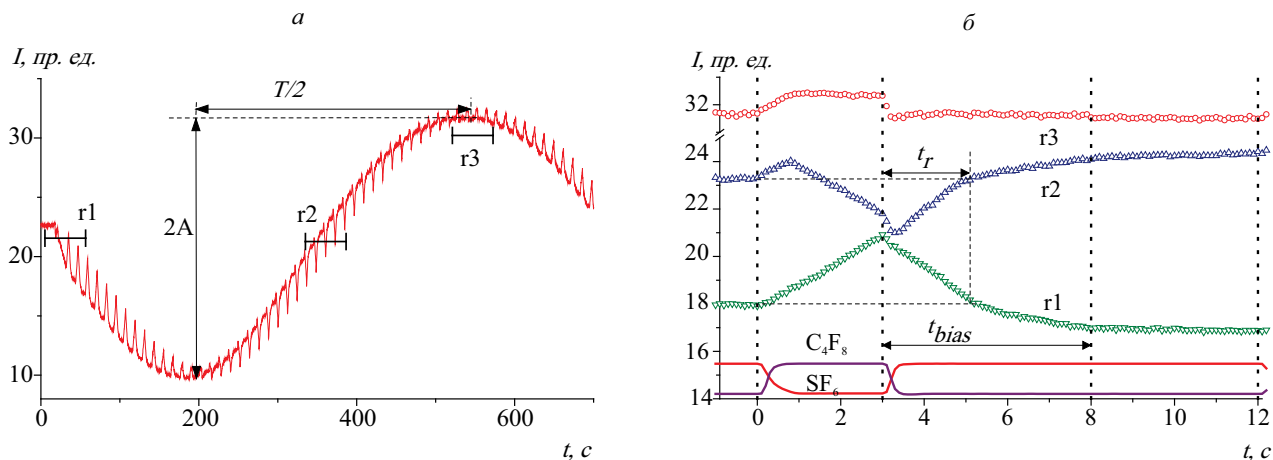


Рис. 2. Характерный сигнал интерферометра $I(t)$, полученный за 55 циклов TMDSE (глобальный минимум и максимум зависимости $I(t)$ отражают уменьшение толщины пленки SiO_2 при ее травлении в целом на величину $\Delta h = 107$ нм) (а); сигнал интерферометра в течение одного цикла TMDSE на разных интервалах общей зависимости $I(t)$ и динамика переключения потока газов SF_6 и C_4F_8 (б).

процессов, обусловленных характеристикой переключения регуляторов расхода газов. Время переключения потока газов со стадии “травление” на стадию “осаждение” и со стадии “осаждение” на стадию “удаление” составляло: 0.8 и 0.4 с, соответственно (рис. 2б).

В трех процессах TMDSE с разным параметром Q_{SF_6} на стадии осаждения: 12, 10, 8 нсм³/мин, графически измеренные значения t_r составили 1.7, 2.2, 2.6 с, соответственно. Причины изменения значения t_r выясняются при исследовании динамики процессов осаждения и травления в этих процессах. Значения производной вычислялись по экспериментальным данным $I(t)$ полученным в пяти последовательных циклах во временном интервале сигнала $r2$ (рис. 2). “Мгновенные” значения скоростей в TMDSE цикле были получены в результате усреднения значений производной по данным пяти последовательных циклов. Значительное уменьшение шума производной после усреднения указывает на случайный характер шума.

На рис. 3 представлены зависимости скоростей осаждения и травления в цикле при разных параметрах Q_{SF_6} на стадии осаждения. Отрицательные значения скоростей характеризуют процесс осаждения, а положительные – процессы травления. Стационарные значения скоростей осаждения и травления ФУП достигаются с некоторой задержкой ~ 0.3 с после завершения переходных процессов переключения потока газов. Это вероятно связано с несколько затянутой динамикой изменения давления в реакторе. Стационарные значения скорости осаждения составили 2.7, 3.2, 4.3 нм/с в процессах TMDSE с параметром Q_{SF_6} равным 12, 10, 8 нсм³/мин, соответственно. Скорость процесса осаждения тем больше, чем меньше

поток $Q(\text{SF}_6)$ на стадии “осаждение”, что согласуется с результатами независимого исследования [14]. Принимая время активного осаждения за 2 с, оценочное значение толщины ФУП в рассматриваемых процессах составляет от 5.4 до 8.6 нм. Разная толщина ФУП в рассматриваемых процессах TMDSE определяет разную длительность ее удаления в режиме РИТ. Процесс удаления ФУП однозначно идентифицируется по наблюдаемому изменению скорости травления, в условиях стадии “удаление” проводимой в режиме РИТ. Определение момента окончания удаления ФУП возможно благодаря тому что, скорость травления ФУП много больше (4.7 нм/с), чем скорость травления SiO_2 ($V_{\text{bias}} \approx 0.95$ нм/с). Несколько затянутый переход с травления ФУП к травлению SiO_2 (~ 1 с) вероятно вызван тем, что ФУП имеет сетчатую структуру, которая в конце процесса удаления может быть не сплошной [15]. При этом происходит одновременное травление частично вскрытой поверхности SiO_2 и ФУП. Тем не менее, длительность процесса травления ФУП до старта травления SiO_2 совпадает с графически определенной длительностью t_r в соответствующих режимах TMDSE (рис. 3). Таким образом, применение лазерного интерферометра позволяет исследовать влияние различных параметров процесса TMDSE на динамику процессов на поверхности.

Согласно представленным измерениям скорость травления SiO_2 на стадии травления ($V_0 \approx 0.15$ нм/с) проводимой в режиме ПХТ ($W_{\text{bias}} = 0$ Вт) более чем в 6 раз ниже, чем скорость в режиме РИТ. Это связано с тем, что механизм ионного стимулирования при травлении SiO_2 в SF_6 плазме является преобладающим [9]. Средняя (за цикл) скорость травления SiO_2 (V_{ave}) определяется выражением:

$$V_{\text{eve}} = \frac{V_{\text{bias}}(t_{\text{bias}} - t_r) + V_0 t_e}{t_c}, \quad (5)$$

где t_e — время стадии травления. В соответствии с выражением (5) уменьшение разности $(t_{\text{bias}} - t_r)$ приводит к уменьшению величины V_{eve} . Следовательно, подстройка времени стадии “удаление” t_{bias} к измеренному значению t_r , будет обуславливать увеличение селективности TMDSE по отношению к SiO_2 маске. В рассмотренных выше режимах травления заданное значение $t_{\text{bias}} = 5$ с существенно больше t_r , что обуславливает значительную величину $(t_{\text{bias}} - t_r)$ в цикле. Измерения средней скорости травления SiO_2 были выполнены в процессе TMDSE ($Q_{\text{SF}_6} = 10$ нсм³/мин, $t_r = 2.2$ с) со значениями t_{bias} от 5 с до 3 с ($t_{\text{bias}} + t_e = 9$ с). Вычисленные по формуле (2) значения V_{eve} составили 0.29, 0.23, 0.18, 0.13 нм/с при $t_{\text{bias}} = 5, 4, 3.5, 3$ с, соответственно. Уменьшение отношения t_{bias}/t_r с 2.25 до 1.35 приводит к увеличению селективности более чем в два раза, т.к. средняя скорость травления Si не зависит от t_{bias} в использованной стратегии оптимизации TMDSE.

Принципиальным требованием к настройке TMDSE является условие $t_{\text{bias}}/t_r \geq 1$. В противном случае завершение процесса удаления ФУП будет происходить в режиме ПХТ. Тонкий полимер, благодаря сетчатой структуре может представлять собой набор полимерных микро-масок. Процесс травления кремния через микро-маску в режиме ПХТ обладает более высокой селективностью по сравнению с РИТ. Это приводит к высокой шероховатости поверхности кремния с формированием микроигл на поверхности дна канавок при длительных процессах травления. Формирование микроигл при параметрах проведения стадии “травления”, обуславливающих преобладание режима ПХТ, наблюдалось в двухстадийном процессе TMDSE [16]. Представленный способ измерения не учитывает зависимость значения t_r от аспектного отношения канавок (отношение глубины канавки к ее ширине) изменяющегося в процессе травления. Характер зависимости скоростей процессов осаждения и травления ФУП на дне канавки от ее глубины предопределяет уменьшение значения t_r при увеличении аспектного отношения до ~ 10 [10, 11]. Следовательно, условие $t_{\text{bias}}/t_r \geq 1$ будет выполняться на поверхности дна в процессе травления канавок с невысокими аспектными отношениями.

Результаты травления канавок в оптимизированных процессах TMDSE ($t_{\text{bias}} = 3$ с) с параметром Q_{SF_6} равным 10 и 8 нсм³/мин представлены на рис. 4. Процесс травления при условии $t_{\text{bias}}/t_r = 1.36$ ($Q_{\text{SF}_6} = 10$ нсм³/мин) обеспечивает качественный профиль канавок шириной 30 мкм и глубиной 300 мкм (рис. 4а). Наблюдается небольшой отрицательный угол наклона стенок канавок $\sim 1^\circ$. Средняя скорость травления канавок составляла 71 нм/с

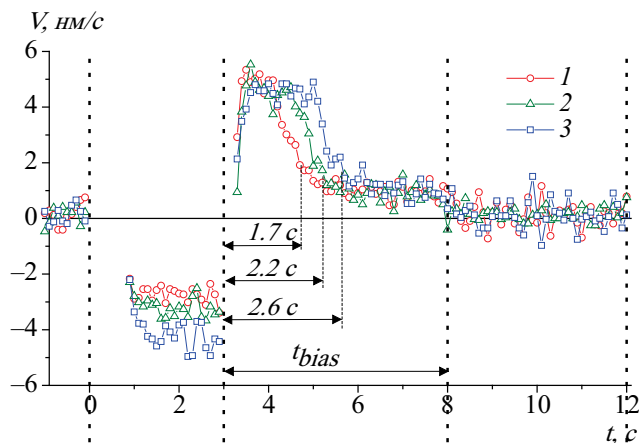


Рис. 3. Результаты вычисления скоростей осаждения и травления в одном цикле для трех процессов TMDSE при параметре Q_{SF_6} равном: 1 — 12 нсм³/мин, 2 — 10 нсм³/мин, 3 — 8 нсм³/мин.

при высокой селективности TMDSE (отношение скорости травления кремния к скорости травления SiO_2 маски) — 546. Процесс травления при значении $t_{\text{bias}}/t_r = 1.15$, близком к единице ($t_r = 2.6$ с), характеризуется нестабильностью (рис. 4б и 4в). В серии повторных экспериментов в таком процессе обнаруживаются случаи, когда наблюдается практически вертикальный профиль травления с локальными дефектами виде значительных подтавов под маску (рис. 4б). В других случаях средняя скорость травления значительно уменьшается совместно с формированием микроигл на дне канавки и образования значительных дефектов на стенках канавок (рис. 4в). Настройка процесса TMDSE для выполнения условия $t_{\text{bias}}/t_r = 1$ наиболее выгодна с точки зрения получения высокой селективности травления. Однако, технологические отклонения, в том числе связанные с переходными процессами циклического травления могут обуславливать некоторую вариацию значения t_r . Это может обуславливать недостаточную очистку поверхности дна канавок, что приводит к дефектам профиля, при выборе значений t_{bias}/t_r очень близких к единице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные исследования открывают новые возможности применения лазерного интерферометра для разработки надежных процессов TMDSE. Реализация предложенного подхода к измерению длительности удаления ФУП позволяет проводить точную настройку стадии “удаление” для достижения качественного профиля канавок с высокой селективностью процесса травления. Продemonстрированные возможности изучения динамики процессов осаждения и травления в цикле полезны для оценки стабильности условий TMDSE

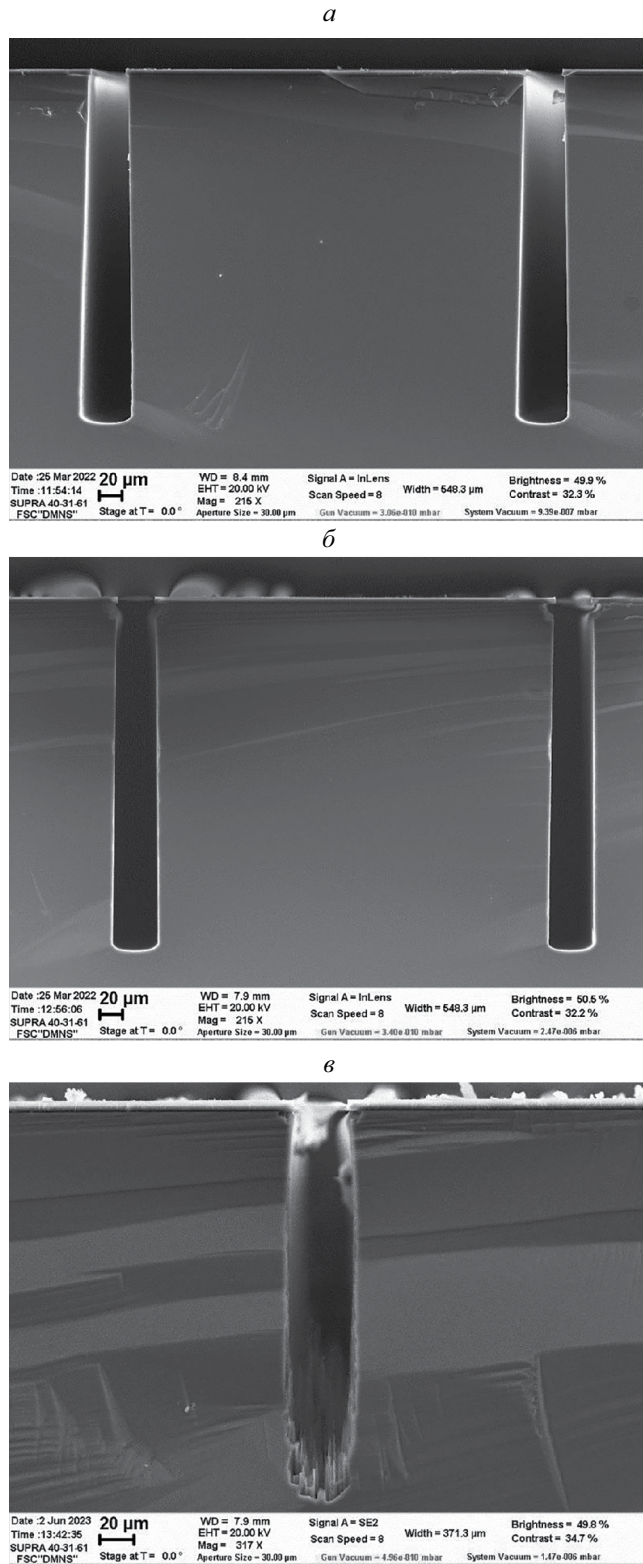


Рис. 4. СЭМ изображения канавок, после проведения 300 циклов TMDSE ($t_{\text{bias}}=3$ с) при параметре Q_{SF6} равном: 10 нсм³/мин (глубина канавки 298 мкм) (а), 8 нсм³/мин (глубина канавки 296 мкм) (б), 8 нсм³/мин (глубина канавки 227 мкм) (в).

в промышленных установках травления. Ограничения, связанные с переходными процессами при переключении потока газов, могут быть сняты в результате модернизации лазерного интерферометра. Требуемое увеличение отношения сигнал/детерминированный шум излучения из плазмы, в частности, может быть обеспечено при использовании лазера с более высокой мощностью излучения.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Министерства науки и высшего образования РФ № FFNN-2022–0017 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и нано-структур”.

Автор выражает глубокую признательность Куприянову А.А. за разработку компьютерных программ для управления процессом TMDSE и обработки данных интерферометра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu B., Kumar A., Pamorthy S. // J. Appl. Phys. 2010 V. 108. No. 5. Art. No. 051101.
2. Abdolvand R., Ayazi F. // Sens. Actuators. A Phys. 2008 V. 144. No. 1. P. 109.
3. Chang B., Leussink P., Jensen F. et al. // Microelectron. Eng. 2018. V. 191. P. 77.
4. Lips B., Puers R. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 757. Art. No. 012005.
5. Gerlt M.S., Läubli N.F., Manser M. et al. // Micromachines. 2021. V. 12. No. 5. P. 542.
6. Lin P., Xie X., Wang Y. et al. // Microsyst. Technol. 2019. V. 25. P. 2693.
7. Meng L., Yan J. // Appl. Phys. A. 2014. V. 117. P. 1771.
8. Meng L., Yan J. // Micromech. Microeng. 2015. V. 25. Art. No. 035024.
9. Руденко К.В., Мяконьких А.В., Орликовский А.А. // Микроэлектроника. 2007. Т. 36. № 3. С. 206. Rudenko K.V., Myakon'kikh A.V., Orlikovsky A.A. // Russ. Microelectron. 2007. V. 36. No. 3. P. 179.
10. Морозов О.В., Амиров И.И. // Микроэлектроника. 2007. Т. 36. № 5. С. 380. Morozov O.V., Amirov I.I. // Russ. Microelectron. 2007. T. 36. No. 5. C. 333.
11. Lai L., Johnson D., Westerman R. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2006. V. 24. P. 1283.
12. Saraf I.R., Goeckner M.J., Goodlin B.E. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2013. V. 31. Art. No. 011208.
13. Oehrlein G.S., Reimanis I., Lee Y.H. // Thin Solid Films. 1986. V. 143. No. 3. P. 269.
14. Амиров И.И., Алов Н.В. // Хим. высок. энергий. 2006. Т. 40. № 4. С. 311. Amirov I.I., Alov N.V. // High Energy Chem. 2006. V. 40. No. 4. P. 267.
15. Amirov I.I., Gorlachev E.S., Mazaletskiy L.A. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2018. V. 51. No. 11. P. 267.
16. Xu T., Tao Z., Li H. et al. // Adv. Mech. Eng. 2017. V. 9. No. 12. P. 1.

Dynamics of deposition and removal of a fluorocarbon film in the cyclic process of plasma-chemical etching of silicon

O. V. Morozov*

Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150007 Russia

**e-mail: moleg1967@yandex.ru*

In situ measurements of the dynamics of deposition and etching of a fluorocarbon film (FCF) during cyclic plasma-chemical etching of silicon using a laser interferometer have been carried out. Direct measurements of the deposition and etch rates, as well as the etch time of the FCF, open up new possibilities for optimizing the cycle procedure. For example, adjusting the etching time of the FCF improves the selectivity of the etching process.

УДК 537.553.9:537.529

ПОРОГОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ СТЕКЛА, ПРИВОДЯЩЕГО К ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ РАЗРЯДАМ

© 2024 г. Р. Х. Хасаншин^{1, 2, *}, Д. В. Уваров¹

¹Акционерное общество “Композит”, Королев, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия

*E-mail: rhkhas@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Представлены экспериментальные данные о минимальных значениях энергий и плотностей потоков электронов, воздействие которых на покровные стекла солнечных батарей и отражающие элементы терморadiаторов искусственных спутников Земли приводит к электростатическим разрядам. Установлено, что добавление протонов в состав воздействующего на исследованные образцы потока частиц подавляет развитие разрядов. Для качественной интерпретации полученных результатов предложена математическая модель.

DOI: 10.31857/S0367676524040032, EDN: QISROM

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие стекол, используемых на внешних поверхностях высокоорбитальных искусственных спутников Земли (ИСЗ), с окружающей космической плазмой [1–4] сопровождается сложными, часто взаимосвязанными процессам [4], приводящими к изменениям их физико-химических свойств. В частности, электроны и дырки, появляющиеся при ионизации атомов, могут быть захвачены распределенными в стекле ловушками с образованием радиационных центров окраски [5–8]. Это может, например, привести к деградации оптических свойств покровных стекол (ПС) солнечных батарей и отражающих элементов (ОЭ) терморadiаторов. В первом случае произойдет снижение мощности солнечных батарей, а во втором температура бортовой аппаратуры может превысить допустимое значение. Для повышения радиационно-оптической стойкости в стекло К-208 добавляют церий, который в одной валентной форме (Ce^{3+}) является ловушкой для дырок, а в другой (Ce^{4+}) для электронов. При этом ионы церия, являясь конкурентами существующим в стекле ловушкам, не поглощают электромагнитное излучение в видимой части спектра. Присутствие церия смещает спектр радиационно-обусловленного поглощения в стекле в ультрафиолетовую область, что очень важно в случае ПС солнечных батарей.

Деградация оптических свойств ПС и ОЭ может быть вызвана также осаждением на их поверхностях продуктов собственной внешней атмосферы ИСЗ [9, 10] и плазмидов, выбрасываемых в окружающее пространство при электростатических разрядах (ЭСР) [11].

При взаимодействии с излучениями космического пространства в стекле аккумулируется заряд, поле которого влияет как на протекающие в нем процессы, так и на пространственно-временное энергетическое и угловое распределение воздействующих на него заряженных частиц. Когда напряженность поля инжектированного в стекло заряда достигает критического значения, происходят ЭСР [12–16], являющиеся источниками основной доли эксплуатационных аномалий ИСЗ [17]. ЭСР сопровождаются выбросом в окружающее пространство плазмы, генерацией электромагнитных импульсов, вызывающих сбой в работе бортовой аппаратуры, разрушением структуры и изменением стехиометрии стекла и т.д. Микроструктура заряженного стекла и его облучаемой поверхности изменяется, например, в результате полевой миграции ионов щелочных металлов (Li^+ , K^+ и Na^+), оксиды которых добавляют в стекло для придания ему необходимых свойств. При электронном облучении смещение таких ионов в область локализации отрицательного заряда приводит

к высвобождению немостиковых атомов кислорода, которые скапливаются в окрестностях дефектов структуры стекла и образуют пузырьки молекулярного кислорода [18–22].

В работах [16, 23, 24] представлены результаты исследований ЭСР, возникающих при электронном облучении образцов, изготовленных на основе пластин стекла К-208. При этом плотности потоков и энергии частиц соответствовали значениям параметров, при которых проводятся ускоренные испытания диэлектрических материалов на стойкость к факторам электризации и электрических разрядов под действием горячей магнитосферной плазмы, состоящей в основном из электронов и протонов. В экспериментах наблюдались ЭСР двух типов. Первый тип – разряд с микровыступом на поверхности стекла в окружающее пространство, второй – разряд, развивающийся вдоль облучаемой поверхности. Оба разряда сопровождались выбросом в окружающее пространство плазмы и изменениями структуры поверхности стекла.

Для более обоснованного выбора эффективной энергии и плотности потока частиц моделирующей условия космоса установки, на которой проводятся испытания диэлектрических материалов и фрагментов ИСЗ на стойкость к факторам электризации и электрических разрядов, а также для прогнозирования вероятности развития ЭСР в условиях эксплуатации ИСЗ, возникла необходимость в проведении дополнительных расчетно-экспериментальных исследований. Поэтому целью данной работы является определение минимальных значений энергии и плотности потока электронов, воздействие которых на ПС и ОЭ приводит к ЭСР, и влияние на их развитие протонного компонента горячей магнитосферной плазмы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования условий возникновения ЭСР на ПС и ОЭ использовались образцы, изготовленные на основе пластин стекла К-208 с размерами $40 \times 40 \times 0.17$ мм³, которые получают вытягиванием из расплава стекла через валки, резкой по заданным размерам и последующим отжигом. Если ПС – это чистые пластина стекла К-208, то ОЭ отличается лишь тем, что на одну из сторон такой пластины методом магнетронного напыления последовательно нанесены слои алюминия (отражающий слой) и нержавеющей стали (защитный слой) [25]. Образец через стеклянную прокладку толщиной 5 мм прикрепляли к охлаждаемому металлическому столику установки УВ ½ для одновременного облучения всей его поверхности при вакууме 10^{-4} Па. По периметру образца на высоте 5 мм размещалась медная антенна диаметром 2 мм. Ток, наведенный на антенне при ЭСР на образцах или пробое на металлическую подложку, в случае ОЭ

замыкался на корпус через измерительный резистор сопротивлением 9.1 кОм. Напряжение на измерительном резисторе фиксировалось с помощью двухлучевого осциллографа RIGOL MSO2302A. Форма импульса напряжения (максимальная амплитуда импульса и длительность переходного процесса) зависят от значений параметров измерительной цепи (сопротивлений и емкостей). Схема измерений указанных токов и ее подробное описание приведены в работе [26].

В первой серии экспериментов образцы ПС и ОЭ облучали электронами с энергиями (E_{e0}) в диапазоне (5–45) кэВ. Значение плотности потока электронов (ϕ_e) варьировалось от $5 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^{12}$ см⁻²·с⁻¹. Вторая серия была посвящена исследованию зависимости частоты ЭСР от величины ϕ_e при облучении образцов ПС электронами разных энергий из диапазона (7.5–45) кэВ. И наконец, в третьей серии экспериментов изучалось влияние на развитие ЭСР протонов с энергией $E_{p0} = 10$ кэВ при совместном электронно-протонном воздействии на образцы ПС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При подготовке к экспериментам методом Монте-Карло по схеме укрупненных столкновений были рассчитаны пробеги в стекле К-208 электронов (R_e) и протонов. Полученные результаты, в частности, показали, что ПС толщиной 170 мкм является надежной защитой элементов солнечных батарей от протонов с $E_{p0} < 4.5$ МэВ и что глубина проникновения в стекло К-208 протонов с $E_{p0} = 10$ кэВ составляет около 0.28 мкм.

Значения R_e для разных E_{e0} при нормальном падении электронов на незаряженное стекло представлены в табл. 1. Здесь же для разных значений E_{e0} приведены полученные в первой серии

Таблица 1. Параметры электронного облучения 10 групп образцов ПС и ОЭ

№ п/п	E_{e0} , кэВ	R_e , мкм	ϕ_{eb1} , см ⁻² ·с ⁻¹	ϕ_{eb2} , см ⁻² ·с ⁻¹
1	7.5	0.9	$1.5 \cdot 10^{12}$	—
2	10	1.3	$5.4 \cdot 10^{10}$	—
3	12.5	1.9	$4.9 \cdot 10^{10}$	$8.4 \cdot 10^{10}$
4	15	2.6	$2.3 \cdot 10^{10}$	$7.0 \cdot 10^{10}$
5	20	4.3	$1.7 \cdot 10^{10}$	$1.0 \cdot 10^{10}$
6	25	6.4	$1.8 \cdot 10^9$	$5.5 \cdot 10^9$
7	30	8.8	$8 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^9$
8	35	11.5	$5 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^9$
9	40	14.5	$4 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^9$
10	45	21.4	$3 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^9$

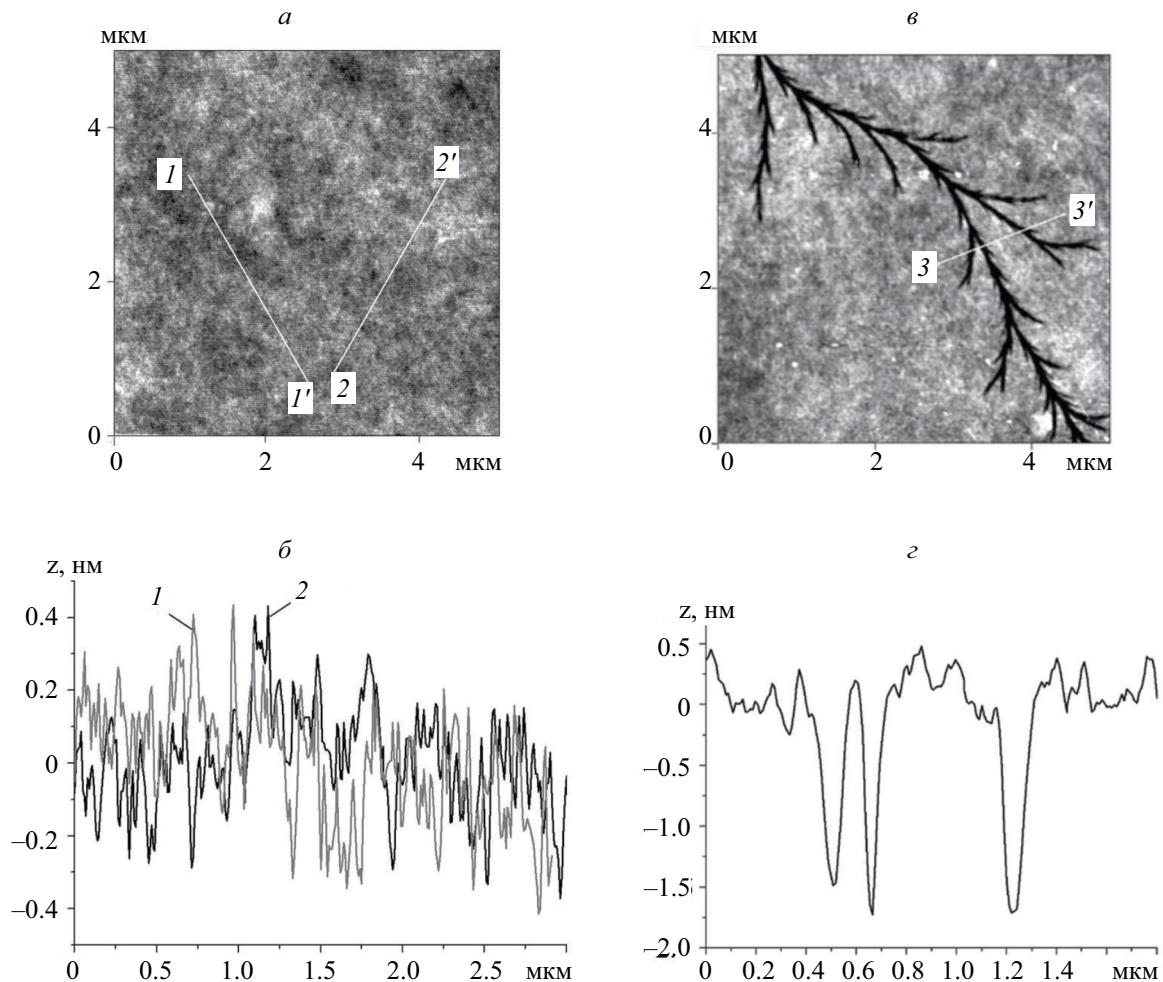


Рис. 1. 2D-изображения фрагментов 5×5 мкм² поверхности исходного (а) и облученного образца (б) и их сечения вдоль линии 1–1', 2–2' (б) и 3–3' (з) соответственно.

экспериментов минимальные значения плотностей потока электронов (Φ_{eb1}) и (Φ_{eb2}), при которых возникали ЭСР на образцы ПС и ОЭ соответственно.

Из представленных в табл. 1 результатов видно, что на образцах ПС разряды начинают происходить при меньшей энергии электронов ($E_{e0} = 7.5$ кэВ), чем на образцах ОЭ ($E_{e0} = 12.5$ кэВ). Результаты проведенных расчетов позволяют это объяснить тем, что при облучении ОЭ электрическое поле в образец сосредоточено в основном между максимумом распределения термализованных электронов и металлизированной подложкой, на которой наводится положительный заряд. Следовательно, при одинаковых условиях облучения напряженность поля в приповерхностном слое ОЭ меньше, чем у ПС. Поэтому напряженность поля в облучаемом слое ПС достигает критического значения при меньших энергиях и плотностях потока электронов.

Необходимо отдельно выделить два экспериментальных результата. Во-первых, с ростом E_{e0} от 12.5 до 45 кэВ значения Φ_{eb1} и Φ_{eb2} снижаются почти на два порядка. Во-вторых, при $E_{e0} = 7.5$ кэВ происходят только ЭСР 2-го типа, развивающиеся вдоль облучаемой поверхности образца ПС и оставляющие на ней разрядные каналы. В качестве иллюстрации на рис. 1 представлены АСМ-изображения фрагментов поверхностей исходного образца (рис. 1а) и образца (рис. 1б) облученного при следующих значениях параметров электронного пучка: $E_{e0} = 7.5$ кэВ; $\Phi_e = 1.5 \cdot 10^{12}$ см⁻²·с⁻¹; $\Phi_e = 3.0 \cdot 10^{14}$ см⁻². Шероховатость исходного образца не превышает 1 нм (рис. 1б), что достигается технологией изготовления стеклянных пластин. На облученной поверхности стекла имеются разрядные каналы глубиной до 2 нм (рис. 1з).

При значениях $E_{e0} \geq 12.5$ кэВ и снижении значения Φ_e до $8.5 \cdot 10^{10}$ см⁻²·с⁻¹ наряду с ЭСР 2-го типа

в экспериментах наблюдались и разряды 1-го типа, которые происходили с “микровыступов” на поверхности стекла в окружающее пространство [16, 23]. Этот тип разряда стал преобладающими при значениях $E_{e0} \geq 20$ кэВ и $\phi_e \leq 7.5 \cdot 10^{10}$ см⁻²·с⁻¹.

В случае облучения образцов ОЭ, помимо указанных выше ЭСР наблюдались также пробой на металлическую подложку. На рис. 2 демонстрируются типовые формы осциллограмм токов, наведенных на антенне при поверхностных разрядах и пробоях на подложку образцов ОЭ. Из рис. 2а следует, что при разрядах 1-го типа, имеющих локальный характер, средняя амплитуда тока возрастает вместе со значением E_{e0} . Это объясняется тем, что с ростом E_{e0} увеличивается R_e и охваченная разрядом область стекла, и, следовательно, количество вовлеченного в него заряда. При этом длительность разряда растет незначительно. Следует отметить, что выброс плазмы в окружающее пространство при разрядах стимулирует их развитие на соседних участках поверхности стекла. Так, на рис. 2б показана осциллограмма токов двух ЭСР 1-го типа, которые следовали один за другим при облучении ПС электронами с $E_{e0} = 30$ кэВ и $\phi_e = 1.0 \cdot 10^{10}$ см⁻²·с⁻¹.

Характерная для наших экспериментов осциллограмма тока, вызванного пробоем образца ОЭ под действием электронов с $E_{e0} = 30$ кэВ при $\phi_e = 5.2 \cdot 10^{10}$ см⁻²·с⁻¹, показана на рис. 2в. При этом приблизительно в 6% случаев пробой заканчивались ЭСР 1-го типа (рис. 2г) и наоборот, ЭСР 1-го типа приводили к пробоям (рис. 2г). При увеличении интенсивности воздействия ($\phi_e > 8.0 \cdot 10^{10}$ см⁻²·с⁻¹) около 4% пробоев инициировали разряды 2-го типа (рис. 2е), длительность которых почти на порядок превышала длительность разрядов 1-го типа.

Во второй серии экспериментов изучалась зависимость количества ЭСР, происходящих за минуту облучения образцов ПС, от значения величины ϕ_e . Такие зависимости получены при облучении электронами разных энергий из диапазона (12.5–40) кэВ. Анализ результатов, часть которых приведена на графиках рис. 3, показал, что чем больше E_{e0} (в исследованном диапазоне значений), тем быстрее растет частота ЭСР с увеличением ϕ_e .

Известно, что при облучении диэлектрика заряженными частицами, пробеги которых меньше толщины мишени, в них накапливается заряд, индуцирующий электрическое поле, эволюционирующее по мере облучения. Расчет таких полей связан с необходимостью корректного описания распределения зарядов в мишени, ее радиационной электропроводности, а также с влиянием поля инжектированных в мишень зарядов на параметры пучка бомбардирующих частиц. Проблемы исследования радиационно-стимулированных

процессов в неупорядоченных материалах, к которым относится и стекло, связаны со сложностью самого объекта. В частности, этим обусловлена сложность математического описания дефектной структуры стекла и таких физических характеристик и параметров как энергетическое распределение локализованных состояний (ловушек), подвижность делокализованных носителей, время жизни носителей по отношению к захвату на ловушках, необходимых, например, для оценки эффекта пространственного перераспределения внедренного заряда при его дрейфе в индуцированном им поле.

Для интерпретации наблюдаемых в экспериментах эффектов были проведены расчеты в рамках дрейфово-диффузионной модели (ДДМ), разные модификации которой использовались для описания процессов миграции носителей зарядов в полупроводниках и облучаемых диэлектриках [27–30]. Основой такой модели традиционно является система уравнений, состоящая из двух частей: первая представляет собой три связанных между собой нелинейных дифференциальных уравнения в частных производных (уравнение Пуассона и два уравнения непрерывности концентраций для электронов и дырок); вторая состоит из двух нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих скорости захвата электронов и дырок существующими в стекле ловушками. Например, в работе [30] представлено подробное описание ДДМ для случая взаимодействия тонкого пучка электронного микроскопа с диэлектрическими мишенями, что позволило авторам рассматривать задачу в цилиндрической системе координат. Актуальность решения подобных задач обусловлена, например, тем, что зарядка диэлектрических образцов ухудшает качество и усложняет интерпретацию изображения в сканирующей электронной микроскопии.

В наших исследованиях облучалась вся поверхность образцов квадратной формы, поэтому задача рассматривалась в декартовой системе координат. С учетом связи между потенциалом $U(\vec{r}, t)$ и напряженностью электростатического поля $\vec{E}(\vec{r}, t) = -\nabla U(\vec{r}, t)$ уравнение Пуассона, можно представить в следующем виде

$$\nabla \cdot [\epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t)] = \frac{e}{\epsilon_0} [p(\vec{r}, t) + p_t(\vec{r}, t) - n(\vec{r}, t) - n_t(\vec{r}, t)], \quad (1)$$

где $n(\vec{r}, t)$ и $n_t(\vec{r}, t)$ — соответственно концентрации свободных и захваченных ловушками электронов в окрестности точки $\vec{r}$ в момент времени t ; $p(\vec{r}, t)$ и $p_t(\vec{r}, t)$ — соответственно концентрации свободных и захваченных ловушками дырок; e — элементарный заряд; ϵ_0 — электростатическая

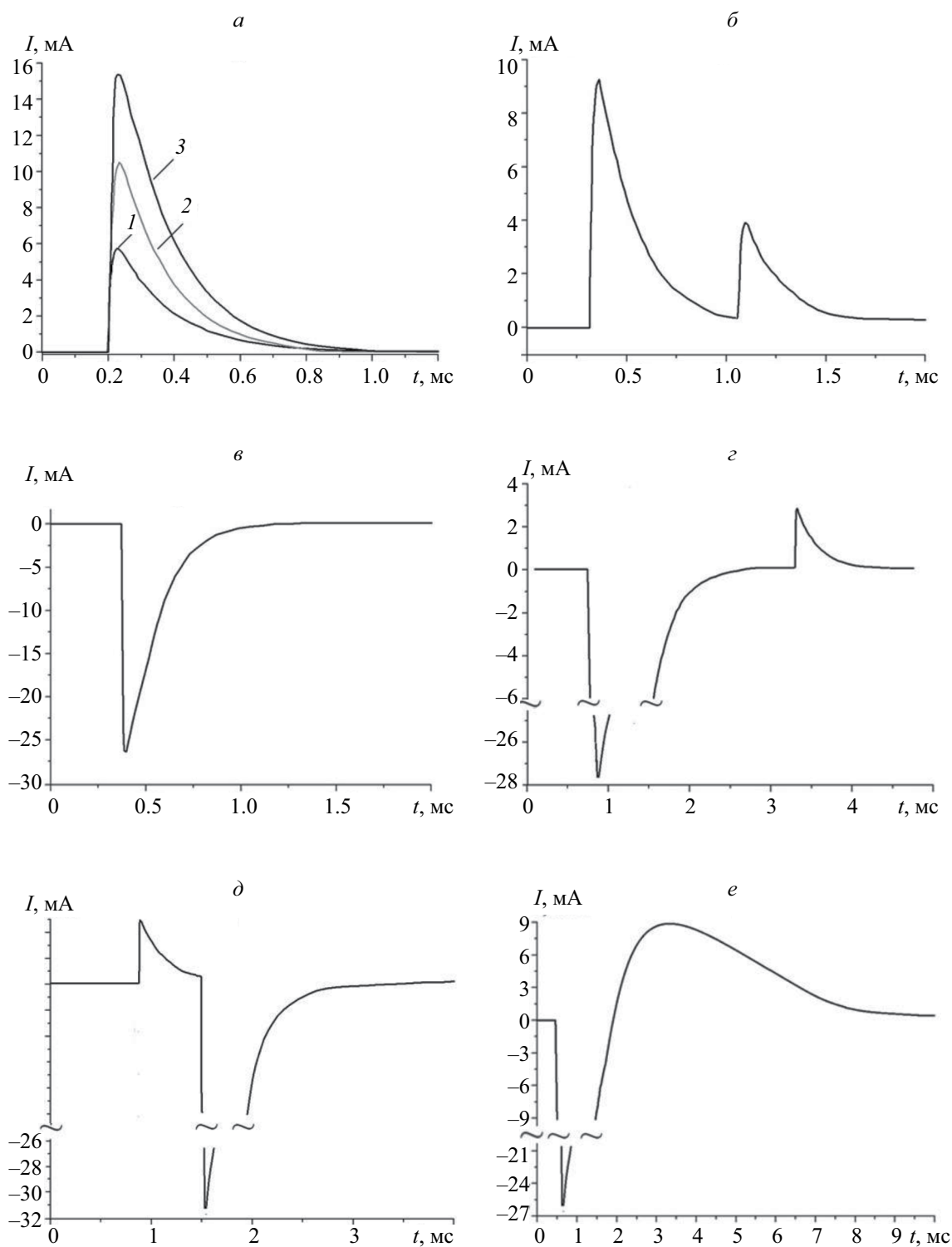


Рис. 2. Осциллограммы токов характерных для процессов, сопровождающих электронное облучение образцов ПС и ОЭ (*а* и *б*) и ОЭ (*в* – *е*): *а* – разряды 1-го типа при $E_{c0} = 15$ кэВ (1), 30 кэВ (2), 45 кэВ (3); *б* – разряд 1-го типа инициирует аналогичный разряд на соседнем участке поверхности; *в* – пробой на металлическую подложку; *г* и *д* – соответственно пробой на металлическую подложку инициирует разряд 1-го типа и наоборот; *е* – пробой инициирует разряд 2-го типа.

постоянная; $\varepsilon(\vec{r})$ — относительная диэлектрическая проницаемость стекла, в общем случае функция, зависящая от $\vec{r}$. Далее символы функций и параметров модели с нижними индексами n и p относятся к электронам и дыркам соответственно.

Динамика изменения концентраций носителей зарядов в облучаемом диэлектрике определяется процессами генерации и рекомбинации пар электрон-дырка, захвата их и термализованных первичных электронов соответствующими ловушками, а также протекающими в образце токами. Поэтому уравнения непрерывности концентраций $n(\vec{r}, t)$ и $p(\vec{r}, t)$ в рамках рассматриваемой модели можно представить в следующем виде:

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \vec{J}_n(\vec{r}, t) = S_n - Q - \frac{\partial n_t(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial p(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \vec{J}_p(\vec{r}, t) = S_p - Q - \frac{\partial p_t(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (3)$$

где S_n и S_p — функции источника, которые на каждом временном шаге определяются при решении задачи переноса электронов в стекле методом Монте-Карло с учетом влияния поля на поток первичных электронов. При взаимодействии с мишенью основная часть энергии первичных электронов, в наших экспериментах, тратится на возбуждение и ионизацию атомов стекла — на образование пар электрон-дырка, а потери на тормозное излучение, которые растут вместе с энергией электронов, при $E_{e0} = 45$ кэВ не превышает 0.1%.

Для учета изменения концентрации носителей зарядов за счет процессов генерации и рекомбинации пар электрон-дырка использован аналог функции, полученной в рамках модели Шокли-Рида-Холла [31] для полупроводниковых материалов. Без учета концентраций собственных носителей зарядов такая функция приобретает следующий вид:

$$Q[n(\vec{r}, t), p(\vec{r}, t)] = \frac{n(\vec{r}, t)p(\vec{r}, t)}{\tau_n n(\vec{r}, t) + \tau_p p(\vec{r}, t)}, \quad (4)$$

где τ_n и τ_p — время жизни электронов и дырок в стекле соответственно. Так как электроны и дырки в облучаемом стекле генерируются и рекомбинируют парами, то в уравнения (2) и (3) входит одна и та же функция (4).

В правых частях выражений (2) и (3) скорости захвата распределенными в стекле ловушками электронов и дырок описываются соответствующими дифференциальными уравнениями:

$$\frac{\partial n_t(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sigma_n v_{th} n(\vec{r}, t) [N_n(\vec{r}, t) - n_t(\vec{r}, t)] - \gamma_n(\vec{r}, t) n_t(\vec{r}, t) \quad (5)$$

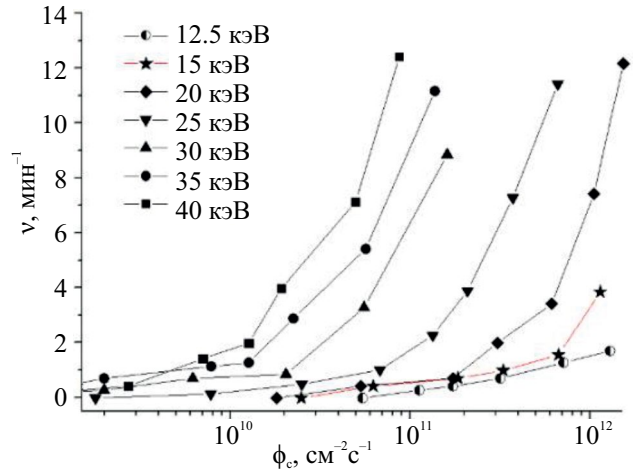


Рис. 3. Зависимость количества разрядов в минуту от плотности потока электронов для разных значений E_{e0} .

$$\frac{\partial p_t(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sigma_p v_{th} p(\vec{r}, t) [N_p(\vec{r}, t) - p_t(\vec{r}, t)] - \gamma_p(\vec{r}, t) p_t(\vec{r}, t), \quad (6)$$

где σ_n и σ_p — сечения захвата электронов и дырок соответствующими ловушками; γ_n и γ_p — постоянные захвата; N_n и N_p — плотности распределения занятых ловушек; v_{th} — тепловая скорость дырок и ловушек, в рамках данной модели, полагается одинаковой.

В свою очередь выражения для плотностей токов в стекле как электронов, так и дырок состоят из двух слагаемых. Первое описывает диффузионный поток носителей зарядов, а второе дрейф в результирующем поле существующих на момент времени t в стекле зарядов:

$$\vec{J}_n(\vec{r}, t) = -D_n \nabla n(\vec{r}, t) - \mu_n n(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (7)$$

$$\vec{J}_p(\vec{r}, t) = -D_p \nabla p(\vec{r}, t) + \mu_p p(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (8)$$

где μ_n и μ_p — подвижности электронов и дырок; D_n и D_p — коэффициенты диффузии.

Такая модель позволяет одновременно отслеживать пространственно-временное распределение четырех типов частиц (свободных и захваченных электронов и дырок) и эволюцию поля, индуцированного их зарядами.

На рис. 4 приводится схема расчетной области для случая, соответствующего нашим экспериментам. Необходимо отметить, что уравнение (1) рассматривалось во всей области решения задачи в вакууме и стекле (в области $\Omega_V \cup \Omega_G$), в то время как уравнения (2), (3), (5) и (6) решались только

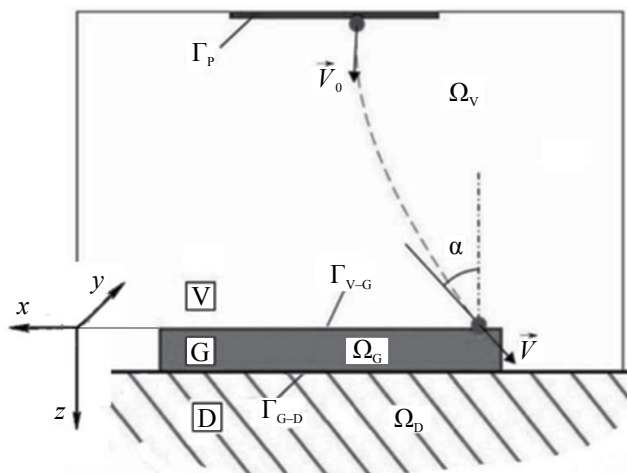


Рис. 4. Схема расчетной области: Γ_p — граница электронная пушка-вакуум; V — вакуум; G — стекло; D — диэлектрик; Γ_{v-G} — граница вакуум-стекло; Γ_{G-D} — граница стекло-диэлектрик; $\vec{v}_0$ и $\vec{v}$ — скорости электрона при выходе из электронной пушки и при входе в стекло соответственно; Ω_v и Ω_G — области решения задачи в вакууме и стекле соответственно.

в стекле (в области Ω_G). При этом пренебрегалось влиянием на поле заряженной пластины металлических стенок вакуумной камеры (ее диаметр, как и расстояние между электронной пушкой и облучаемым образцом составляет около 80 см).

Численная модель, построенная на основе метода конечных элементов, реализующая математическую модель, описывающую взаимодействия широкого пучка электронов с образцами ПС и ОЭ, очень громоздка. Поэтому здесь приводятся только схема расчетной области и некоторые результаты вычислений, показанные на рис. 5 и рис. 6, которые помогли интерпретировать экспериментальные результаты. Так как все необходимые для численной реализации модели параметры стекла К-208 к настоящему времени не определены, при расчетах поля в заряженном образце и над его поверхностью использовались параметры для SiO_2 , заимствованные из работы [30]. Поэтому полученные результаты расчетов можно использовать только для качественной интерпретации некоторых экспериментальных результатов.

Движение электронов от электронной пушки к мишени происходит в электрическом поле накопленного в образце заряда. В таких случаях для описания траектории заряженных частиц часто используют модель трубок тока [32]. Задав на границе Γ_p сетку $\omega_p(x_i = h_x \cdot i, y_j = h_y \cdot j)$ где h_x и h_y — шаги сетки по координатам x и y соответственно, можно представить, что из центра каждой элементарной ячейки сетки вылетает электрон и своей траекторией образует трубку тока. Сечение трубки

определяется площадкой, с которой вылетела частица. Траектории движения частиц рассчитываются в трехмерной пространственной сетке электростатического поля, на которой предварительно (на каждом временном шаге) вычисляются значения вектора напряженности электрического поля $\vec{E}(\vec{r}, t)$. При этом в области каждой отдельной пространственной сеточной ячейки поле считается постоянным.

Задав на границе Γ_{v-G} равномерную сетку $\omega_{v-G}(x_p = h_x \cdot p, y_q = h_y \cdot q)$ и вычислив координаты (x_p, y_q) — совокупности точек, куда сходятся трубки тока, образованные на поверхности Γ_p , мы получили картину потоков частиц на Γ_{v-G} (т.е. на поверхности образца).

Численная модель второго порядка точности, использованная для описания траектории электрона с зарядом e и массой m_e в электрическом поле $\vec{E}(\vec{r})$, имеет вид

$$\begin{aligned}\vec{v}_{n+1} &= \vec{v}_n - \Delta t_n e \vec{E}(\vec{r}_n + \vec{v}_n \Delta t_n / 2) / m_e, \\ \vec{r}_{n+1} &= \vec{r}_n + \Delta t_n (\vec{v}_n + \vec{v}_{n+1}) / 2,\end{aligned}$$

где $\vec{r}_n$ и $\vec{v}_n$ — пространственная координата и скорость электрона на n -ом шаге по времени, длина которого равна Δt_n .

Как показали расчеты, максимум распределения концентрации термализованных в стекле электронов со временем смещается в сторону облучаемой поверхности ПС. Это обусловлено в основном двумя обстоятельствами.

Во-первых, в результате торможения в поле накопленного в стекле заряда, количество которого возрастает по мере облучения, текущая энергия электронов $E_e(t)$ при подлете к образцу снижается по закону $E_e(t) = E_{e0} - eU_G(t)$, где $U_G(t)$ — потенциал поверхности образца на границе Γ_{v-G} . В качестве иллюстрации сказанного на рис. 5а показана зависимость энергии электронов бомбардирующих ПС от времени облучения. Все представленные результаты расчетов получены для значений пучка первичных электронов $E_{e0} = 35$ кэВ и $\phi_e = 2.3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Экспериментально установлено, что при этих значениях средний промежуток времени между разрядами составляет около 20 с (рис. 3).

Во-вторых, внешнее поле накопленного в стекле заряда изменяет и угол входа электронов в образец, что также приводит к снижению глубины их проникновения, росту коэффициента отражения и эмиссии вторичных электронов. Обусловленная перечисленными процессами эволюция распределения концентрации инжектированных в ПС электронов $n_e(t)$ демонстрируется на рис. 5б, на котором представлены зависимости от времени величины

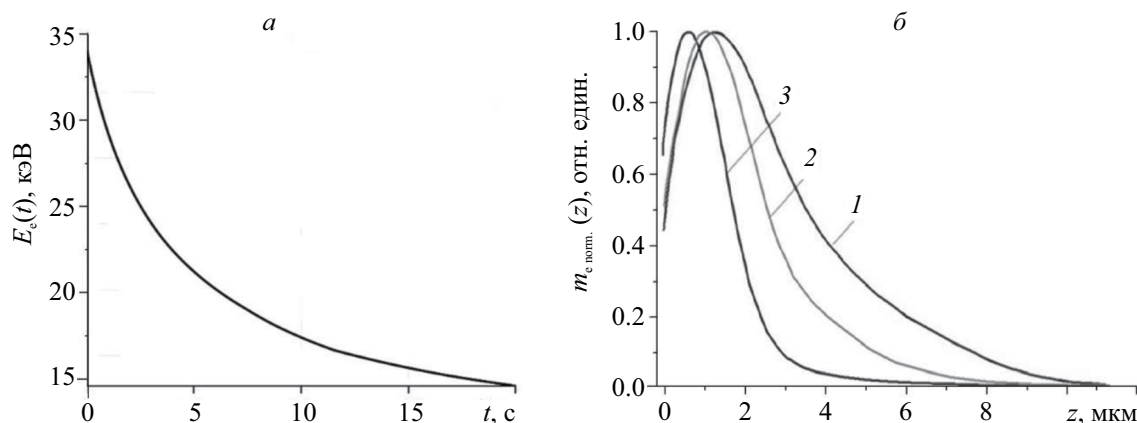


Рис. 5. Зависимость энергии электронов при вхождении в мишень от времени облучения (*а*) и распределение концентрации инжектированных в ПС электронов на разные моменты времени облучения (*б*): 0.1 с (*1*); 10 с (*2*); 20 с (*3*).

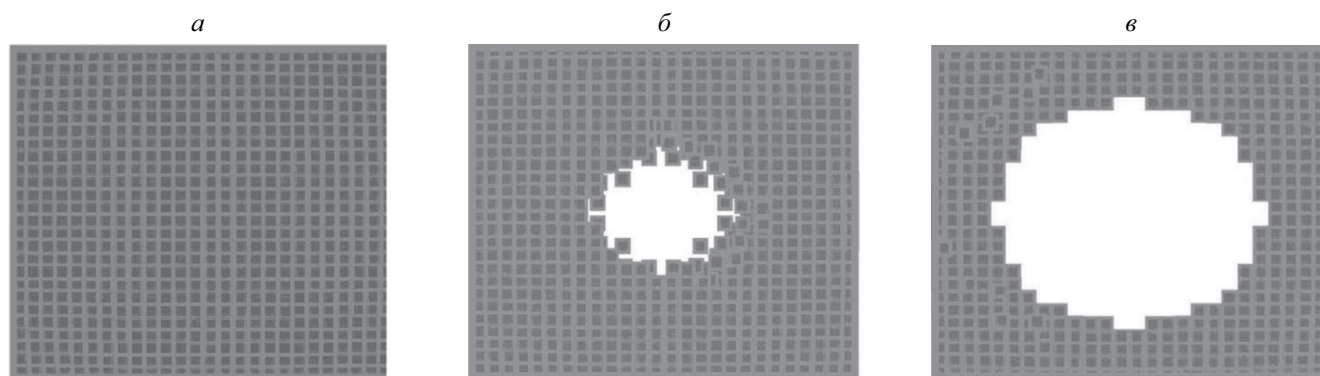


Рис. 6. Вид распределения плотности потока электронов по облучаемой поверхности ПС на разные моменты времени облучения: 0.1 с (*а*); 10 с (*б*); 20 с (*в*).

$$n_{e \text{ norm.}}(x, t) = n_e(x, t) / n_{e \text{ max}}(t),$$

где $n_{e \text{ max}}$ — максимум распределения концентрации инжектированных в ПС электронов к моменту времени t .

Совокупность указанных выше обстоятельств приводит в итоге к тому, что под действием внешнего поля заряженного образца ПС изменяется распределение плотности потока электронов по его облучаемой поверхности. Распределенные равномерно по поверхности в начале облучения (рис. 6*а*), электроны вытесняются полем на периферию облучаемого образца (рис. 6*б* и 6*в*).

Во всех экспериментах первой серии наблюдалось голубоватое свечение облучаемых образцов, связанное с катодолюминесценцией стекла К-208. Интенсивность свечения со временем менялась, а именно, максимальная в начале, она снижалась в процессе облучения, а далее, если происходил разряд, интенсивность резко восстанавливалась

почти до начального значения. И такая цепь событий многократно повторялась. Это объясняется тем, что в процессе облучения поле инжектированного в стекло заряда влияет как на энергию первичных электронов (рис. 5*а*), так и на распределение их плотности потока по облучаемой поверхности (рис. 6*а*, 6*б* и 6*в*), что в совокупности приводило к снижению интенсивности катодолюминесценции. При разрядах образец избавляется от части накопленного в нем заряда и напряженность поля над образцом падает, следовательно, сразу после разряда в образец входит больше электронов с большей энергией, чем непосредственно перед разрядом, и интенсивность свечения увеличивается.

Таким образом, интенсивность катодолюминесценции образца можно рассматривать в качестве индикатора текущей стадии облучения, характеризующего взаимодействие электронов со стеклом и накопление в нем инжектированного

заряда. Корреляцию интенсивности катодолюминесценции с эволюцией сопровождающих облучение процессов [33–37] можно использовать при исследованиях пространственно-энергетического перераспределения электронов, бомбардирующих диэлектрик. В частности, интенсивность свечения наряду со спектром тормозного излучения может дать дополнительную информацию об энергии и плотности потока падающих частиц.

Одна из трактовок возникновения разрядов при облучении образца диэлектрика, размеры которого превышают глубину проникновения бомбардирующих его электронов, заключается в следующем. В образце формируется две области локализации зарядов. За счет эмиссии вторичных электронов приповерхностный слой облучаемого образца приобретает положительный заряд. Одновременно формируется отрицательно заряженная область локализации инжектированных в диэлектрик электронов, захваченных соответствующими ловушками после их термолидации. Предполагается, что при достижении критического значения напряженности поля между этими областями происходит разряд.

Для проверки указанной трактовки механизма разряда была проведена серия экспериментов, в которых на образцы ПС одновременно воздействовали электронами и протонами. При постоянной плотности потока $4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ энергия протонов составляла 10 кэВ, что должно было обеспечить формирование положительно-заряженного слоя толщиной менее 0.28 мкм. При фиксированных значениях энергии электронов из диапазона от 20 до 40 кэВ значение ϕ_e варьировалось.

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что формирование положительно заряженного слоя, обусловленного присутствием протонов в потоке воздействующих на образец частиц, привело к снижению частоты ЭСР по сравнению со случаем электронного облучения при прочих равных условиях. Так, если при облучении образцов ПС электронами с $E_{e0} = 30 \text{ кэВ}$ при значениях $\phi_e = 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $8.8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ происходило в среднем 5.4 и 13.2 разряда в минуту соответственно, то при добавлении в поток бомбардирующих образец частиц протонов с указанными выше параметрами частота разрядов в минуту снизилась до значений 1.1 и 4.4 соответственно. Таким образом, наличие положительно заряженного слоя не стимулирует разряды 1-го типа. Кроме того, результаты расчетов показали, что при облучении концентрация инжектированных в приповерхностный слой стекла электронов возрастает (рис. 5б) и ее максимум смещается к облучаемой поверхности, а и коэффициенты вторичной электронной эмиссии и отражения первичных электронов при $E_e(t) > 10 \text{ кэВ}$ не превышают 0.35 и 0.18

соответственно. Следовательно, при электронном облучении стекла (в исследованном диапазоне энергий) положительно заряженный приповерхностный слой не образуется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В наших исследованиях условий возникновения ЭСР при облучении образцов ПС и ОЭ электронами с энергиями (5–45) кэВ в вакууме 10^{-4} Па получены следующие результаты. Определены минимальные значения энергий и соответствующие им минимальные значения плотностей потоков электронов, при которых происходят ЭСР. Для образцов ПС эти значения составили $E_{e0} = 7.5 \text{ кэВ}$ и $\phi_{eb1} = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а для образцов ОЭ $E_{e0} = 12.5 \text{ кэВ}$ и $\phi_{eb2} = 8.4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом с ростом E_{e0} от 12.5 до 45 кэВ значения ϕ_{eb1} и ϕ_{eb2} снижаются почти на два порядка. При анализе осциллограмм токов, наводящихся на антенне, расположенной вдоль периметра облучаемых образцов, получены следующие сведения: среднее значение амплитуд импульсов возрастает вместе со значением E_{e0} ; в случае ПС выброс плазмы при ЭСР 1-го типа стимулирует развитие ЭСР как 1-го типа, так и 2-го типа; в случае ОЭ, наряду с процессами, происходящими при облучении ПС, ЭСР 1-го типа может инициировать пробой на металлическую подложку, а пробой инициировать ЭСР 1-го или 2-го типа на поверхности стекла. Экспериментально установлено, что чем больше E_{e0} (в исследованном диапазоне значений), тем быстрее растет частота ЭСР с увеличением ϕ_e . Установлено, что при добавлении протонов с энергией 10 кэВ в воздействующий на образцы электронный поток частота разрядов сократилась в несколько раз по сравнению с чисто электронным облучением при прочих равных условиях. Результаты численного моделирования на основе самосогласованной дрейфово-диффузионной модели позволили интерпретировать часть наблюдаемых в экспериментах эффектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferguson D.C., Wimberly S.C.* // Proc. 50th AIAA Aerospace Sci. Mtg. (Nashville, 2013) Art. No. 0810.
2. *Новиков Л.С.* Модель космоса. Научно-информационное издание. Т. 2. М.: КДУ, 2007. 1144 с.
3. *Kazuhiro Toyoda, Teppei Okumura, Satoshi Hosoda, Mengu Cho* // J. Spacecr. Rockets. 2005. V. 42. No. 5. P. 947.
4. *Хасаншин Р.Х., Применко Д.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 633; *Khasanshin R.H., Primenko D.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 526.
5. *Kadono K., Itakura N., Akai T. et al.* // J. Phys. Cond. Matter. 2010. V. 22. No. 4. Art. No. 045901.

6. *Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Ланда Л.М.* Радиационные эффекты в стеклах. М.: Энергоиздат, 1982. 182 с.
7. *Fu X., Song L., Jiacheng, Li J.* // J. Rare Earths. 2014. V. 32. No. 11. P. 1037.
8. *Kreidl N., Hensler J.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2006. V. 38. P. 423.
9. *Roussel J.-F., Alet I., Faye D., Pereira A.* // J. Spacecraft. Rockets. 2004. V. 41. No. 5. P. 812.
10. *Zhao Xiaohu, Shen Zhigang, Xing Yushan, Ma Shulin* // J. Acta Aeronaut. Astronaut. Sci. 2009. V. 30. No. 1. P. 159.
11. *Хасанишин Р.Х., Новиков Л.С.* // Персп. матер. 2021. № 10. С. 5; *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2022. V. 13. No. 2. P. 326.
12. *Fakhfakh S., Jbara O., Belhaj M. et al.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. Art. No. 093704.
13. *Hanna R., Paulmier T., Belhaj M., et al.* // J. Physics D. 2011. V. 44. Art. No. 445402.
14. *Guerch K., Paulmier T., Guillemet-Fritsch S., Lenormand P.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2015. V. 349. P. 147.
15. *Miyake H., Tanaka Y., Takada T., Liu R.* // IEEE Trans. Dielec. Elect. Insul. 2007. V. 14. No. 2. P. 520.
16. *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // Adv. Space Res. 2016. V. 57. P. 2187.
17. *Koons C., Mazur J.E., Selesnick R.S. et al.* // Proc. 6th Spacecraft Charging Technol. Conf. (Hanscom, 1998). P. 7.
18. *Ollier N., Rizza G., Boizot B., Petite G.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. Art. No. 073511.
19. *Ollier N., Boizot B., Reynard B., et al.* // J. Nucl. Mater. 2005. V. 340. P. 209.
20. *Хасанишин Р.Х., Новиков Л.С.* // Персп. матер. 2020. № 11. С. 5; *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2021. V. 12. No. 2. P. 313
21. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D. et al.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2000. V. 166–167. P. 500.
22. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Calas G.* // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 283. P. 179.
23. *Хасанишин Р.Х., Новиков Л.С., Гаценко Л.С., Волкова Я.Б.* // Персп. матер. 2015. № 1. С. 22; *Khasanshin R.H., Novikov L.S., Gatsenko L.S., Volkova Ya.B.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2015. V. 6. No. 5. P. 438.
24. *Хасанишин Р.Х., Новиков Л.С.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 11. С. 48; *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. No. 6. P. 1088.
25. *Свечкин В.П., Савельев А.А., Соколова С.П., Бороздина О.В.* // Космич. техн. и технологии. 2017. № 2. С. 99; *Svechkin V.P., Savelyev A.A., Sokolova S.P., Borozdina O.V.* // Space Tech. Technol. 2017. No. 2. P. 99.
26. *Хасанишин Р.Х., Новиков Л.С.* // Персп. матер. 2023. № 1. С. 19; *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2023, V. 14. No. 5. P. 1207.
27. *Hai-Bo Z., Wei-Qin L., Meng C.* // Chin. Phys. Lett. 2012. V. 29. No. 4. Art. No. 047901.
28. *Li W.-Q., Zhang H.-B.* // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. No. 11. P. 3482.
29. *Zhang H.-B., Li W.-Q., Cao M.* // J. Electron Microsc. 2012. V. 61. P. 85.
30. *Raftari B., Budko N.V., Vuik C.* // J. Appl Phys. 2015. V. 118. P. 204101.
31. *Markowich P.A., Ringhofer C., Schmeiser C.* Semiconductor equations. N.Y.: Springer-Verlag Inc., 1990.
32. *Ильин В.П.* Численные методы решения задач электрофизики. М.: Наука, 1985. 333 с.
33. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 7. С. 1043; *Mikheev N.N., Stepovich M.A., Shirokova E.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 7. P. 1002.
34. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 9. С. 1086; *Mikheev N.N., Stepovich M.A., Shirokova E.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 9. P. 974.
35. *Желтоножская М.В., Лыкова Е.Н., Черняев А.П., Яценко В.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 1003; *Zheltonozhskaya M.V., Lykova E.N., Iatsenko V.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 915.
36. *Валиев Д.Т., Степанов С.А., Yao G., Zhou Y.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 10. С. 1879; *Valiev D.T., Stepanov S.A., Yao G., Zhou Y.* // Phys. Solid State. 2019. V. 61. No. 10. P. 1835.
37. *Nguyen H.-D., Wulfkühler J.-P., Tajmar M.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2023. V. 41. No. 3. Art. No. 034203.

Determination of threshold values of parameters of electronic irradiation of glass leading to electrostatic discharges

R. H. Khasanshin^{1, 2, *}, D. V. Ouvarov¹

¹JSC “Kompozit”, Korolev, 141070 Russia

²Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

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

Experimental data are presented on the minimum values of energies and flux densities of electrons, the impact of which on the cover glasses of solar batteries and reflecting elements of thermoradiators of artificial Earth satellites leads to electrostatic discharges. It has been established that the addition of protons to the composition of the particle flux acting on the studied samples can suppress the development of discharges. For a qualitative interpretation of the results obtained, a mathematical model is proposed.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ТОЛЩИНЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА НА ЕГО ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА В ТЛЕЮЩЕМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ

© 2024 г. Г. Г. Бондаренко¹, М. Р. Фишер², В. И. Кристя^{2, *}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный
исследовательский университет)”, Калужский филиал, Калуга, Россия

*E-mail: kristya@bmstu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Предложена модель катодного слоя тлеющего газового разряда при наличии на катоде диэлектрической оксидной пленки, толщина которой имеет различные значения на разных участках его поверхности. Изучено влияние неравномерности толщины пленки на эффективный коэффициент электронной эмиссии катода и на характеристики разряда.

DOI: 10.31857/S0367676524040048, EDN: QIRJLV

ВВЕДЕНИЕ

Тлеющий газовый разряд используется в различных типах электронных приборов, таких как газовые лазеры и осветительные лампы [1–4]. Его характерной особенностью является наличие у катода тонкого заряженного слоя, называемого катодным слоем разряда, с большой напряженностью электрического поля и падением напряжения на нем (катодным падением напряжения) порядка 10^2 – 10^3 В. Поэтому взаимодействие газоразрядной плазмы с поверхностью катода в тлеющем разряде определяется характеристиками катодного слоя, такими как его длина d_c и катодное падение напряжения U_c . Уменьшение величины U_c , приводящее к снижению напряженности электрического поля в катодном слое разряда, а следовательно, энергии ионов у катода и интенсивности его распыления в разряде, может быть достигнуто путем формирования на рабочей поверхности катода тонкой диэлектрической оксидной пленки [5–7]. В разряде на диэлектрике, вследствие бомбардировки катода ионами, накапливаются положительные заряды, которые создают в нем электрическое поле с напряженностью E_f порядка 10^8 – 10^9 В·м^{–1}, достаточной для появления полевой эмиссии электронов из металлической подложки электрода. Такие электроны двигаются в пленке под действием поля к ее внешней границе

и нейтрализуют поверхностный заряд, обеспечивая стационарный режим разряда. Часть электронов может преодолевать потенциальный барьер на границе пленки и выходить в разрядный объем, увеличивая эффективный коэффициент электронной эмиссии катода γ_{eff} , равный среднему числу электронов, эмиттируемых им в расчете на один падающий на него ион [8–10], что приводит к снижению катодного падения напряжения разряда.

Влияние полевой эмиссии электронов из металлической подложки катода в диэлектрическую пленку на характеристики разряда изучалось в работах [11–13] в предположении постоянной толщины пленки вдоль поверхности катода. Но в случае неоднородной структуры или состава катода толщина пленки может изменяться вдоль его поверхности. Однако влияние этого фактора на эмиссионные свойства катода и характеристики разряда до настоящего времени не исследовано.

В данной работе предложена модель тлеющего газового разряда при наличии на катоде диэлектрической пленки, имеющей различную толщину на разных участках его рабочей поверхности. Изучено влияние неравномерности толщины пленки на величину эффективного коэффициента электронной эмиссии катода и на характеристики катодного слоя разряда.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Пусть на плоском металлическом катоде газоразрядного прибора находится тонкая диэлектрическая пленка, толщина которой изменяется вдоль его поверхности. Для оценки влияния этого фактора на эмиссионные свойства катода будем считать, что на участках поверхности катода, характерные размеры которых равны L_k , толщина пленки равна H_{fk} , а суммарная доля поверхности катода с такой толщиной пленки равна ω_k , где $k = 1, 2, \dots, N$, а N — количество различных значений толщины пленки. В работах [14–16] показано, что наличие на катоде неоднородностей его рельефа или толщины диэлектрической пленки обуславливает нарушение однородности распределения электрического поля у его поверхности лишь вблизи таких неоднородностей. Поэтому при $H_{fk} < L_k$ это происходит только у границ участков с различной толщиной пленки. Следовательно, распределение напряженности электрического поля вдоль поверхности катода можно считать кусочно-однородным. При условии же, что L_k существенно меньше длины λ_c перезарядки бомбардирующих катод ионов на атомах рабочего газа, т.е. при

$$H_{fk} < L_k < \lambda_c < d_c, \quad (1)$$

неоднородности распределений всех величин вдоль поверхности катода малы и сосредоточены в тонком приповерхностном слое толщиной порядка L_k [17]. Поэтому они слабо влияют на характеристики катодного слоя разряда, которые могут быть найдены из его одномерной модели. Если координата z направлена перпендикулярно поверхности катода и граница катодного слоя разряда совпадает с плоскостью $z = 0$, ее уравнения имеют вид [1, 2, 12, 13]:

$$\int_0^{d_c} \alpha(z) dz = \ln(1 + 1/\gamma_{\text{eff}}), \quad (2)$$

$$j_i/p^2 = KU_c^{3/2}/(pd_c)^{5/2}, \quad (3)$$

$$j = (1 + \gamma_{\text{eff}}) j_i, \quad (4)$$

$$U_c + RSj = U_0, \quad (5)$$

где j — плотность разрядного тока, j_i — плотность ионного тока у поверхности катода, $K = 4\epsilon_0(ep\lambda_c/M_i)^{1/2}$, M_i — масса иона, p — давление рабочего газа, $\alpha(z) = A \exp(-Bp/E(z))$ — ионизационный коэффициент рабочего газа, A и B — постоянные для данного рода газа, $E(z) = 2U_c z/d_c^2$ — распределение напряженности электрического поля

в катодном слое разряда, S — площадь поверхности катода, занятой разрядом, R — величина балластного сопротивления в разрядной цепи, U_0 — приложенное к разрядной цепи внешнее напряжение, от которого зависит плотность разрядного тока, e — величина заряда электрона, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

В разряде катод бомбардируется ионами, плотность тока которых равна j_i , и с него происходит эмиссия электронов с плотностью тока $f_{es}\gamma_i j_i$ [1, 2, 18], где γ_i — коэффициент ионно-электронной эмиссии материала катода, $f_{es} = 1/(1 + \bar{v}/4w_e)$ — доля эмиттированных с катода электронов, не возвращающихся на его поверхность вследствие рассеяния на атомах рабочего газа, $\bar{v}$ — средняя скорость эмиттируемых катодом электронов, w_e — дрейфовая скорость электронов в газе у катода. Это приводит к накоплению на внешней поверхности участков пленки толщиной H_{fk} положительного заряда, создающего в пленке электрическое поле с напряженностью E_{fk} . Когда она достигает величины порядка $10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, начинается туннелирование электронов через потенциальный барьер на границе металл-диэлектрик [8–10]. При этом нужно учитывать, что на ней обычно существует некоторый рельеф, на вершинах которого происходит увеличение напряженности электрического поля, характеризующееся коэффициентом усиления поля β [19–21]. Поэтому при расчете эмиссии электронов в пленку напряженность электрического поля в ней вблизи поверхности подложки можно считать равной $E_{f0k} = \beta E_{fk}$ [21–24].

Макроскопическая (усредненная по поверхности k -го участка катода) плотность тока полевой эмиссии из подложки катода в пленку может быть найдена в таком случае из формулы Фаулера–Нордгейма [10, 11, 21, 25]:

$$j_{fk}(H_{tk}) = \frac{aE_{f0k}^2}{t^2(y_{0k})(\phi_m - \chi_d)} \times \exp\left(-\frac{bv(y_{0k})(m_e^*/m_e)^{1/2}}{E_{f0k}}(\phi_m - \chi_d)^{3/2}\right), \quad (6)$$

где $H_{tk} = ((\phi_m - \chi_d)/2E_{f0k})(1 + (1 - y_{0k}^2)^{1/2})$ — длина туннелирования в диэлектрик электрона с энергией вблизи уровня Ферми металла, $v(y_{0k}) = 1 - y_{0k}^2 + (1/3)y_{0k}^2 \ln y_{0k}$, $t(y_{0k}) = 1 + (1/9)y_{0k}^2(1 - \ln y_{0k})$, $y_{0k} = cE_{f0k}^{1/2}/(\phi_m - \chi_d)$, $a = 1.541 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{эВ} \cdot \text{В}^{-2}$, $b = 6.831 \cdot 10^9 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-3/2}$, $c = 3.795 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{м}^{1/2} \cdot \text{В}^{-1/2}$, ϕ_m — работа выхода металлической подложки, χ_d — электронное сродство материала пленки, m_e и m_e^* — масса электрона в вакууме и его эффективная масса в диэлектрике.

Туннелировавшие в зону проводимости пленки электроны двигаются к ее внешней границе. При этом происходит их ускорение электрическим полем и торможение при рассеянии на фононах [9, 10, 26]. Если энергия, теряемая электроном при каждом столкновении с фононом, равна $\Delta\epsilon$, а средняя длина пробега электрона вдоль оси z между столкновениями равна λ_{ek} , эмиссионная эффективность пленки толщиной H_{fk} , равная отношению плотностей электронного тока вне и внутри пленки, определяется выражением [10]:

$$\delta_{fk} = 1 - \exp\left(-\frac{H_{0k}}{\lambda_{ek}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_{0k}^n}{n! \lambda_{ek}^n} \times \left(1 + \frac{\epsilon_{nk}}{\epsilon_{dk}}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon_{nk}}{\epsilon_{dk}}\right), \quad (7)$$

где $H_{0k} = H_{fk} - H_{tk}$, $\epsilon_{dk} = \hbar e E_{f0k} / 2(2m_e^* (\phi_m - \chi_d))^{1/2} t(y_{0k})$, $\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка, $\epsilon_{nk} = e E_{f0k} H_{fk} - \phi_m - n \Delta\epsilon$, причем, если величина ϵ_{nk} получается отрицательной, нужно использовать значение $\epsilon_{nk} = 0$, поскольку при этом все электроны, испытавшие n столкновений с фононами при движении в пленке, имеют энергию, недостаточную для выхода из нее в разряд и не дают вклада в δ_{fk} .

В результате возрастает эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии данного участка катода, который равен [9, 10]:

$$\gamma_{effk} = (\gamma_{ie} + \delta_{fek}) / (1 - \delta_{fek}), \quad (8)$$

где $\delta_{fek} = f_{es} \delta_{fk}$, $\gamma_{ie} = f_{es} \gamma_i$.

Напряженность электрического поля E_{fk} в участке пленки толщиной H_{fk} в установившемся режиме разряда может быть найдена из условия равенства плотности разрядного тока у его поверхности и плотности тока полевой электронной эмиссии из металлической подложки катода в пленку [12, 13]:

$$(1 + \gamma_{effk}) j_i = j_{fk}(H_{tk}), \quad (9)$$

Усредненные же по поверхности катода его эмиссионная эффективность, эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии и плотность тока полевой электронной эмиссии в пленку при этом определяются выражениями

$$\delta_f = \sum_{k=1}^N \omega_k \delta_{fk}, \quad (10)$$

$$\gamma_{eff} = \sum_{k=1}^N \omega_k \gamma_{effk}, \quad (11)$$

$$j_f = \sum_{k=1}^N \omega_k j_{fk}(H_{tk}). \quad (12)$$

Соотношения (2)–(12) определяют эмиссионные свойства катода и характеристики катодного слоя тлеющего разряда при наличии на поверхности катода тонкой диэлектрической пленки переменной толщины.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисления проводили для разряда в аргоне при $p = 133$ Па с алюминиевым катодом без диэлектрической пленки, с пленкой оксида алюминия толщиной $H_f = 6$ нм на всей рабочей поверхности катода, а также с пленкой переменной толщины, имеющей 5 разных значений, равных 4, 5, 6, 7 и 8 нм, на ее различных участках с размерами L_k порядка 50 мкм (что обеспечивает выполнение условия (1)). Суммарные доли поверхности катода с каждым значением толщины пленки считались одинаковыми и равными 0.2 (т.е. $H_{fk} = (3 + k)$ нм, $\omega_k = 0.2$, где $k = 1, 2, 3, 4, 5$). В работе [27] показано, что в разряде не происходит пробой таких тонких оксидных пленок, обусловленный образованием в них электронных лавин.

Использовали следующие значения параметров [9, 10, 12, 22]: $\phi_m = 4.5$ эВ, $\chi_d = 2$ эВ, $\beta = 3.8$, $\lambda_{ek} = \lambda_{e0} (E_{f0}/E_{fk})^q$, $\lambda_{e0} = 0.3$ нм, $E_{f0} = 5 \cdot 10^8$ В/м, $q = 0.65$, $\Delta\epsilon = 0.125$ эВ, $m_e^* = m_e$, $\gamma_i = \gamma_{i0} (E_c/n)^{0.6}$, $\gamma_{i0} = 0.025$, где n – концентрация рабочего газа, $E = E(d_c)$ – напряженность электрического поля у поверхности катода в разряде, причем величина отношения E/n в выражении для γ_i берется в кило-таунсендах ($1 \text{ кТд} = 10^{-18} \text{ В} \cdot \text{м}^2$).

Рассчитанные зависимости эмиссионной эффективности δ_{fk} и эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии γ_{effk} участков катода с различной толщиной пленки H_{fk} , а также их усредненных по поверхности катода значений δ_f и γ_{eff} , от плотности разрядного тока изображены на рис. 1 и 2. Видно, что величины δ_{fk} и γ_{effk} быстро возрастают с увеличением H_{fk} при заданной плотности разрядного тока j , так как в более толстой пленке эмиттированные из металлической подложки электроны, двигаясь под действием электрического поля с напряженностью E_{fk} , могут иметь у ее внешней границы более высокие энергии. Увеличение плотности разрядного тока j обуславливает дополнительный рост δ_{fk} и γ_{effk} вследствие того, что при этом, как следует из (9), происходит увеличение напряженности E_{fk} электрического поля в пленке. Эмиссионная же эффективность наиболее тонких участков пленки с $H_{f1} = 4$ нм, как следует из результатов расчетов, остается равной нулю (т.е. $\delta_{f1} = 0$), поскольку энергия практически всех электронов, эмиттированных в них из подложки

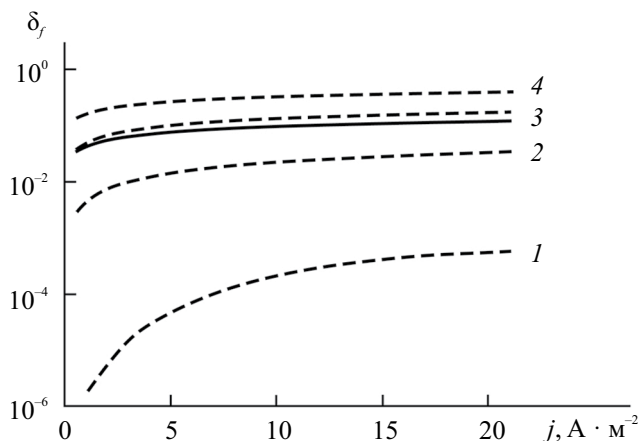


Рис. 1. Зависимость от плотности разрядного тока эмиссионной эффективности участков диэлектрической пленки толщиной H_{fk} на поверхности катода (штриховые линии, 1 – $H_{f2} = 5$ нм, 2 – $H_{f3} = 6$ нм, 3 – $H_{f4} = 7$ нм, 4 – $H_{f5} = 8$ нм), а также ее величины, усредненной по поверхности катода (сплошная линия).

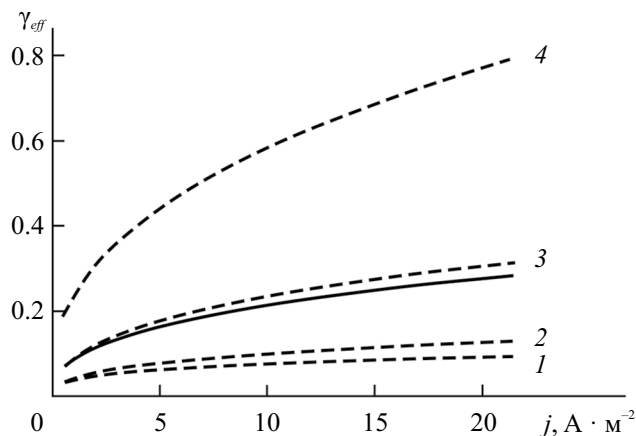


Рис. 2. Зависимость от плотности разрядного тока эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии участков катода с диэлектрической пленкой толщиной H_{fk} (штриховые линии, 1 – $H_{f2} = 4$ нм и $H_{f2} = 5$ нм, 2 – $H_{f3} = 6$ нм, 3 – $H_{f4} = 7$ нм, 4 – $H_{f5} = 8$ нм), а также его величины, усредненной по поверхности катода (сплошная линия).

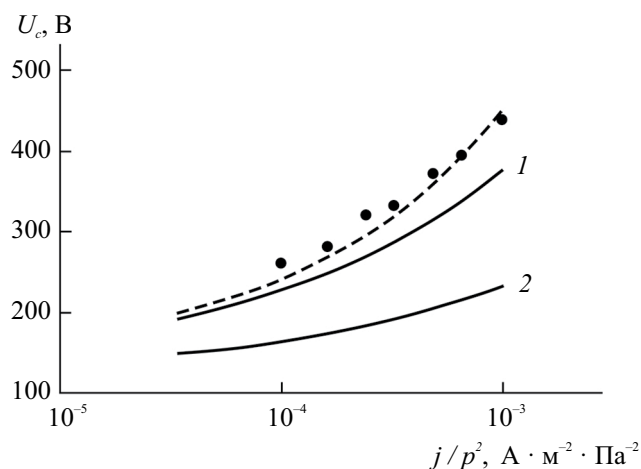


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика тлеющего разряда в аргоне с катодом без диэлектрической пленки (штриховая линия), с пленкой постоянной толщины (сплошная линия 1) и с пленкой переменной толщины (сплошная линия 2). Точки – экспериментальные значения катодного падения напряжения U_c в случае катода без пленки [28].

катода, остается у внешней границы пленки недостаточной для их выхода в разряд.

На рис. 3 приведены найденные вольтамперные характеристики разряда. Из него следует, что для разряда с катодом без диэлектрической пленки имеет место согласие результатов расчета с экспериментальными данными [28], подтверждающее удовлетворительную точность использованной

модели катодного слоя тлеющего разряда. Наличие на катоде диэлектрической пленки приводит к уменьшению катодного падения напряжения разряда U_c при той же плотности разрядного тока j из-за большего значения γ_{eff} . При этом в случае пленки постоянной толщины с $H_f = 6$ нм снижение U_c имеет существенно меньшую величину, чем в случае переменной толщины пленки. Это объясняется тем, что эмиссионная эффективность пленки δ_{fk} на k -м участке, как следует из (7), быстро возрастает с увеличением ее толщины H_{fk} . В результате основной вклад в увеличение эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода γ_{eff} вносят его участки с наибольшей толщиной пленки, и этот фактор нужно принимать во внимание при расчете характеристик разрядов с такими катодами.

При моделировании эмиссионных свойств катодов газоразрядных приборов в случае наличия на их поверхности более толстых диэлектрических пленок с $H_{fk} > 10$ нм необходимо учитывать, что в таких пленках может происходить накопление отрицательного объемного заряда [29–32]. Это приводит к возникновению неоднородности распределения напряженности электрического поля по их толщине, обуславливающей снижение эмиссионной эффективности пленок и ухудшение эмиссионных свойств катодов [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сформулирована модель катодного слоя тлеющего газового разряда при наличии на катоде диэлектрической пленки, толщина

которой имеет различные значения на разных участках его поверхности. В ней, наряду с ионно-электронной эмиссией с поверхности катода, принимается во внимание также полевая эмиссия электронов из металлической подложки катода в пленку под действием сильного электрического поля, создаваемого в пленке положительными зарядами, накапливающимися на ее поверхности в разряде. Исследовано влияние толщины различных участков пленки на их эмиссионную эффективность и эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии в разряде. Установлено, что значения этих величин быстро возрастают с увеличением толщины пленки вследствие того, что в более толстой пленке электроны, двигаясь под действием электрического поля, имеют у ее внешней границы более высокие энергии. Поэтому основной вклад в эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода вносят его участки с наибольшей толщиной пленки, что необходимо принимать во внимание при изучении характеристик разрядов с такими катодами.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Научно-исследовательского университета «Высшая школа экономики».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2009. 736 с.
2. Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. Физика тлеющего разряда. СПб.: Лань, 2010. 512 с.
3. Schwieger J., Baumann B., Wolff M. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 655. Art. No. 012045.
4. Langer R., Garner R., Paul I. et al. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2016. V. 76. No. 1. Art. No. 10802.
5. Savoye E.D., Anderson D.E. // J. Appl. Phys. 1967. V 38. No. 8. P. 3245.
6. Riedel M., Düsterhöft H., Nagel F. // Vacuum. 2001. V. 61. P. 169.
7. Bondarenko G.G., Fisher M.R., Kristya V.I., Prassitski V.V. // Vacuum. 2004. V. 73. P. 155.
8. Suzuki M., Sagawa M., Kusunoki T. et al. // IEEE Trans. ED. 2012. V. 59. No. 8. P. 2256.
9. Bondarenko G.G., Fisher M.R., Kristya V.I. // Vacuum. 2016. V. 129. P. 188.
10. Bondarenko G.G., Kristya V.I., Savichkin D.O. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 114.
11. Кристья В.И., Мьо Ту Ха // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 5. С. 63; Kristya V.I., Myo Thi Ha // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. No. 3. P. 490.
12. Кристья В.И., Мьо Ту Ха, Фишер М.Р. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 846; Kristya V.I., Myo Thi Ha, Fisher M.R. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 6. P. 698.
13. Бондаренко Г.Г., Кристья В.И., Мьо Ту Ха, Фишер М.Р. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 8. С. 25; Bondarenko G.G., Kristya V.I., Myo Thi Ha, Fisher M.R. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. No. 4. P. 581.
14. Woodworth J.R., Aragon B.P., Hamilton T.W. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. No. 15. P. 1947.
15. Kim D., Economou D.J. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. No. 5. P. 2852.
16. Kim D., Economou D.J. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. No. 7. P. 3311.
17. Бондаренко Г.Г., Кристья В.И., Йе Хаунг Тун // Изв. вузов. Физ. 2015. Т. 58. № 9. С. 99; Bondarenko G.G., Kristya V.I., Tun J.N. // Russ. Phys. J. 2016. V. 58. No. 9. P. 1313.
18. Phelps A.V., Petrović Z. Lj. // Plasma Sources Sci. Technol. 1999. V. 8. No. 3. P. R21.
19. Forbes R.G., Edgcombe C.J., Valdrè U. // Ultramicroscopy. 2003. V. 95. P. 57.
20. Hourdakakis E., Bryant G.W., Zimmerman N.M. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. No. 12. Art. No. 123306.
21. Sun L., Zhou W., Jiang W. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. V. 53. No. 45. Art. No. 455201.
22. Крютченко О.Н., Маннанов А.Ф., Носов А.А. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 6. С. 93.
23. Xu N.S., Chen J., Deng S.Z. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. No. 17. P. 2463.
24. Klas M., Černák P., Borkhari A.F. et al. // Vacuum. 2021. V. 191. Art. No. 110327.
25. Forbes R.G. // J. Vac. Sci. Tech. B. 1999. V. 17. No. 2. P. 534.
26. Kusunoki T., Sagawa M., Suzuki M. et al. // IEEE Trans. ED. 2002. V. 49. No. 6. P. 1059.
27. Зыкова Е.В., Кучеренко Е.Т., Айвазов В.Я. // Радиотехн. и электрон. 1979. Т. 24. № 7. С. 1464.
28. Rózsa K., Gallagher A., Donkó Z. // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. No. 1. P. 913.
29. Eckertova L. // Czech. J. Phys. B. 1989. V. 39. No. 5. P. 559.
30. Eckertova L. // Int. J. Electron. 1990. V. 69. No. 1. P. 65.
31. Hickmott T.W. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. No. 11. P. 7903.
32. Hickmott T.W. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. No. 9. Art. No. 093703.
33. Кристья В.И., Мьо Ту Ха, Фишер М.Р. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 4. С. 79; Kristya V.I., Myo Thi Ha, Fisher M.R. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. No. 2. P. 339.

Modeling of influence of the insulating film thickness non-uniformity along the cathode surface on its emission properties in glow gas discharge

G. G. Bondarenko¹, M. R. Fisher², V. I. Kristya^{2, *}

¹National Research University «Higher School of Economics», Moscow, 101000 Russia

²Bauman Moscow State Technical University, Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia

**e-mail: kristya@bmstu.ru*

A model of the cathode sheath of glow gas discharge at the existence of an insulating oxide film on the cathode surface, which thickness has non-equal values at its different sections, is formulated. An influence of the film thickness non-uniformity on the cathode effective ion-electron emission yield and discharge cathode sheath characteristics is investigated.

УДК 621.384.2/621.384.3:533.924

ВАЛИДАЦИЯ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНИ В МИНИАТЮРНОМ ЛИНЕЙНОМ УСКОРИТЕЛЕ

© 2024 г. И. М. Мамедов^{1, 2}*, И. А. Каньшин¹, М. С. Лобов¹, Н. В. Мамедов^{1, 2}

¹Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики имени Н. Л. Духова”, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: schildkrote5552@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Представлены результаты экспериментального исследования и численного моделирования распределения тока ионного пучка на мишени разборного миниатюрного линейного ускорителя. Проведено сравнение экспериментальных результатов с результатами моделирования. Показано, что расчетная модель позволяет оценить воздействие ионного пучка на распыление мишени в миниатюрном линейном ускорителе.

DOI: 10.31857/S0367676524040057, EDN: QIPUQY

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время растет популярность нейтронных генераторов (НГ) со встроенным детектором альфа-частиц [1, 2]. НГ данного типа является частью аппаратуры, используемой для идентификации объектов методом меченых нейтронов (ММН), и применяется для контроля элементного состава сырья на конвейере, в досмотровых системах, а также для обнаружения алмазов в горной руде. В частности, проект TANGRA (Tagged Neutrons and Gamma Rays), выполняемый в Объединенном институте ядерных исследований, проводится с применением ММН [3]. В трудах зарубежных авторов ММН называют API – method (Associated particle imaging method) [4]. В [1] приведено подробное описание ММН и показан вариант возможной реализации с применением НГ.

Важной частью НГ является миниатюрный линейный ускоритель (МЛУ), который отвечает за генерацию нейтронов. МЛУ разделяют на несколько составляющих частей: ионный источник (ИИ), ионно-оптическая система (ИОС), нейтрон-образующая мишень [5]. Внутри ИИ инициируется газовый разряд, часть образовавшихся ионов извлекается из ИИ. Вытянутые в ИОС ионы образуют пучок и ускоряются на мишень. Фокусировка ионного пучка на мишени позволяет получить генерирующую область нейтронного излучения определенного размера. Нерешенной задачей по усовершенствованию МЛУ является создание точечного

источника нейтронов, т.е. конструирование такой ИОС, которая бы фокусировала ионный пучок на мишени в точку.

В зарубежных работах [4, 6] уже проводились исследования распределения ионного пучка на поверхности нейтрон-образующей мишени МЛУ, в которых показано, что разброс энергии ионов внутри экстрагируемого пучка больше зависит не от приложенного вытягивающего напряжения, а от параметров разряда. Хотя при этом увеличение энергии пучка для заданных параметров разряда приводит к уменьшению максимального разброса энергий ионов в пучке, а при меньших ускоряющих напряжениях становится более заметен ореол пучка. Авторы отмечают отсутствие изменений в размерах пятна в диапазоне давлений рабочего газа 0.6–3 мТорр.

В работах [5, 6] проводилось прямое измерение распределения ионного тока на поверхности мишени при значениях ускоряющего напряжения от 0 до –40 кВ и разной геометрии ИОС. Анализ полученных данных позволил выявить следующие закономерности: 1) существенного отличия в распределении профиля пучка на поверхности мишени при давлениях 0.5–2 мТорр не наблюдалось; 2) изменение геометрии ИОС (уменьшение диаметров фокусирующего и ускоряющего электродов) приводит к уменьшению плотности тока в 2 раза и одновременно к увеличению диаметра пятна в 2 раза; 3) выявлена тенденция к увеличению диаметра пятна

при увеличении напряжения разряда. Для обоснования полученных результатов авторы [7] ссылаются на работу [9], в которой получено выражение, связывающее величину половинного угла расходимости огибающей ионного пучка относительно направления его распространения с его первеансом. Расчеты показывают, что на расходимость пучка в данном случае влияют только диаметр вытягивающего отверстия из ионного источника и длина межэлектродного зазора. В работе [8] показано, что фоторегистрация следа ускоренного пучка в плоскости мишени и прямое измерение распределения плотности тока по поверхности мишени хорошо коррелируют друг с другом. В работе [10] предложена система возобновления внешнего барьерного слоя мишени в процессе работы МЛУ за счет осаждения оксида иттрия, распыляемого периферийной частью пучка дейтронов с внутренней поверхности электрода мишени. В частности, расчеты [10] показали, что доля потока дейтронов, облучающая боковую стенку электрода мишени, должна составлять 16%.

В работах [11, 12] проводилось компьютерное моделирование пучка ионов в импульсном МЛУ. Целью данных работ являлся выбор распределения потенциала и геометрии электродов для равномерного распределения пучка дейтронов на мишени, что в свою очередь должно приводить к увеличению срока службы МЛУ. Оказалось, что наиболее существенное влияние на распределения пучка по поверхности мишени оказывают начальные параметры пучка — распределение частиц в плоскости экстрагирующего отверстия, их начальная скорость и ее радиальная компонента. В работе [13] в качестве исходных данных моделирования используется эмиттанс пучка на выходе из фокусирующего электрода ИОС. В этой же работе указывается еще один способ сравнения результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными — при помощи метода светящихся ионных пучков [14], который основывается на визуализации траекторий пучков возбужденных ионов. Следующая проблема, которую необходимо учитывать при моделировании движения ионного пучка — это прохождение ионов через рабочий газ МЛУ. При движении ускоренного пучка ионов в ИОС МЛУ происходит потеря части ионов за счет взаимодействия с газовой средой МЛУ. Из многочисленных процессов, протекающих при взаимодействии ионов D^+ , T^+ , D_2^+ , T_2^+ и DT^+ с рабочим газом (D_2 , T_2) можно выделить такие как: 1) нейтрализация ускоренных ионов (“подхват” электронов), 2) ионизация газа ускоренными ионами, 3) упругое рассеяние на газе, 4) резонансная перезарядка. В работе [4] проводилось моделирование движения ионов в МЛУ с учетом взаимодействия с нейтральным газом (при давлении дейтерия 5 мТорр). По результатам расчетов в [5] показано, что при данном

давлении и ускоряющем напряжении 80 кВ более 35% частиц от первоначального пучка попадает на ускоряющий электрод и примерно 15% падает на фокусирующий электрод. Потоки частиц на электроды идут в виде нейтральных частиц, образованных от перезарядки, и рассеянных ионов. Таким образом, суммарный поток частиц на поверхности электродов составляет порядка 50% эквивалентного тока основного пучка, бомбардирующего на мишень.

Таким образом, для оптимизации процессов разработки и усовершенствования ИОС помимо исследований и испытаний макетных МЛУ широко применяется численное моделирование. Переход от эмпирического эксперимента к созданию расчетной модели позволит уменьшить время и затрачиваемые ресурсы на разработку МЛУ, а именно найти параметры ИОС, при которых размер пятна на мишени достигнет наименьшего значения.

Актуальной задачей является создание расчетной модели движения ионного пучка для оценки степени фокусировки ионов на мишени. Однако на начальном этапе разработки расчетной модели требуется ее верификация с помощью экспериментального исследования. Целью работы является верификация модели расчета пучка заряженных частиц с экспериментальными данными для дальнейших оценок распыления мишени.

ОПИСАНИЕ МЕТОДИК ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ

Экспериментальная работа проводилась в стенде для исследования разборных макетов МЛУ. В работе [13] приведено подробное описание стенда. Рабочее давление газа (аргона) устанавливалось на уровне $(3-6) \cdot 10^{-4}$ Торр. Напряжение ИИ составляло +2 кВ, разрядный ток ИИ лежал в диапазоне 300–600 мкА, вытягиваемый ток (ток на мишени) 60–80 мкА, напряжение на ускоряющем электроде изменялось от 0 до –25 кВ. При этом для значений ускоряющего напряжения 0, –5, –10, –15, –20, –25 кВ производилась фоторегистрация светящихся пучков ионов в межэлектродном промежутке ИОС, и с использованием полученных изображений бесконтактным методом измерялся эмиттанс пучка.

Для изучения профиля эродированной мишени проводилась ее бомбардировка потоком ионов аргона энергией 25 кэВ проводилась в течение 15 ч. до появления отчетливых следов эрозии на поверхности. После демонтажа мишени проводился визуальный осмотр и исследование поверхности. Анализировались следующие параметры: размер и форма эрозии на поверхности мишени, глубина распыления.

Численное моделирование повторяло эксперимент. Расчет состоял из последовательного решения электростатической задачи и моделирования траекторий ионов в программном пакете COMSOL Multiphysics. Электростатическое поле рассчитывалось в стандартном модуле “Electrostatics” на предварительно сконфигурированной тетраэдрической сетке путем численного решения уравнения Лапласа с граничными условиями, соответствующими заданным напряжениям на электродах и условию стремления поля на бесконечности к нулю, методом конечных элементов. Результатом решения являлось распределение электростатического поля в ячейках сетки во всей расчетной области, т.е. во внутреннем объеме ИОС. Для решения задачи моделирования траекторий ионов аргона использовался стандартный модуль “Charged particle tracing”, в котором производился расчет траекторий частиц путем численного решения уравнения движения методом Рунге–Кутты 4-го порядка в вычисленном ранее электростатическом поле. Результатом численного моделирования являлись траектории ионов аргона в ИОС и также плотность тока и размер пучка на мишени.

Начальные данные для уравнения движения ионов задавались двумя разными способами: 1) с использованием экспериментально измеренного эмиттанта; 2) с использованием метода particle-in-cell (PIC).

При моделировании по данным эмиттанта, используемая в расчетах трехмерная модель ИОС, состоящая из фокусирующего и ускоряющего электродов, а также мишени, изображена на рис. 1. В такой модели ИОС не рассматривалось влияние электродов ИИ на движение ионов, поскольку ионы запускались с плоскости выходной апертуры фокусирующего электрода ИОС, а начальным параметром моделирования являлся эмиттанс и параметры Твисса, измеренные в этой плоскости экспериментально [15]. Использование такого способа, сочетающего в себе физический эксперимент и последующее моделирование, позволяет существенно сократить время вычислений за счет того, что не моделируется процесс плазмообразования в ИИ.

Моделируемый ток составлял 80 мкА, время моделирования 300 нс с временным шагом 0.5 нс. На модель задавалась пользовательская сетка с максимальным размером ячейки 0.3 мм. Напряжение на ускоряющем электроде варьировалось от 0 до –25 кВ. Моделируемые частицы – однозарядные ионы аргона. Значения параметров Твисса представлены в табл. 1.

Другой вариант моделирования движения пучка в ИОС и распределения ионного тока на поверхности мишени заключался в моделировании по данным метода PIC [16,17]. Данный метод

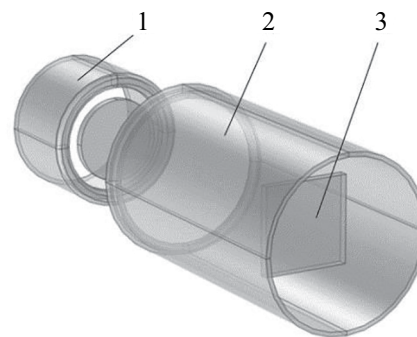


Рис. 1. Упрощенная трехмерная модель ИОС с мишенью: 1 – фокусирующий электрод; 2 – ускоряющий электрод; 3 – мишень.

Таблица 1. Значения параметров Твисса при различных напряжениях на ускоряющем электроде.

$U_{\text{уск}}, \text{ кВ}$	$\epsilon, \text{ мм}$	$\beta, \text{ мм}$	α
–25	0.175	8.43	2.11
–10	0.228	9.25	1.82
0	0.935	3	–0.36

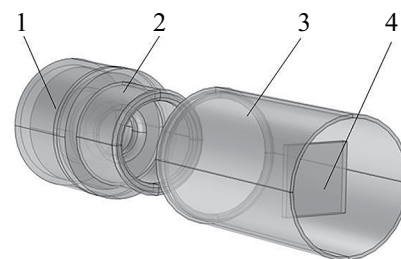


Рис. 2. Трехмерная модель ИИ с ИОС и мишенью: 1 – ИИ; 2 – фокусирующий электрод; 3 – ускоряющий электрод; 4 – мишень.

вводит понятие макрочастицы. Макрочастица – это вычислительная частица, симулирующая поведение большого количества частиц плазмы. Такие частицы повторяют траектории реальных частиц в плазме. Движение макрочастиц меняет распределение электрического поля в системе. Фактически метод PIC является одним из методов решения уравнения Власова–Максвелла. В работе [17] подробно описаны численные методы и подходы, использованные при компьютерной реализации PIC метода.

Исходные данные, полученные методом PIC, представляли из себя начальные координаты и скорости ионов аргона для разных этапов горения разряда в ИИ. Используемая геометрия электродов представлена на рис. 2. Учитывалось влияние

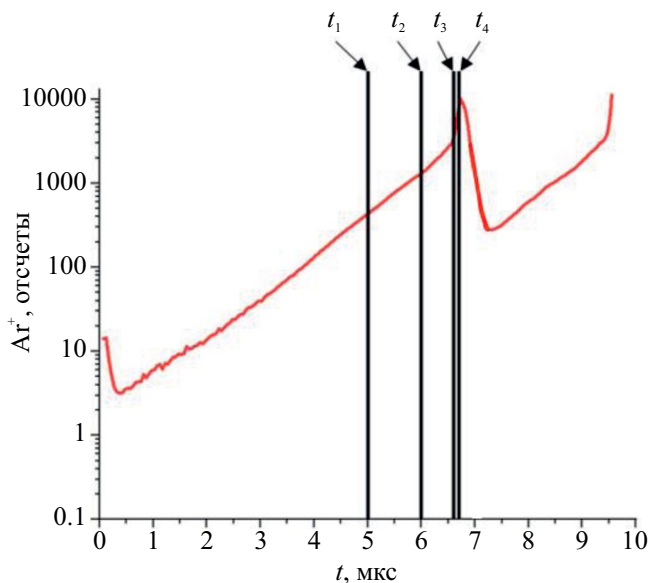


Рис. 3. Зависимость количества ионов аргона в разрядной камере от времени.

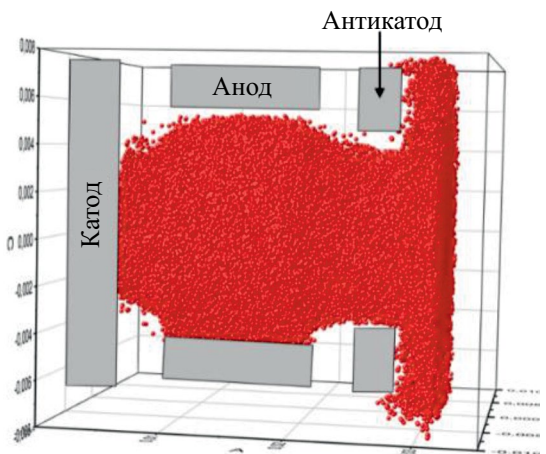


Рис. 4. Распределение частиц в разрядной камере ионного источника.

ИОС, мишени и электродов разрядной камеры ИИ, которая не учитывалась в случае моделирования по данным эмиттанта. Получение результатов в виде пространственного распределения положений и скоростей ионов в газоразрядной камере ИИ малогабаритного ускорителя ионов занимает порядка двух-трех месяцев в отличие от способа, где используется эмиттанс, и ИИ физически в моделировании не рассматривается.

Давление в системе составляло 0.5 мТорр, напряжение на ускоряющем электроде от 0 кВ до –25 кВ, напряжение на аноде ИИ – 2 кВ, моделируемый ток – 80 мкА. Время моделирования

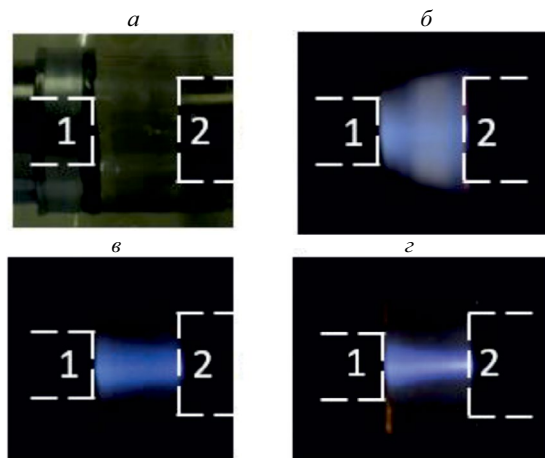


Рис. 5. Фотоизображение ИОС: 1 – выходная апертура ионного источника; 2 – апертура ускоряющего электрода. (а) – до начала эксперимента при включенном освещении; (б)–(г) – во время эксперимента при выключенном освещении и ускоряющем напряжении: (б) 0 кВ; (в) –10 кВ; (г) –25 кВ.

составило 500 нс при временном шаге в 1 нс. Максимальный размер ячейки пользовательской расчетной сетки составлял 0.3 мм. Число ионов в разрядной камере не было постоянно. Каждой стадии горения разряда в ИИ соответствовало свое количество образовавшихся ионов аргона (см. рис. 3). Распределение частиц в ионном источнике, представленное на рис. 4 соответствует максимальному разрядному току.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фоторегистрация пучков ионов

На рис. 5 показаны фотографии светящегося следа пучка ионов в межэлектродном промежутке при ускоряющем напряжении 0, –10, –25 кВ. При увеличении ускоряющего напряжения пучок становится более сфокусированным.

Изучение профиля эродированной мишени

На рисунке 6а показан след на мишени от облучения пучком ионов и две характерные области интенсивности (S_1 и S_2). Центральная область пучка (S_2) подвергается наибольшему воздействию ионного тока и имеет размер порядка 1.0 ± 0.1 мм в осевых направлениях с глубиной распыления 250 ± 10 мкм. Периферийная часть – область малой интенсивности S_1 . Размер области S_1 составляет $4.5 \text{ мм} \pm 0.1 \text{ мм}$ и $5.5 \pm 0.1 \text{ мм}$ в продольном и поперечном направлениях соответственно. Стоит отметить, что пятно имеет ассиметричную форму. Из рис. 6б, на котором показано металлографическое

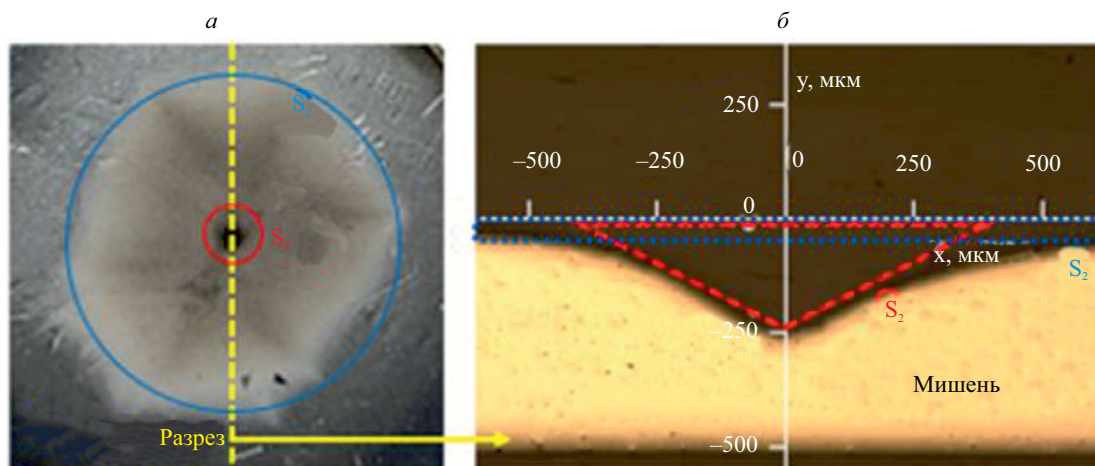


Рис. 6. Изображение мишени: распыленная поверхность (а); металлографическое изображение (б).

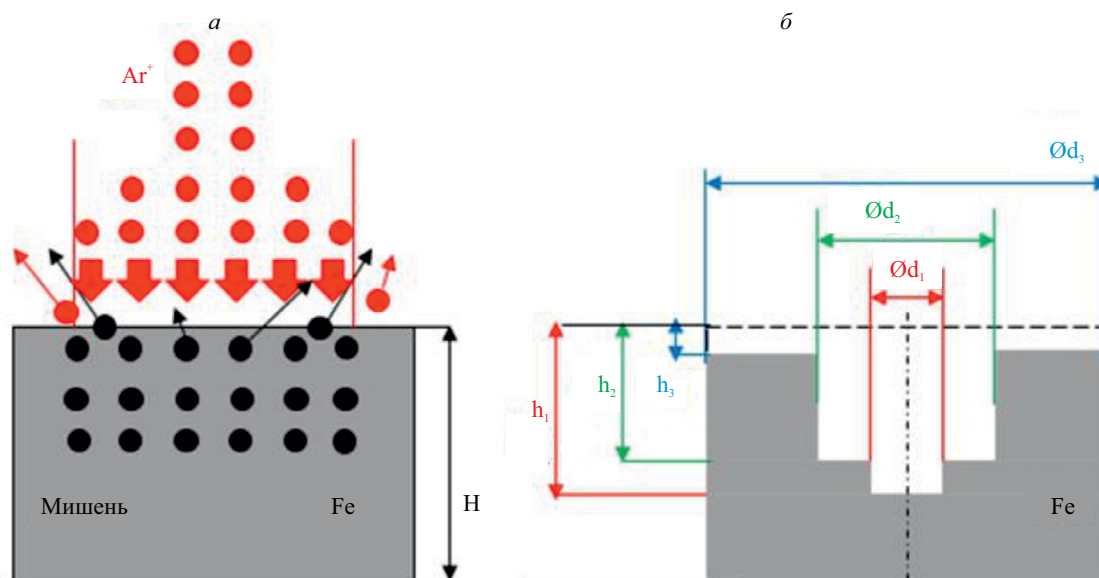


Рис. 7. Схема эрозии мишени.

изображение мишени после поперечного разреза видно, что глубина распыления области S_1 составила порядка 50 ± 20 мкм. Снимок поперечного сечения мишени сделан при помощи металлографического микроскопа.

Проведено измерение массы мишени до и после эксперимента. До начала испытаний масса мишени равнялась 955 мг, а после наработки составила 947 мг. Таким образом, распыленная масса мишени составила 8 мг и соответствует областям S_1 и S_2 (см. рис. 6б). Для расчета распыленной массы измерен объем распыленного материала в области S_2 , представленный в виде конуса высотой 250 мкм и основанием 500 мкм, а в области S_1 — в виде

двух цилиндров высотой 50 мкм и основанием 2000 мкм. Материал — нержавеющая сталь. По результатам вычисления массы распыленного материала в каждой области получили, что потерянная масса в области высокой интенсивности S_2 составила 0.50 ± 0.02 мг, а для области малой интенсивности S_1 — 7.7 ± 3 мг. Распыленная масса для области S_1 значительно больше, чем для области S_2 .

Изучение распределения тока на мишени

Предположим, что объем распыленного слоя, соответствующего следу пучка в одной из областей на поверхности мишени пропорционален величине

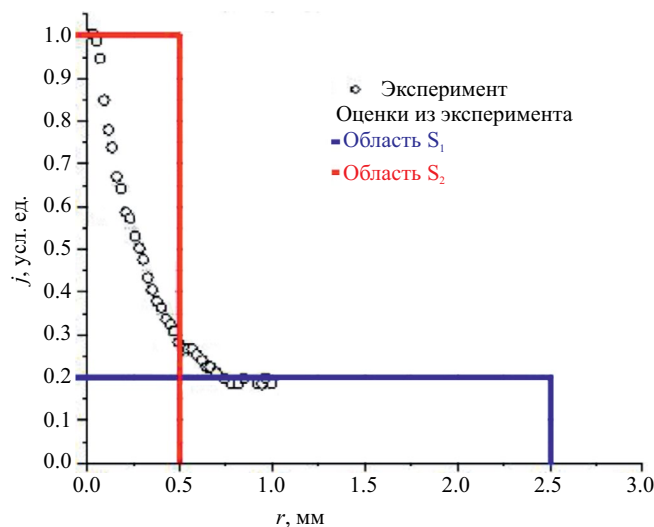


Рис. 8. Экспериментальное распределение плотности тока на поверхности мишени.

тока в выделенном цилиндрическом объеме (см. рис. 7 — принципиальная схема эрозии мишени). Ниже приведена оценка толщины распыленного слоя.

Сила тока однозарядных ионов:

$$I = e \cdot n \cdot S \cdot v, \quad (1)$$

где e — элементарный заряд, n — концентрация ионов в пучке, S — площадь поперечного сечения пучка, v — скорость ионов в пучке.

Число распыляемых атомов:

$$N = Y \cdot n \cdot S \cdot v \cdot t, \quad (2)$$

где Y — коэффициент распыления, t — время распыления.

Число распыленных атомов в слой мишени толщиной h :

$$N = \frac{\rho \cdot S \cdot h \cdot N_a}{M}, \quad (3)$$

где ρ — плотность вещества материала мишени, N_a — число Авогадро, M — молярная масса вещества.

Толщина распыленного слоя:

$$h = \frac{j \cdot Y \cdot M \cdot t}{\rho \cdot e \cdot N_a}, \quad (4)$$

где j — плотность тока пучка.

Из формулы (4) видно, что толщина распыленного материала мишени в определенной области пропорциональна плотности тока в этой области.

Исходя из данного вывода, глубина эрозии мишени была переведена в плотность тока падающих ионов. На рис. 8 представлен график экспериментальной зависимости плотности тока. Максимальное значение плотности тока нормировано на единицу.

Из графика можно заметить, что максимальное значение плотности тока для области высокой интенсивности S_2 в пять раз выше, чем в области малой интенсивности S_1 . Однако в силу того, что область S_1 занимает значительно большую площадь, следовательно, общая масса распыленного металла приходится именно на область малой интенсивности, что коррелирует с экспериментальными данными.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 9 и 10 показаны результаты моделирования распределения потенциалов и движения пучка в ИОС при использовании эмиттанта и метода particle-in-cell соответственно. Наблюдается высокая сходимость моделирования траекторий по данным эмиттанта (рис. 9) с экспериментальными данными (рис. 5). Однако анализ по траекториям не отражает действительного профиля пучка (плотности тока).

На рис. 11 представлено 2D распределение плотности тока ионов на мишени при моделировании с использованием эмиттанта. Шкала значений тока на рис. 11–14 нормирована на единицу. На рис. 12 показано распределение тока на поверхности мишени ИОС. Распределение плотности тока, полученное по результатам моделирования, коррелирует с результатами эксперимента эродируемой мишени в области высокой интенсивности S_2 . Однако начиная с радиуса 0.5 мм расчетная плотность тока падает до нуля, т.е. отсутствует периферийная область (область с низкой интенсивностью S_1).

Как показало дополнительное моделирование с учетом влияния вторичных процессов при движении ионов в ИОС в среде рабочего газа (нейтрализация ускоренных ионов (“подхват” электронов), ионизация газа ускоренными ионами, упругое рассеяние на газе, резонансная перезарядка) эти процессы практически не приводят к существенным изменениям в профиле пучка. Как показали расчеты при давлениях 0.5 мТорр, взаимодействие ионного пучка с рабочим газом в ИОС пренебрежимо мало. Предполагается, что несоответствие результатов моделирования, полученных с использованием эмиттанта, с экспериментальными результатами происходит вследствие влияния нестационарных параметров разряда, которые эмиттанс пучка не учитывает по определению.

Поэтому проведено моделирование распределения ионов на мишени на основе данных,

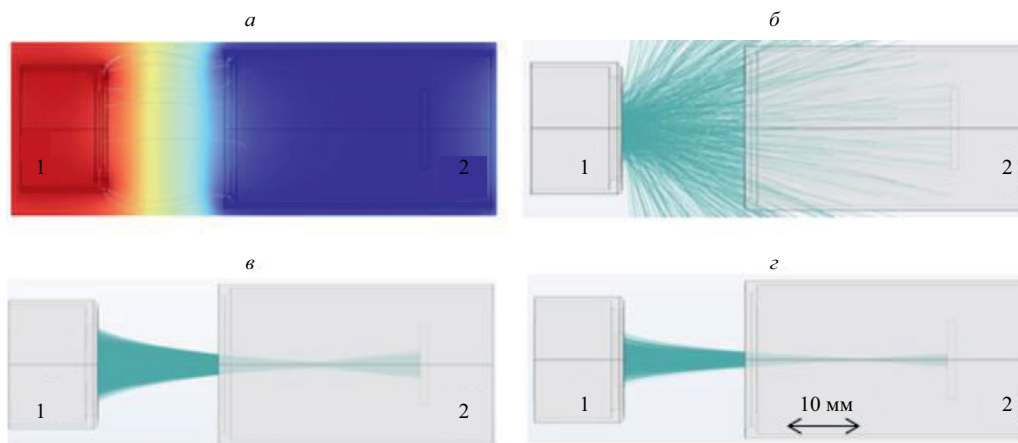


Рис. 9. Моделирование движения пучка в ИОС по данным экспериментально измеренного эмиттанта: 1 – выходная апертура фокусирующего электрода; 2 – ускоряющий электрод. (а) – распределение потенциалов; (б)–(г) – траектории ионов при ускоряющем напряжении: (б) $U_{\text{уск}} = 0$ кВ; (в) $U_{\text{уск}} = -10$ кВ; (г) $U_{\text{уск}} = -25$ кВ.

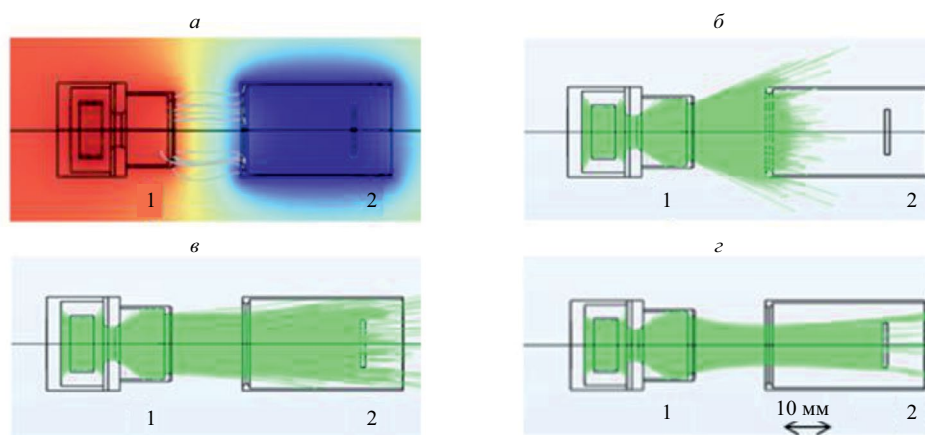


Рис. 10. Моделирование движения пучка в ИОС по данным метода particle-in-cell: 1 – выходная апертура фокусирующего электрода; 2 – ускоряющий электрод. (а) – распределение потенциалов; (б)–(г) – траектории ионов при ускоряющем напряжении: (б) $U_{\text{уск}} = 0$ кВ; (в) $U_{\text{уск}} = -10$ кВ; (г) $U_{\text{уск}} = -25$ кВ.

полученных методом PIC, для учета влияния параметров разряда. Далее представлены результаты моделирования на основе данных метода PIC. На рисунке 13 изображены 2D распределения тока на поверхности мишени от времени работы ИИ. На рис. 14 показаны распределения тока на мишени от времени работы ИИ в сравнении с экспериментальными результатами (см. рис. 14). Для распределения плотности тока, полученного при моделировании по данным PIC, построена “огibaющая” кривая и сопоставлена с экспериментальными результатами (см. рис. 15).

Результаты распределения ионного тока на мишени, полученные при моделировании по данным PIC для первой области мишени S_2 , качественно коррелируют с результатами, полученными из эксперимента. В отличие от моделирования

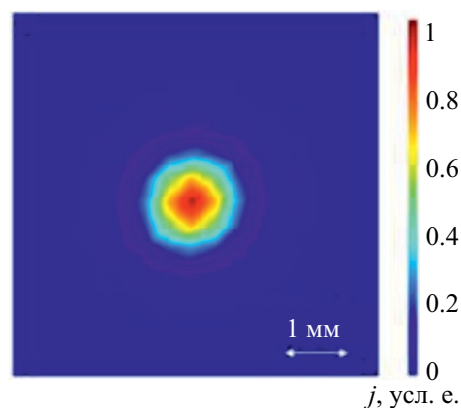


Рис. 11. 2D распределение плотности тока на мишени. $U_{\text{уск}} = -25$ кВ.

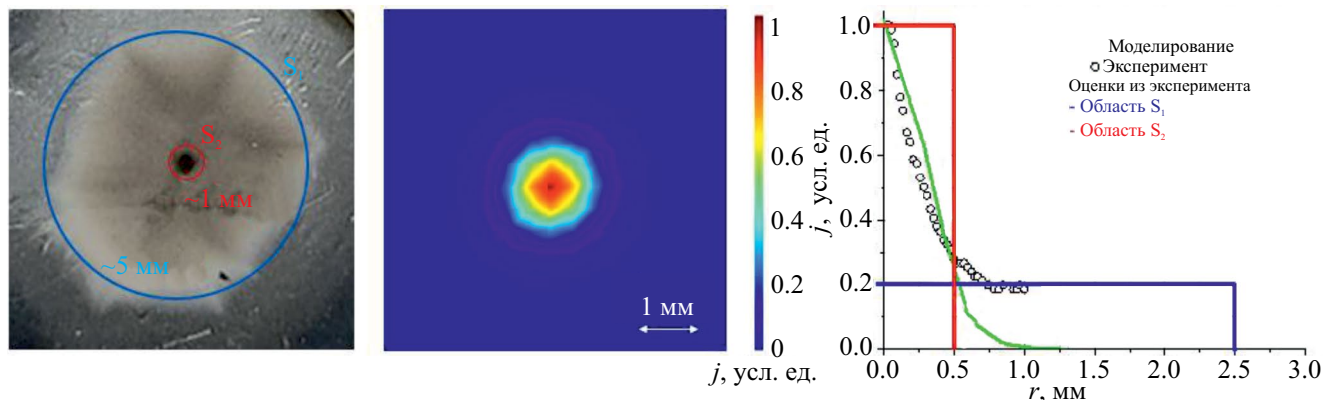


Рис. 12. Распределение плотности тока на поверхности мишени для моделирования с использованием эмиттанта.

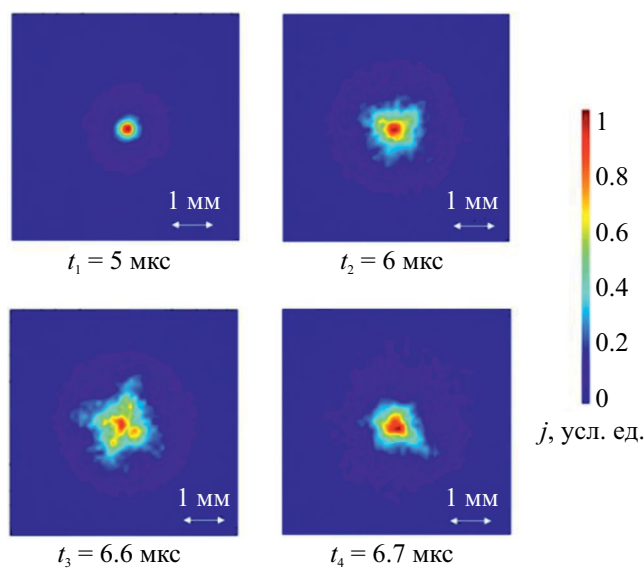


Рис. 13. 2D распределение плотности тока на мишени от времени. $U_{\text{уск}} = -25$ кВ, $U_{\text{ист}} = +2$ кВ.

с использованием эмиттанта, в периферийной области малой интенсивности S_1 для моделирования по данным PIC наблюдается плавно убывающая расчетная плотность тока, которая сходится с экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполнена валидация расчетной модели распыления мишени в МЛУ для дальнейших оценок размера и глубины эрозии мишени. Экспериментально исследовано распределение тока ионов Ag на поверхности мишени. Построена модель ИОС с мишенью и проведено моделирование, в котором в качестве начальных данных старта ионов выступал эмиттанс пучка.

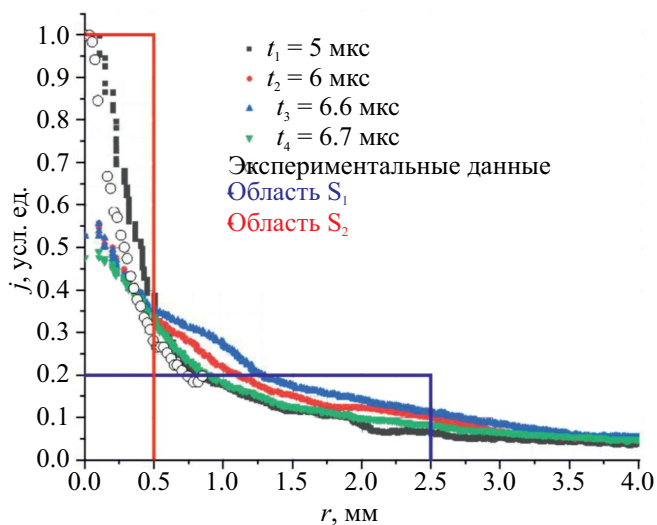


Рис. 14. Распределение тока на мишени для разных времен работы источника.

Построена модель ИИ и ИОС с мишенью и выполнено моделирование, с использованием данных, полученных методом PIC. Показано, что расчетная плотность тока, полученная в моделировании с использованием эмиттанта коррелирует с центральной областью (с областью высокой интенсивности S_2) распыленной мишени. Однако начиная с радиуса 0.5 мм расчетная плотность тока падает до нуля, что не коррелирует с экспериментальными результатами, где наблюдается область с низкой интенсивностью (S_1). Показано, что моделирование, проведенное с использованием данных PIC, совпадает с экспериментальной кривой в центральной области и сходится с экспериментальными данными в области малой интенсивности. Исходя из этого можно полагать, что причиной появления периферийной области эрозии мишени является флуктуация параметров

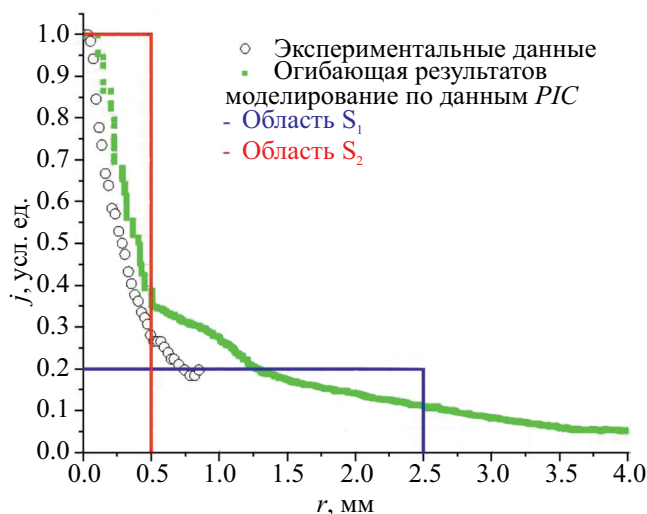


Рис. 15. График огибающей распределения тока на мишени.

разряда в процессе работы ИИ. Моделирование с использованием данных PIC наиболее точно описывает экспериментальные результаты в виде плотности ионного тока на поверхности мишени, которая может в дальнейшем использоваться, например, для моделирования генерации нейтронного потока МЛЮ, где является критичным подробное описание токовой нагрузки на малый участок площади мишени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valkovic V. 14 MeV neutrons. Physics and applications. London, New York: CRC Press Taylor&Francis Group, 2016. 500 p.
2. http://www.vniia.ru/production/incl/prospekt_element.pdf.
3. Дашков И.Д., Федоров Н.А., Грозданов Д.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 10. С. 1436; Dashkov I.D., Fedorov N.A., Grozdanov D.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 10. P. 1113.
4. <http://escholarship.org/uc/item/9vn757hp>.
5. Kanshin I.A., Mamedov N.V., Solodovnikov A.A. et al. // Vacuum. 2022. V. 202. Art. No. 111194.
6. Sy A., Ji Q. // AIP Conf. Proc. 2011. V. 1336. P. 533.
7. Мамедов Н.В., Прохорович Д.Е., Юрков Д.И. и др. // ПТЭ. 2018. Т. 61. № 4. С. 62; Mamedov N.V., Prokhorovich D.E., Yurkov D.I. et al. // Instrum. Exp. Tech. 2018. V. 61. No. 4. P. 530.
8. Mamedov N.V., Prokhorovich D.E., Kanshin I.A. et al. // AIP Conf. Proc. 2018. V. 2011. Art. No. 080006.
9. Coupland J.R., Green T.S., Hammond D.P., Riviere A.C. // Rev. Sci. Instrum. 1973. V. 44. P. 1258.
10. Беграмбеков Л.Б., Довганюк С.С., Евсин А.У. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 134; Begrambekov L.B., Dovganyuk S.S., Eysin A.U. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 2. P. 117.
11. Rashchikov V.I. // Phys. Procedia. 2015. No. 74. P. 97.
12. Dolgov A.N., Markov V.G., Kanshin I.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 666. Art. No. 012023.
13. Каншин А.А., Солодовников А.А. // ПТЭ. 2020. Т. 63. № 3. С. 62; Kanshin A.A., Solodovnikov A.A. // Instrum. Exp. Tech. 2020. V. 63. No. 3. P. 315.
14. Белых С.Ф., Евтухов Р.Н., Луткова Л.В. и др. // ЖТФ. 1992. Т. 62. № 6. С. 179; Belykh S.F., Evtukhov R.N., Lutkova L.V. et al. // Tech. Phys. 1992. V. 62. No 6. P. 179.
15. Kanshin I.A. // Proc. EFRE2020. (Tomsk, 2020). P. 474.
16. Rokhmanenkov A.S., Kuratov S.E. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1250. Art. No. 012036.
17. Mamedov N.V., Rokhmanenkov A.S., Solodovnikov A.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2064. Art. No. 012039.

The computational model validating of target sputtering in a miniature linear accelerator

I. M. Mamedov^{1, 2 *}, I. A. Kanshin¹, M. S. Lobov¹, N. V. Mamedov^{1, 2}

¹Dukhov Automatics Research Institute, Moscow, 127055 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115522 Russia

*e-mail: schildkrote5552@yandex.ru

We presented the results of an experimental study and numerical simulation of the ion beam current distribution on the target of a collapsible miniature linear accelerator. The comparison of the experimental results with the simulation results is carried out. It is shown that the computational model makes it possible to estimate the effect of an ion beam on target sputtering in a miniature linear accelerator.

УДК 537.534:538.911

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА ИОННО-ЛУЧЕВУЮ ЭРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. Н. Н. Андрианова^{1, 2}, А. М. Борисов^{1, 2, 3*}, М. А. Овчинников¹, Р. Х. Хисамов⁴,
Р. Р. Мулюков⁴

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова”,

Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»”, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук”, Уфа, Россия

*E-mail: anatoly_borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Исследовано влияние деформационного наноструктурирования меди, никеля и титана на ионно-индуцированную морфологию и распыление при высокодозном облучении ионами аргона с энергией 30 кэВ по нормали к поверхности. Распыление слоя, соизмеримого с размером зерен металлов, приводит к однородному конусообразному рельефу, стационарная эрозия которого происходит со значительным перепылением атомов.

DOI: 10.31857/S0367676524040066, EDN: QIOERP

ВВЕДЕНИЕ

Металлы с нано и ультрамелкозернистой структурами (размер зерен менее 100 нм и 1 мкм, соответственно) рассматриваются в качестве материалов для деталей, обращенных к плазме в термоядерном реакторе. Это обусловлено тем, что металлы с такими структурами, наряду с высокими механическими свойствами способны сдерживать образование блистеров при облучении ионами гелия [1–3]. Материал, обращенный к плазме, должен иметь также низкий коэффициент распыления. Влияние размера зерен металлов на ионное распыление изучали в [4–9]. В [9] магнетронному распылению подвергали медные мишени с размером зерен 10–20 и 120–150 мкм. Показано, что коэффициент распыления для мишени с меньшим размером зерен больше на 4%, чем коэффициент распыления мишени с большим размером зерен. Авторы считают, что повышение коэффициента распыления связано с повышенной долей границ зерен в мишени с меньшим размером зерен. В целом, вопрос о влиянии размера зерен на коэффициент распыления, определение величины такого эффекта и даже

факта его существования требуют проведения дополнительных исследований.

В настоящей работе экспериментально изучали влияние размера зерен поликристаллических образцов меди, никеля и титана на закономерности эрозии поверхности при высоких флюенсах облучения монохроматическим пучком ионов аргона с энергией 30 кэВ при необходимых и достаточных условиях для абсолютных весовых измерений коэффициента распыления [10,11].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалами в эксперименте являлись: медь (М1), никель (Н-0), титан (ВТ1-0). Исходные образцы меди имели мелкозернистую структуру с размером зерен до 10 мкм, образцы никеля и титана — крупнозернистую структуру с размером зерен до 100 мкм. Для получения ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в образцах использовали деформационное наноструктурирование методом кручения под высоким давлением [12, 13]. Деформацию кручением осуществляли на накопках Бриджмена [14, 15] под давлением 6 ГПа

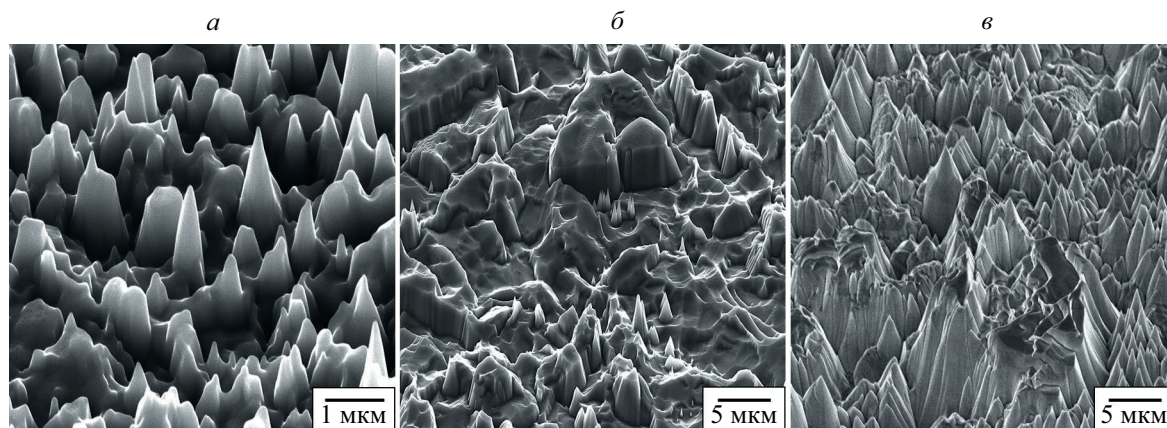


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов меди с разной структурой после облучения ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ: (а) ультрамелкозернистый, облученный с флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см², (б) мелкозернистый — с флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см², (в) мелкозернистый — с флюенсом $1.2 \cdot 10^{19}$ ион/см².

и 10 оборотах. Образцы во время деформации кручением нагревались не выше 50°C. Полученные в результате деформации образцы имели форму дисков диаметром 12 мм, толщиной около 0.7 мм. Для придания зеркально-гладкой поверхности образцы механически полировали. Аттестацию микроструктуры, оценку размера зерен определяли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) Tescan Mira 3LHM.

Облучение образцов проводили ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ при нормальном падении ионов на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [10]. Ток ионов на образец составлял около 100 мкА при плотности 0.3 мА/см². В процессе облучения периодически регистрировали токи ионов и вторичных электронов для определения флюенса облучения и коэффициента ионно-электронной эмиссии. Флюенс однократного облучения составлял около $3 \cdot 10^{18}$ ион/см². Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой укрепляли на облучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Температура образцов при облучении не превышала 50°C. Образцы подвергали многократному облучению с суммарным флюенсом до $1.5 \cdot 10^{19}$ ион/см².

Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью РЭМ. Коэффициент распыления определяли по изменению веса образцов до и после облучения с точностью 0.01 мг. Экспериментальные значения коэффициента распыления сравнивали с результатами моделирования распыления гладкой и шероховатой поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В результате деформационного наноструктурирования в образцах металлов была сформирована ультрамелкозернистая структура. Размер зерен,

определенный с помощью метода дифракции обратно отраженных электронов с шагом сканирования 50 нм, составил: в образцах меди от 50 нм до 1.2 мкм при среднем значении 450 нм, в образцах никеля от 50 нм до 1 мкм при среднем значении 300 нм. В образцах УМЗ титана размер зерен, определенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии, составил 200–300 нм [16].

Высокодозное облучение УМЗ образцов ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ с флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² привело к формированию на их поверхности конусообразного рельефа (рис. 1а). На образцах меди и никеля коническими элементами рельефа являлись как заостренные при вершине зерна, так и ионно-индуцированные конусы. Радиус закругления зерен при вершине составлял около 100 нм, конусов — менее 50 нм. Поверхностная концентрация конических элементов составила порядка 10^8 см⁻², а их высота достигала 1 мкм, что сопоставимо с концентрацией зерен на поверхности и их размером. Увеличение флюенса облучения до $1.5 \cdot 10^{19}$ ион/см² не приводило к существенным изменениям формы конусообразного рельефа. Его форма, поверхностная концентрация конических элементов и их высота оставались практически одними и теми же.

Облучение мелкозернистых образцов меди с размером зерен до 10 мкм и крупнозернистых образцов никеля с размером зерен до 100 мкм с флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² привело к формированию на их поверхности сложного рельефа с перепадом высот между зернами (рис. 1б). На большинстве зерен наблюдали ямки травления. На поверхности наиболее протравленных зерен располагались немногочисленные скопления конусов. Последующее облучение мелкозернистых образцов меди с флюенсом $1.2 \cdot 10^{19}$ ион/см² привело к образованию на поверхности конусообразного рельефа

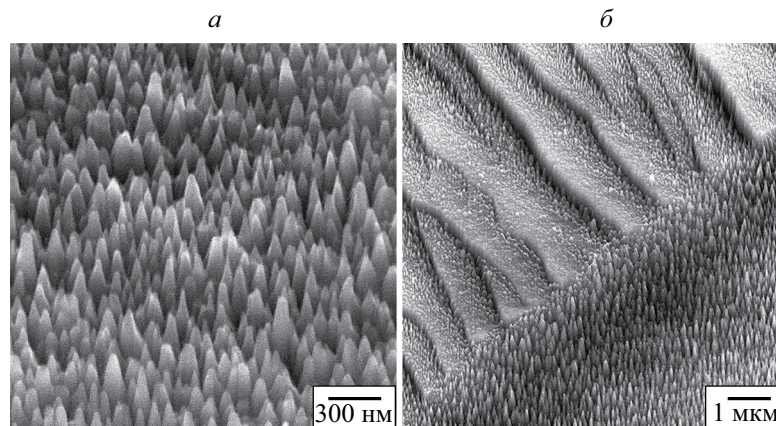


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности образцов титана после облучения ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ: (а) ультрамелкозернистый, облученный с флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см², (б) крупнозернистый — с флюенсом $1.2 \cdot 10^{19}$ ион/см².

с заостренными при вершине зернами и ионно-индуцированными конусами на поверхности зерен (рис. 1в). Поверхностная концентрация конических элементов, 10^5 – 10^6 см^{–2}, высота, единицы мкм, также сопоставимы с концентрацией зерен на поверхности и их размером, как в случае ультрамелкозернистой меди. Последующее облучение мелкозернистого образца меди с еще большим флюенсом не приводило к существенному изменению формы рельефа.

В случае крупнозернистого никеля с размером зерен до 100 мкм облучение вплоть до флюенса $1.5 \cdot 10^{19}$ ион/см² не привело к формированию однородного конусообразного рельефа поверхности, как на меди. Форма рельефа оставалась практически такой же, как при облучении с меньшим флюенсом и отличалась лишь высотой конических элементов.

Существенное отличие ионно-индуцированного рельефа наблюдали для образцов титана. На поверхности УМЗ титана при облучении с флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² сформировался конусообразный рельеф, состоящий лишь из ионно-индуцированных конусов высотой — 100–300 нм (рис. 2а). При этом каких-либо выступающих или протравленных зерен, как на УМЗ меди и никеле, не наблюдали. Поверхностная концентрация конусов составила порядка 10^{10} см^{–2}. Последующее облучение с флюенсом $1.2 \cdot 10^{19}$ ион/см² не приводило к изменению формы рельефа.

Облучение крупнозернистого титана с размером зерен до 100 мкм с флюенсом до $1.2 \cdot 10^{19}$ ион/см² привело к развитию рельефа с незначительным перепадом высот между зернами (рис. 2б). На поверхности одних зерен образовались ряды ионно-индуцированных конусов, на других зернах — уступы с конусами. Есть также зерна, на поверхности которых наблюдали лишь немногочисленные ямки травления.

Коэффициент распыления Y определяли согласно выражению

$$Y = \frac{\Delta m}{\Phi} \cdot \frac{N_a}{A \cdot S}, \quad (1)$$

где Δm — убыль веса, Φ — флюенс облучения, N_a — число Авогадро, A — молярная масса, S — площадь облучения.

Измерения показали, что коэффициенты Y для образцов меди с различной структурой близки и практически не зависят от флюенса облучения. Коэффициент Y для УМЗ меди варьировался от 9.2 до 10 ат./ион при среднем значении 9.6 ат./ион, коэффициент Y для мелкозернистой меди варьировался от 8.4 до 10.2 при среднем значении 9.3 ат./ион. Установленные коэффициенты Y оказались близкими к измеренному ранее в [11,17] $Y=9.3$ ат./ион для крупнозернистой меди при облучении ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ.

Коэффициент Y для УМЗ никеля варьировался от 5.6 до 6.4 ат./ион при среднем значении 6 ат./ион, для крупнозернистого никеля — от 4.7 до 5.8 ат./ион при среднем значении 5.3 ат./ион.

В целом, принимая во внимание, что размер зерен в изученных образцах металлов отличается не менее чем на порядок в случае меди, и на два порядка в случае никеля, а коэффициент распыления отличается не более 10%, можно заключить, что коэффициент распыления слабо зависит от размера зерен, по крайней мере, вплоть до 100 нм. Кроме этого, на коэффициент распыления Y меди и никеля слабое влияние оказал и различный рельеф поверхности как УМЗ, так и мелко- и крупнозернистых образцов при различных флюенсах облучения.

Для УМЗ и крупнозернистого титана коэффициент распыления также слабо зависит от размера зерен. Однако по сравнению с медью и никелем

распыление титана имеет отличия. При облучении изначально зеркально-гладкой поверхности образцов титана с разным размером зерен коэффициент Y составил 1.0–1.2 ат./ион. Повышение флюенса облучения привело к снижению коэффициента Y до 0.7 ат./ион. Такого рода подавления распыления с флюенсом облучения для меди и никеля не наблюдали.

Известно, что одним из основных параметров рельефа, определяющим распыление поверхности ионной бомбардировкой, является угол наклона топографических элементов на поверхности, см., например, [17, 18]. Если в процессе облучения распределение углов наклона не меняется со временем облучения, то можно говорить о формировании стационарного (установившегося) рельефа облучаемой поверхности. Эксперимент показывает, что уже при флюенсе облучения $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² на поверхности УМЗ образцов металлов формируется конусообразный рельеф, и он не меняется с дальнейшим увеличением флюенса. Условием для формирования такого стационарного конусообразного рельефа на поверхности УМЗ металлов является превышающее значение толщины распыленного слоя по сравнению с размером зерен в нем. Например, для УМЗ меди оценка толщины распыленного слоя при флюенсе $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² составляет около 4 мкм (рис. 3), что существенно превышает средний размер зерен 450 нм. Однако для мелкозернистого образца меди при флюенсе облучения $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² такая толщина распыленного слоя недостаточна для образования стационарного рельефа. Но, когда флюенс облучения превышает $9 \cdot 10^{18}$ ион/см² и распыленный слой достигает толщины 10 мкм, на поверхности мелкозернистого образца меди также образуется стационарный конусообразный рельеф. На крупнозернистом никеле при флюенсе $1.5 \cdot 10^{19}$ ион/см² конусообразный рельеф на поверхности не сформировался из-за того, что толщина распыленного слоя 9 мкм существенно меньше размера зерен.

В случае УМЗ титана также можно считать, что на его поверхности сформировался стационарный конусообразный рельеф, который с увеличением флюенса не меняется. Толщина распыленного слоя для титана при флюенсе $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² составляет несколько сотен нм, что сопоставимо с размером зерен в УМЗ титане. Формирование таких же конусов на крупнозернистом титане предполагает, что стационарный рельеф на титане не зависит от размера зерен.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффекты неустойчивости поверхности при ионном облучении приводят к тому, что во многих практических случаях происходит распыление шероховатой поверхности, даже если в начале

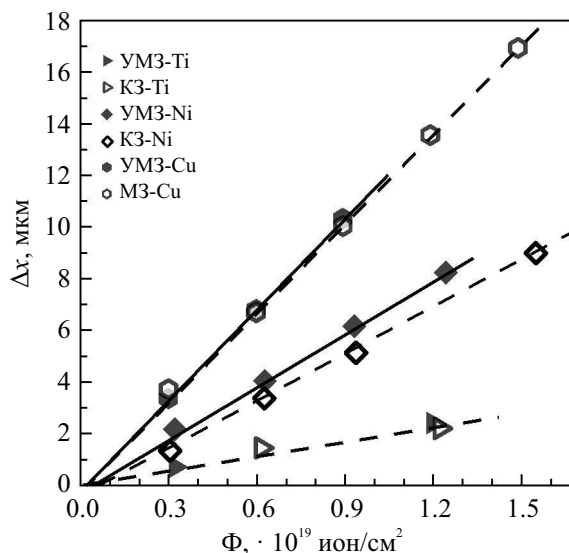


Рис. 3. Зависимость толщины распыленного слоя Δx от флюенса облучения Φ ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ для металлов с разной структурой.

облучения поверхность была гладкой [19–26]. Поверхностный рельеф может оказывать влияние на коэффициент распыления, что связано, в частности, с изменением распределения локальных углов падения при бомбардировке шероховатой поверхности. В [27] показано, что определяющим параметром процесса распыления может служить среднее значение угла наклона элементов поверхности, и этот параметр может применяться для широкого спектра структур на поверхности. Измеренные в настоящем эксперименте по РЭМ изображениям средние углы наклона конических элементов θ на поверхности УМЗ и мелкозернистых образцов меди независимо от флюенса облучения оказались практически одинаковыми, около 82° (рис. 4а). Близкие значения углов θ и явились, скорее всего, причиной близких значений коэффициента распыления Y для образцов меди с разным размером зерен.

В [28] получено сложное интегральное выражение для коэффициента распыления Y шероховатой поверхности. Однако если рассматривать поверхность покрытой только конусами с углом наклона θ , то выражение для коэффициента $Y_k(\theta)$ упрощается:

$$Y_k(\theta) = \frac{Y(\theta) \cdot [1 - F(\theta)]}{[1 - R(\theta)]}, \quad (2)$$

где $Y(\theta)$ и $R(\theta)$ — получаемые, например, моделированием соответственно угловые зависимости коэффициента распыления и отражения ионов для плоской поверхности, $F(\theta)$ — доля перепыленных частиц на стенки конусов. Множитель $[1 - R(\theta)]$

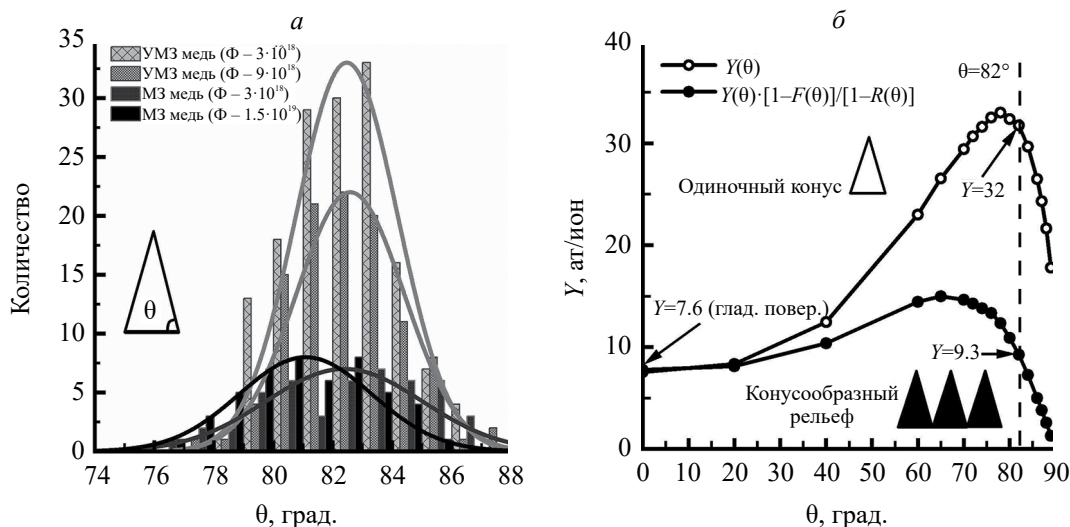


Рис. 4. Распределение углов наклона θ конусов для ультрамелкозернистых и мелкозернистых образцов меди, облученных при различных флюенсах (а), зависимость коэффициента распыления от угла наклона θ для случая одиночного конуса Y и конусообразного рельефа Y_k на поверхности меди при облучении ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ (б).

учитывает, что при нормальном падении все ионы участвуют в распылении, включая и отраженные от стенок конусов [20,24].

В расчетах $Y_k(\theta)$ из семейства зависимостей $F(\theta)$, представленных в работе [29], использовали кривую для косинусоидального распределения распыленных атомов. Например, при углах наклона конусов $\theta=82^\circ$, перепыление атомов составляет $F=0.86$, что уменьшает коэффициент Y на множитель $[1-F(\theta)]=0.14$.

На рис. 4б представлены зависимости коэффициента распыления меди $Y(\theta)$ и коэффициента $Y_k(\theta)$ с учетом перепыления атомов и отражения ионов. Первая соответствует случаю, когда поверхность представляется в виде одиночного конуса, вторая — поверхность имеет конусообразный рельеф. Зависимости $Y(\theta)$ и $R(\theta)$ получали моделированием с помощью программы SRIM-2013 [30]. Видно, что для углов наклона конусов θ от 0 до 20° расчетные коэффициенты Y как для одиночного конуса, так и для конусообразного рельефа Y_k близки. Однако при увеличении угла θ за счет увеличения перепыления атомов, коэффициент Y_k для конусообразного рельефа начинает снижаться. При $\theta=82^\circ$ расчетный коэффициент Y_k для конусообразного рельефа составляет 9.3 что в 3.5 раза меньше, чем Y для одиночного конуса.

Экспериментальные средние значения коэффициента распыления Y для УМЗ (9.6 ат./ион) и мелкозернистых образцов (9.3 ат./ион) меди близки к расчетному коэффициенту распыления $Y_k = 9.3$ ат./ион для конусообразного рельефа поверхности образцов. При этом экспериментальные значения Y для меди с разным размером зерен

является практически одними и тем же, что при распылении как изначально гладкой поверхности, так и при последующем распылении конусообразной поверхности.

На никеле и титане углы наклона для стационарных конусообразных рельефов на УМЗ образцах, $\theta \approx 82^\circ$, близки к углам наклона рельефа на УМЗ меди. Расчетное значение коэффициента распыления Y_k для конусообразного рельефа на УМЗ никеле составляет 7.8 ат./ион, для титана — 3.5 ат./ион (табл. 1). Это в 3.5 раза меньше, чем для одиночного конуса как на никеле, так и на титане, что обусловлено тем же эффектом перепыления атомов. При этом, если для УМЗ никеля экспериментальный коэффициент $Y \approx 6$ ат./ион отличается от расчетного приблизительно в 1.3 раза, то для УМЗ титана экспериментальный коэффициент $Y \approx 1$ ат./ион (при флюенсе $3 \cdot 10^{18}$ ион/см²), в 3.5 раза меньше расчетного значения. Таким образом, расчетные значения коэффициентов распыления никеля и титана значительно отличаются от экспериментально измеренных.

Хорошее согласие расчетного и экспериментального коэффициента распыления для меди связано, скорее всего, с тем, что распыление меди наиболее полно изучено как экспериментально, так и теоретически. В случае никеля и титана измеренные в данной работе значения коэффициента распыления близки к другим экспериментальным данным. Можно предположить, что для этих металлов программа SRIM-2013 не дает корректных значений коэффициента распыления.

Приведенные на рис. 3 зависимости толщины распыленного слоя металлов Δx от флюенса

Таблица 1. Сравнение расчетных коэффициентов распыления Y с экспериментальными коэффициентами Y для меди, никеля и титана с ультрамелкозернистой (УМЗ), мелко- (МЗ) и крупнозернистой (КЗ) структурой, облученных ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ при нормальном падении.

Металл	Структура, d – размер зерен	Y (эксп.)	Y гладкой поверхности	Y рельефа с углами наклона элементов $\theta=82^\circ$
Cu	УМЗ ($d=500$ нм)	≈ 9.6	7.6	9.3
	МЗ (d до 10 мкм)	≈ 9.3		
Ni	УМЗ ($d=300$ нм)	≈ 6.0	6.5	7.8
	КЗ (d до 100 мкм)	≈ 5.2		
Ti	УМЗ ($d=300$ нм)	$\approx 1.1^*$ и 0.7^{**}	2.0	3.5
	КЗ (d до 100 мкм)			

Примечание: * при облучении с флюенсом $3 \cdot 10^{18}$ ион/см², ** при последующем облучении с суммарным флюенсом $1.5 \cdot 10^{19}$ ион/см²

облучения Φ хорошо аппроксимируются линейной зависимостью $\Delta x = a\Phi + b$, где коэффициент $a \sim Y$. Слагаемое b является параметром, отражающим увеличение или уменьшение распыления шероховатой поверхности относительно исходной гладкой поверхности. Очевидно, что при $b < 0$ коэффициент распыления в начале облучения будет меньше установившегося коэффициента Y с флюенсом облучения. И, наоборот, при $b > 0$ коэффициент распыления в начале облучения будет больше установившегося с флюенсом облучения коэффициента Y . Соответственно при $b = 0$ коэффициент распыления шероховатой поверхности совпадает с коэффициентом распыления гладкой поверхности. Анализ данных на рис. 3 показывает, что для меди и никеля независимо от их микроструктуры слагаемое $b < 0$ в линейной зависимости $\Delta x = a\Phi + b$. Это говорит о том, что коэффициент распыления Y меди и никеля с ионно-индуцированной шероховатостью больше, чем Y гладкой поверхности. Для меди это согласуется также с данными эксперимента и моделирования. Экспериментальные коэффициенты распыления меди для УМЗ и мелкозернистых образцов составляют 9.6 и 9.3 ат./ион, соответственно. Расчетный коэффициент Y для гладкой поверхности меди (SRIM-2013) составляет 7.6 ат./ион. Для УМЗ и крупнозернистых образцов никеля экспериментальный коэффициент распыления 6 и 5.3 ат./ион, соответственно, тогда как расчетный коэффициент распыления для гладкой поверхности составляет заметно большее значение, $Y = 6.5$ ат./ион. Возможно, что такое значение коэффициента распыления гладкой поверхности никеля, полученного из программы SRIM-2013, имеет несколько завышенное значение. В этой связи отметим, что расчетный коэффициент никеля согласно эмпирической формуле в [31] составляет 4.2 ат./ион.

В случае УМЗ и крупнозернистого титана слагаемое $b > 0$ в линейной зависимости $\Delta x = a\Phi + b$

и, следовательно, коэффициент распыления конусообразного рельефа меньше, чем для гладкой поверхности, т.е., наблюдается эффект подавления распыления.

В начальный момент облучения поверхности коэффициент распыления Y соответствует гладкой поверхности. Можно оценить флюенс облучения и толщину распыленного слоя, при котором коэффициент распыления переходит от значения для гладкой поверхности к шероховатой. Искомый флюенс определяется точкой пересечения прямой $\Delta x = a_r \Phi$ для коэффициента Y гладкой поверхности и аппроксимирующей экспериментальные данные прямой $\Delta x = a\Phi + b$. Для УМЗ меди соответствующий флюенс составляет около $1 \cdot 10^{18}$ ион/см², толщина распыленного слоя при этом около 1 мкм. С повышением флюенса коэффициент Y УМЗ меди становится постоянным, и большим, чем Y гладкой поверхности. Отметим, что толщина распыленного слоя при флюенсе $1 \cdot 10^{18}$ ион/см² соответствует максимальному размеру зерен в УМЗ образцах меди (1 мкм). Это согласуется со сделанным выше выводом о том, что стационарный конусообразный рельеф формируется при толщине распыленного слоя соизмеримым с размером зерен.

Для никеля можно решить обратную задачу. Положим, что стационарный конусообразный рельеф на УМЗ никеле так же, как и на УМЗ меди образуется при толщине 1 мкм, соответствующей максимальному размеру зерен. В таком случае при расчетном флюенсе $1.8 \cdot 10^{18}$ ион/см² произойдет изменение коэффициента Y от значения для гладкой поверхности к шероховатой. Соответствующая оценка коэффициента Y для гладкой поверхности никеля дает значение 5.1 ат./ион, что меньше экспериментальных значений коэффициентов Y для шероховатых УМЗ и крупнозернистых образцов никеля, $Y \approx 6$ и $Y \approx 5.3$ ат./ион, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Деформационное наноструктурирование меди, никеля и титана, приводит при высокодозном облучении ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ к конусообразному рельефу с поверхностной концентрацией конусов выше 10^8 см^{-2} . Концентрация и высота конусов на поверхности определяются размером зерен в объеме металла. Чем меньше размер зерен, тем выше концентрация и меньше высота конусов.

Экспериментально измеренный коэффициент распыления слабо зависит от размера зерен и типа рельефа на поверхности.

Показано, что стационарная эрозия ионно-индуцированного рельефа происходит со значительным перепылением атомов. Расхождение между экспериментом и моделированием с использованием программы SRIM-2013 коэффициента распыления для меди и никеля составляет около 20–40%, тогда как для титана расхождение двукратное.

Работа Борисова А. М. выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30058). Работа Хисамова Р. Х., Мулюкова Р. Р. выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН. Электронно-микроскопические исследования выполнены на базе ЦКП ИПСМ РАН “Структурные и физико-механические исследования материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Efe M., El-Atwani O., Guoc Y., Klenosky D.R. // Scripta Mater. 2014. V. 70. P. 31.
2. Chen Z., Niu L.-L., Wang Z. et al. // Acta Mater. 2018. V. 147. P. 100.
3. Wurmshuber M., Doppermann S., Wurster S. et al. // Int. J. Refract. Hard Mater. 2023. V. 111. Art. No. 106125.
4. Nagasaki T., Hirai H., Yoshino M., Yamada T. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2018. V. 418. P. 34.
5. Michaluk C.A. // J. Electron. Mater. 2002. V. 31. P. 2.
6. Chen J.-K., Tsai B.-H., Huang H.-S. // Mater. Transact. 2015. V. 56. P. 665.
7. Reza M., Sajuri Z., Yunas J., Syarif J. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. V. 114. Art. No. 012116.
8. Voitsenya V.S., Balden M., Bardamid A.F. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2013. V. 302. P. 32.
9. Yang W., Zhao G., Wang Y. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 26181.
10. Mashkova E.S., Molchanov V.A. Medium-energy ion reflection from solids. Amsterdam, 1985. 444 p.
11. Behrisch R., Eckstein W. Sputtering by particle bombardment. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 509 p.
12. Smirnova N.A., Levit V.I., Pilyugin V.P. et al. // Phys Met. Metallogr. 1986. V. 61. P. 1170.
13. Nazarov A.A., Mulyukov R.R. Nanostructured materials. In: Handbook of NanoScience. Engineering and technology. Boca Raton: CRC Press, 2002. Art. No. 22.
14. Markushev M.V., Avtokratova E.V., Krymskiy S.V. et al. // Lett. Mater. 2022. V. 12. P. 463.
15. Khisamov R. Kh., Khalikova G.R., Kistanov A.A. et al. // Contin. Mech. Thermodyn. 2023. V. 35. P. 1433.
16. Murzaev R.T., Bachurin D.V., Mukhametgalina A.A. et al. // Phys. Lett. A. 2020. V. 384. Art. No. 126906.
17. Жукова Ю.Н., Машкова Е.С., Молчанов В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 1994. Т. 58. № 3. С. 92.
18. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 6. С. 820.
19. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Немов А.С. // Поверхность. 2005. № 3. С. 79.
20. Littmark U., Hofer W.O. // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 2577.
21. Гарин Ш.Н., Додонов А.И., Машкова Е.С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. С. 1808.
22. Makeev M.A., Barabasi A.-L. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2004. V. 222. P. 316.
23. Stadlmayr R., Szabo P.S., Berger B.M. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2018. V. 430. P. 42.
24. Шульга В.И. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 12. С. 83.
25. Борисов А.М., Машкова Е.С., Овчинников М.А. и др. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 3. С. 71.
26. Борисов А.М., Овчинников М.А., Машкова Е.С. и др. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 12. С. 24.
27. Cupak C., Szabo P.S., Biber H. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 570. Art. No. 151204.
28. Szabo P.S., Cupak C., Biber H. et al. // Surf. Interfaces. 2022. V. 30. Art. No. 101924.
29. Diddens C., Linz S.J. // Eur. Phys. J. B. 2015. V. 88. P. 190.
30. <http://www.srim.org>.
31. Matsunami N., Yamamura Y., Itikawa Y. et al. // Atom. Data Nucl. Data Tables. 1984. V. 31. P. 1.

Effect of deformation nanostructuring on ion-beam erosion of metals**N. N. Andrianova^{1, 2}, A. M. Borisov^{1, 2, 3 *}, M. A. Ovchinnikov¹, R. K. Khisamov⁴, R. R. Mulyukov⁴**¹*Skobeltsyn Institute on Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*²*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*³*"STANKIN" Moscow State University of Technology, Moscow, 127055 Russia*⁴*Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450001 Russia***e-mail: anatoly_borisov@mail.ru*

The effect of deformation nanostructuring of copper, nickel, and titanium on ion-induced morphology and sputtering under 30 keV argon ions high-fluence irradiation along the normal to the surface has been studied. Sputtering of a layer commensurate with the size of metal grains leads to a uniform cone-shaped relief, the stationary erosion of which occurs with significant redepositing of atoms.

УДК 544.653.3

ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ КАТОДНОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТА

© 2024 г. Е. А. Грушевский¹, Н. Г. Савинский¹, В. И. Бачурин^{1,*}

¹Ярославский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Физико-технологического института имени К.А. Валиева Российской академии наук”, Ярославль, Россия

*E-mail: vibachurin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Разработана технология катодной электрохимической эксфолиации графита, сопровождаемой плазменным разрядом напряжением 200 В постоянного тока, в водном растворе различных электролитов. Метод катодной электрохимической эксфолиации графита зарекомендовал себя как перспективный экологичный промышленный метод получения нанографита с последующим измельчением ультразвуком в низкослойный графен (FLG). Катодная эксфолиация позволяет избирательно легировать нанографит атомами кислорода.

DOI: 10.31857/S0367676524040073, EDN: QIUUS

ВВЕДЕНИЕ

Внедрение чужеродных атомов в графеновую решетку, т.е. замещение определенной доли углерода атомами легирующей примеси, позволяет напрямую управлять электронной структурой графена [1]. Легирование графена атомами азота позволяет открыть запрещенную зону величиной до 5 эВ, таким образом расширяя возможности применения графена в электронике. Электрохимическая эксфолиация графита – это технология позволяющая формировать, как однослойный, малослойный 2–5 слоев, многослойный 5–10 слоев графен и более 10 слоев нанографит. Быстро растущее внимание привлекает N-графен, как не содержащий металлов электрокатализатор для топливных ячеек (FCs). Электрокаталитическая селективность N-графенового электрода была протестирована на электроокисление различных широко используемых молекул топлива, включая газообразный водород, глюкозу и метанол, причем N-графеновый электрод продемонстрировал более сильную и стабильную амперометрическую характеристику ORR, чем у катализатора Pt/C [2,3]. Другим интересным поведением при легировании графена заменой одного атома углерода на атом переходного металла (ПМ) является возникновение гибридизации между 3d орбиталями атома ПМ и 2p орбиталями атомов углерода или азота, при этом спиновые магнитные моменты гетероядерных пар ПМ могут исчезать или уменьшаться, в зависимости от того, какой тип примеси ПМ находится

в паре [1]. Как упоминалось в более ранних работах [4–8], графены могут быть легированы, например, кислородом, в процессе электрохимического отслаивания графита с целью получения графеновых материалов, специфичных для определенной практической задачи. Изменяя условия эксфолиации, можно варьировать степень окисления продуктов эксфолиации графита, осуществляя процесс в окислительной или восстановительной среде. Интерес к катодному отслаиванию не случаен и обусловлен возможностью проведения процесса в восстановительной атмосфере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катодную эксфолиацию проводили в двухэлектродной ячейке в водных растворах электролитов 0.2 М сульфата аммония, 0.3 м гидразинсульфата, гидразингидрата, гидроксиламин сульфата и их смесей. В качестве катода использовалась графитовая фольга “Graflex” RF толщиной 0.5 мм, в качестве анода – прессованная графитовая фольга толщиной 5 мм. Коммерческая графитовая фольга “Графлекс” (произведена в Российской Федерации) толщиной 0.5 мм, с содержанием углерода 99.5%, серы ≤ 0.12 , хлора ≤ 50 промилле, использовалась после сушки при 100°C в течение 5 ч. Источник постоянного тока создает потенциал 200 В на электродах, при погружении в электролит, плотность тока достигает более 30 А/см², что, очевидно, приводит к мгновенному испарению воды, образованию парогазовой оболочки и плазменному разряду. Разряд имеет

Таблица 1. Элементный состав продуктов катодного отслаивания.

№	C, ат. %	O, ат. %	S, ат. %	Условия эксфолиации
1	99.61	0.38		Исходная фольга
2	96.86	1.83	0.64	0.2М сульфата гидразина, 0.3М сульфата аммония
3	98.88	1.20	0.143	0.2 М гидразинсульфат
4	98.03	1.52	0.14	0.2М гидроксиламинсульфат

яркое свечение в приэлектродной области и звуковое сопровождение гидроакустической волны из-за кавитационных явлений в электролите. Расклинивающий эффект гидроакустических ударов по поверхности электродов дополняется проникновением катионов аммония и протонов, продуктов электролиза воды, в межслойное пространство графита под действием электрического поля. Исследование продуктов отслоения графита проводилось методом электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Quanta 3D200i, энергодисперсионного анализа Apollo X (AmetekInc.) для микро–рентгеновского спектрального анализа, Рамановской спектроскопии (спектрометр Enspectr R532 и инфракрасная Фурье-спектроскопия (спектрометр Перкин – Элмер), рентгеновской дифрактометрии ДРОН 3М.

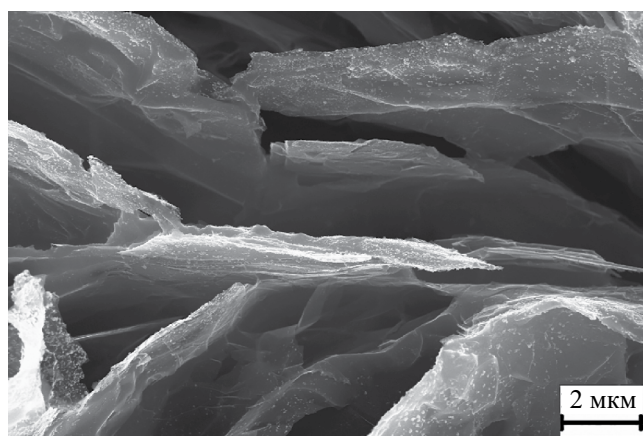
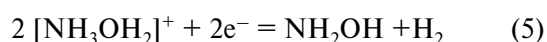
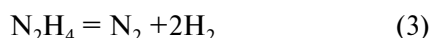
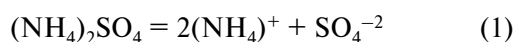


Рис. 1. СЭМ-изображение нанографита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

“Гостевые” катионы, а именно: протоны, аммониевые, гидразиниевые и гидразониевые, гидроксиламиний из водного раствора перемещаются под действием электрического поля в пространство между графеновыми плоскостями графитового катода. Катионы аммония (1), окисляясь, разлагаются до газообразного состояния (2), (3), разрывая и отслаивая частицы графена. Подобно аммиаку, гидроксиламин вступает в реакцию (4) с кислотами с образованием солей гидроксилamina, которые окисляются на катоде и разлагаются до газообразного состояния (5), (6):



Аналогично гидроксиламину наблюдается поведение солей гидразина $[\text{N}_2\text{H}_5]^+ \text{HSO}_4^-$:



В отличие от анодной электрохимической эксфолиации [5], углеродные продукты в значительной степени не декорируются кислородом из-за минимального эффекта окисления гидроксил радикалами. Данные элементного состава образцов, выполненного методом энергодисперсионного анализа, представлены в табл. 1.

Анализ данных таблицы демонстрирует низкое содержание атомарных примесей кислорода и серы в порошках нанографита, что свидетельствует о довольно низкой степени его функционализации. Продукты эксфолиации образуют стабильную суспензию в растворе электролита до 9 мас. %. Отделение продуктов осуществляли путем фильтрации путем многократной промывки водой и изопропиловым спиртом от ионов электролита с последующей сушкой при 100°C в течение 12 ч. На рис. 1 показано СЭМ-изображение осадка суспензии нанографита, представляющего собой графеноподобные частицы с неровными краями и широким распределением поперечных размеров в диапазоне 5–50 микрон. На рис. 2 показаны ИК-спектры исходной фольги (внизу) и продукта отслаивания графита (вверху) в 0.3М растворе сульфата аммония и 0.2 гидразингидрата. Интенсивные полосы в области выше 3600 см⁻¹ связаны с колебаниями О-Н свободной воды, 3600–2700 см⁻¹ с О-Н

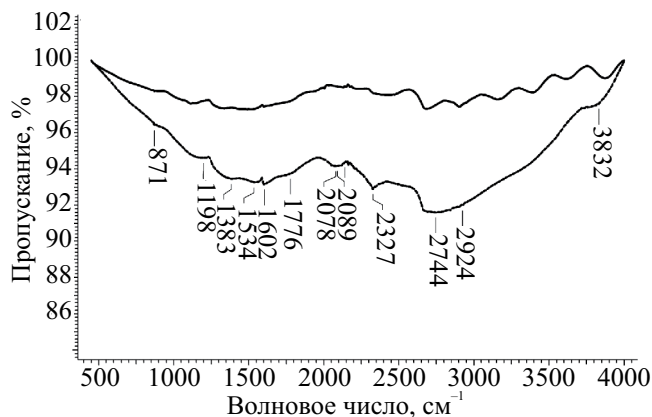


Рис. 2. ИК спектры исходной фольги (внизу) и продукта эксфолиации графита (вверху).

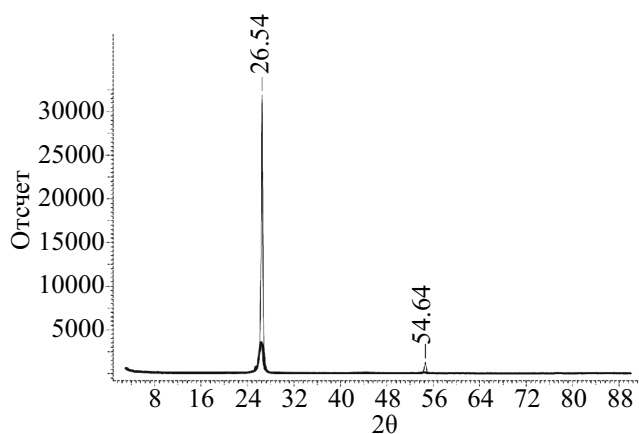


Рис. 3. Дифрактограмма исходной фольги (вверху) и продукта эксфолиации (внизу).

гидроксилсодержащими соединениями с межмолекулярными водородными связями, 1700–1660 см^{-1} валентными колебаниями карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$. К метиленовым фрагментам можно отнести ряд дополнительных полос: CH_2 –2921 см^{-1} , сульфонильные группы SO^- –1424 см^{-1} [8]. Графит характеризуется теми же полосами поглощения, за исключением кислорода и сульфонилла. На рис. 3 показаны дифрактограммы исходной фольги и продукта эксфолиации. Анализ порошковых образцов продуктов эксфолиации методом рентгеновской дифракции проводили с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра DRON3M. Межплоскостное расстояние d получается по формуле закона Брэгга:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (8)$$

где $n=2$ – порядок дифракции, θ – угол Брэгга для гексагонального графитового пика (002),

а $\lambda=0.154185$ нм – длина волны $\text{CuK}\alpha 1$. Средний размер когерентно дифрагирующих доменов L_c определяется по формуле Шеррера:

$$L_c = \frac{0.91}{\beta(\cos\theta)} \lambda. \quad (9)$$

Здесь β – скорректированная полная ширина в половине максимума пика (002). Чтобы определить β , мы используем следующую формулу:

$$\beta^2 = B^2 - b^2, \quad (10)$$

где B – FWHM пика (002) образца графита, а b – FWHM стандартного материала при том же угле дифракции. В расчетах учитывались как экспериментальные FWHM дифракционных пиков графита, так и корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{NIST-1976a}$, причем последний использовался в качестве нашего стандарта. Количество слоев N_c вдоль оси “с” определяется по формуле:

$$N_c = L_c/d(002). \quad (11)$$

Как отмечалось ранее [5], количество слоев кристаллитов N_c , определенное по формуле (11) вблизи пика $2\theta \approx 260$, содержащего как 2H (002), так и 3R (003), может содержать ошибки, которые трудно точно исправить. Тем не менее, абсолютно точно, что образцы как графитовой фольги, так и отслаивающихся образцов содержат десятки слоев графена и в их составе присутствуют как фазы 2H, так и фазы 3R. Исходя из классификации, предложенной редакционной коллегией журнала “Carbon”, образцы отслаивающегося графита, содержащие более 10 слоев, можно отнести к нанографитам. Определение, согласно методу [5], количества слоев графена в кристаллите по данным дифрактограммы составило 15. Это позволяет классифицировать продукт как нанографит. На рис. 4 показан спектр комбинационного рассеяния света фольги и продукта эксфолиации при длине волны 532 нм. Общеизвестно, что пик в диапазоне частот 1580 см^{-1} связан с высокочастотным колебанием оптических фононов решетки E_{2g} для графита и нанографитов, называемым G (графитовым) пиком. Этот пик, называемый G (от графита), наблюдается в спектре комбинационного рассеяния любого количества слоев графена при 1580 см^{-1} и связан с плоскостью растяжения связей $\text{C}-\text{C}$ углеродного скелета молекулы. Полоса спектров G – комбинационного рассеяния присутствует у всех углеродных структур гибридизации sp^2 . Дефектные зоны атомов углерода sp^2 наблюдаются как одиночный или мультипликативный пик с гибридизацией sp^3 характеризуются мультипликативным пиком в области 1350 см^{-1} , называемым D (неупорядоченный). Его присутствие вызвано режимом “дыхания”

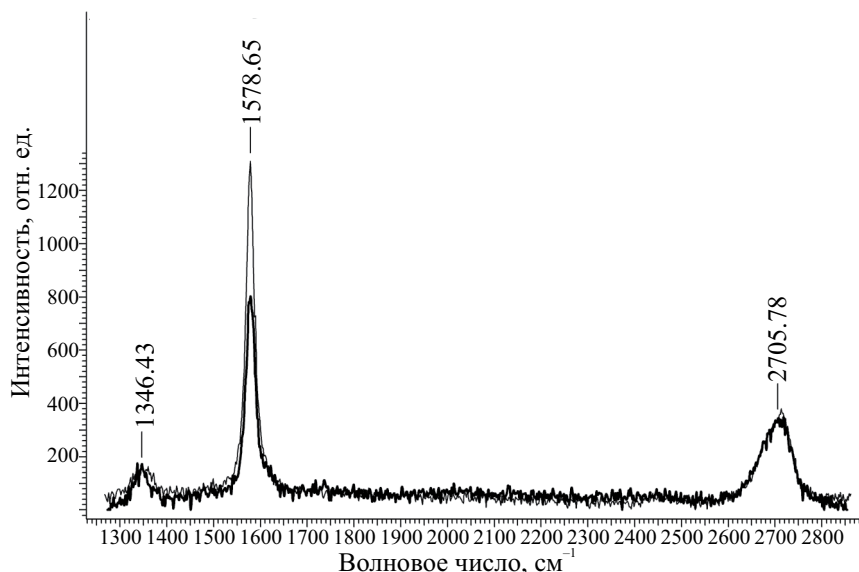


Рис. 4. КР спектр фольги (вверху) и продукта эксфолиации (внизу).

шестиатомного ароматического кольца Alg и требует наличия дефекта для его активации в первой зоне Бриллюэна вблизи точки К или К1 [9]. Полоса 2D также определяется атомами углерода sp^2 в виде одиночного пика или мультипликативной структуры в диапазоне $2500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ [10]. Чувствительность 2D-пика к деталям структуры sp^2 делает эту полосу мощным индикатором для определения количества слоев графена в пачке. Уравнение 12 [3] получено для определения плотности дефектов n_D , или, другими словами, расстояния между дефектами кристаллической решетки графена, в зависимости от энергии возбуждающего излучения, используемого в видимом диапазоне, где используется лазерное возбуждение в пересчете на длину волны в нм. Для лазера с длиной волны 532 нм плотность дефектов n_D может быть представлена уравнением (12). Для идеальной гексагональной решетки число атомов углерода определяется уравнением (13), если нормировать количество дефектов в уравнении (12) на n_C , можно получить концентрацию дефектов на квадратный микрон в миллионных долях. Отношение пиковых интенсивностей обозначается как I_D/I_G или $I(D)/I(G)$, в то время как соответствующее отношение интегральных интенсивностей, как A_D/A_G или $A(D)/A(G)$.

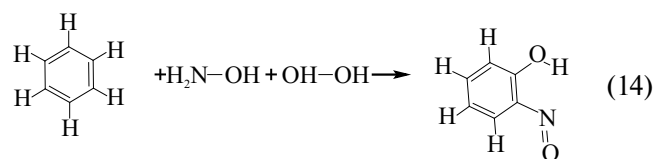
$$n_D = (2.4 \times 10^{22}) / \lambda_{\text{Laser}}^4 \times (I_D/I_G) \quad (12)$$

$$n_C = 3.82 \times 10^7 (\mu^{-2}). \quad (13)$$

Согласно [5], дефект n_D/n_C , выраженный в миллионных долях (промилле), представляет собой

незначительное значение в 18 промилле/ $\mu\text{км}^2$, что характеризует процесс как низкодефектный. Известно, что при аналогичных условиях [11] продукты катодного отслаивания легируются азотом в количествах около 0.7 ат. % в виде производных пиридина и пиррола.

Почему же в условиях нашего эксперимента не происходит легирования продуктов азотом при катодном отслаивании. Ответ, вероятно, заключается в следующем: с точки зрения электронной структуры N-замещенные производные графена являются ароматическими структурами и замещение ароматического атома углерода на атом азота крайне невыгодно с энергетической точки зрения. Однако имеется исключение из правил — реакция Баудиша. В реакции Баудиша используют смесь гидроксиламина, пероксида водорода и солей меди реагент нитрозофенолы образуются непосредственно из ароматических соединений путем окисления — нитрозирования. Все компоненты присутствуют в нашей реакционной смеси, кроме катализатора солей меди.



Эта же схема приводит к нитрозированию фенолов, которые легко образуются при окислении графита при анодной эксфолиации. Таким образом можно прийти к выводу: прямое нуклеофильное замещение водорода у не активированного ароматического ядра должно идти через промежуточную

стадию формирования кислородных функциональных групп фенолов, карбонилов, кетонов, циклических эфиров. Так окисление и последующее замещение активированных ароматических и кислородных групп в оксиде графена при 800°C сульфатом аммония приводит к получению производных пиридина и пиррола [12]. Разница между эксфолиацией импульсным переменным током при ± 150 В заключается в том, что за катодной следует анодная фаза поляризации при, которой не образуется электролитическая плазма [12] и поверхность электрода подвергается воздействию активных промежуточных продуктов разложения воды, главным образом гидроксильных радикалов. Этот процесс приводит к украшению графита кислородсодержащими функциональными группами, способными к замещению на азот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, электрохимическое катодное отслоение графита в водно-щелочных растворах электролитов при потенциале постоянного тока 200 В, приводящее к образованию электролитной плазмы, позволяет получить нанографит с низким процентом легирования кислородом и серой и низкой дефектностью.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ № FFNN-2022-0018. Некоторые экспериментальные результаты были получены с помощью оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур” при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Гусейнова С.С., Лукичев В.Ф. // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 2. С. 125; Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S. et al. // Russ. Microelectron. 2022. V. 51. No 2. P. 83.
2. Hu Y., Sun X. // In: Advances in graphene science. M.: Intech Open, 2013. 177 p.
3. Choi C.H., Chung M.W., Kwon H.C. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 11. No. 1. P. 3694.
4. Wang Z., Zhou X., Zhang J. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. No. 32. P. 14071.
5. Grushevski E., Savelev D., Mazaletski L. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2086. Art. No. 012014.
6. Савинский Н.Г., Мелесов Н.С., Паршин Е.О. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 887; Savinsky N.G., Melesov N.S., Parshin E.O. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 6. P. 732.
7. Савельев Д.Н., Грушевский Е.А., Савинский Н.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 666; Savelyev D.N., Grushevski E.A., Savinski N.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 667.
8. Соловьев М.Е., Раухваргер А.Б., Савинский Н.Г., Иржак В.И. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 4. С. 677; Solov'ev M.E., Raikhvarger A.B., Savinski N.G., Irzhak V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. No. 4. P. 805.
9. Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1313. Art. No. 012001.
10. Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al. // J. Surf. Inv. 2019. V. 13. No. 5. P. 802.
11. Komarova N., Konev D., Kotkin A., Kochergin V. et al. // Mendeleev Commun. 2020. No. 30. P. 472.
12. Siahkalroudi Z., Aghabarari B., Vaezi M. et al. // Molec. Catalysis. 2021. V. 502. No. 2. Art. No. 111372.

The process of electrolyte-plasma cathode exfoliation of graphite

E. A. Grushevski¹, N. G. Savinski¹, V. I. Bachurin^{1, *}

¹Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150007 Russia

*e-mail: vibachurin@mail.ru

We discussed the development of cathodic electrochemical exfoliation of graphite, accompanied by a plasma discharge with a voltage of 200V DC, in an aqueous solution of various electrolytes. The method of cathodic electrochemical exfoliation of graphite has established itself as a promising eco-friendly industrial method for producing nanographite with subsequent grinding by ultrasound into low-layer graphene (FLG). Cathodic exfoliation allows selective doping of nanographite oxygen atoms.

УДК 537.534:541.64

ЭФФЕКТЫ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

© 2024 г. Н. Н. Андрианова^{1, 2}, А. М. Борисов^{1, 2, 3}, Е. А. Воробьева¹, М. А. Овчинников^{1, *}, В. В. Слепцов², Р. А. Цыркoв²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова”, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»”, Москва, Россия

*E-mail: ov.mikhail@gmail.com

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Экспериментально изучено воздействие высокодозного ($>10^{18}$ см⁻²) облучения ионами гелия и аргона с энергией 30 кэВ на структуру и морфологию поверхности углеродных материалов с существенно различной микроструктурой: высокоориентированного пиролитического графита, стеклоуглерода, углеродных волокон из ПАН и вискозы.

DOI: 10.31857/S0367676524040088, EDN: QIGFIH

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы широко используются в ядерной энергетике, плазменном оборудовании и аэрокосмической технике [1]. Обращенные к плазме материалы в термоядерных установках подвергаются облучению ионами широкого спектра энергий, от единиц эВ до нескольких МэВ [1, 2]. Стойкие к воздействию температур и радиационному воздействию детали конструкций из углерод-углеродных материалов и стеклоуглеродов широко применяются и имеют дальнейшие перспективы применения в космической отрасли [3, 4]. Создание новых типов графитов и композитов из углерода позволяет достигать значительной изотропии свойств вместе с сохранением термостойкости и термостабильности деталей из них. При этом были и остаются актуальными исследования стойкости новых материалов в радиационных полях различной природы при высоких уровнях атомных смещений. Несмотря на единый механизм радиационных смещений в упругих атомных столкновениях, размерные и морфологические изменения материалов могут сильно различаться в зависимости от материала и типа радиационного воздействия [5–9]. В частности, значительные различия размерных изменений модельных материалов матрицы углерод-углеродных композиционных

материалов (пеков, стеклоуглеродов, пиролитического графита) наблюдаются при нейтронном облучении, что необходимо учитывать при решении проблемы совместимости матриц и армирующих волокон [2]. Для графитов и графитоподобных материалов при радиационном воздействии наблюдаются значительные анизотропные радиационно-индуцированные размерные изменения: разбухание в направлении оси с кристаллитов и усадка в направлении графеновых плоскостей [2, 5]. Возникающие в результате размерных изменений напряжения сжатия и растяжения могут приводить к пластическим деформационным процессам, что выражается во вторичных эффектах изменения морфологии в объеме [6] и на поверхности материала [7, 10, 11]. Изменения морфологии связывают с накоплением в процессе облучения точечных и кластерных дефектов, в частности междоузельных атомов и вакансий, а также с переходом структуры в аморфное состояние [12]. В процессах агломерации и коллапса точечных дефектов образуются дислокационные петли, приводящие к механическим напряжениям. Материал либо разрушается, либо пластически деформируется. Такие процессы исследовали в [13] при нейтронном облучении ядерного графита NGB-18 в сравнении с воздействием облучения на высокоориентированный

пиролитический графит (ВОПГ). В [6,13] с помощью просвечивающей электронной микроскопии показано, что графиты способны аккомодировать возникающие напряжения через пластическую деформацию изгиба и/или поворота кристаллитов при значительном числе радиационных смещений. Отмечается также, что ВОПГ, как материал, сформированный микрокристаллитами с замкнутыми границами и малыми углами разориентировки, может служить модельным материалом, определяющим микромеханику, лежащую в основе деформации и деградации графита.

Свойства углеродных волокон определяются материалом препрега из которого они изготавливаются. Для углеродных волокон из полиакрилонитрила (ПАН) характерна двухкомпонентная структура из хорошо ориентированной графитовой оболочки толщиной до $1/3$ диаметра и турбостратного ядра. Надмолекулярная фибриллярная структура ПАН сохраняется в углеродном волокне в виде надкристаллитной фибриллярной структуры. Углеродные волокна из вискозы, наоборот, характеризуются меньшей по размеру и качеству графитовой оболочкой. Сравнение экспериментов по высокодозному воздействию ионных пучков с энергией 10–30 кэВ показали значительное различие ионно-индуцированной морфологии углеродных волокон из ПАН и вискозы [14]. Для углеродных волокон из ПАН характерным является формирование гофрированного рельефа, зависящего от формы профиля радиационных смещений [10,15]. Поверхность облученных с теми же энергиями углеродных волокон из вискозы состоит из наноразмерной ячеистой структуры. Учитывая двухкомпонентную структуру углеродных волокон, представляется интересным провести сравнительное исследование ионно-индуцированного рельефа на углеродных волокнах с использованием модельных материалов ВОПГ (имитирующего оболочку волокна) и стеклоуглеродов (имитирующих ядро волокна).

Целью работы является исследование воздействия высокодозного облучения ионами гелия и аргона на поверхность ВОПГ и графитоподобных материалов (стеклоуглерода, углеродных волокон (УВ) из полиакрилонитрила (ПАН) и вискозы), обладающих значительными структурными различиями, обусловленными как отличием надкристаллитной структуры исходного полимерного сырья (препрегов), так и различиями размеров графитовых кристаллитов в получаемых материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Мишенями в работе служили образцы углеродного волокна из ПАН (Кулон, ВМН-4) и вискозы (углеродная ткань ТГН-2МК), ВОПГ УПВ-1Т и стеклоуглероды (СУ-2500, СУ-2000). Облучение ионами He^+ и Ar^+ с энергией 30 кэВ проводили по

нормали к поверхности образцов на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [16]. Плотность ионного тока при облучении ионами Ar^+ и He^+ составляла $0.3\text{--}0.4\text{ мА/см}^2$ и $0.2\text{--}0.3\text{ мА/см}^2$, соответственно. Облучение мишеней проводили в диапазоне температур от 30 до 600°C . Контроль температуры проводился при помощи хромель-алюмелевой термопары, прикрепляемой к образцу вне области облучения. Флюенсы облучения соответствовали числу радиационных смещений в материалах порядка 10^2 смещений на атом (СНА), что отвечает требованиям по числу радиационных нарушений в проектируемых атомных реакторах нового поколения [17,18]. Флюенс облучения ионами He^+ варьировали от 10^{18} до $6 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$. Профиль смещений при этом имеет максимум на глубине около 200 нм и составляет при флюенсе $6 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$ 140 СНА [10]. При определении флюенса облучения ионами Ar^+ учитывали, что профиль смещений при флюенсах $>10^{18}\text{ см}^{-2}$ становится стационарным из-за распыления и движения границы облучаемой поверхности. Число смещений при этом достигает максимума на поверхности и составляет 190 СНА [10]. Исследования морфологии и структуры поверхности проводили при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) при длине волны лазерного излучения 473 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения поверхности образцов ВОПГ, стеклоуглерода и углеродных волокон из ПАН и вискозы после облучения ионами гелия и аргона с энергией 30 кэВ при температуре облучения выше 200°C . Видно, что ионно-индуцированная морфология поверхности сильно зависит как от типа углеродного материала, так и от сорта бомбардирующих ионов. При облучении ионами 30 кэВ He^+ на поверхности ВОПГ, структура которого близка к монокристаллическому графиту, наблюдается расслоение в виде чешуек размерами в сотни микрометров, покрытых блистерами (рис. 1а). Облучение углеродного волокна из ПАН, для которого ось c кристаллитов оболочки ориентирована по радиусу волокна, привело к расслоению поверхности вдоль оси волокна с субмикронным размером структуры (рис. 1б). Такое же облучение углеродного волокна из вискозы, с преобладающей аморфной структурой, привело к появлению на гладкой поверхности волокна блистеров (рис. 1в). РЭМ-изображения облученного ионами 30 кэВ He^+ стеклоуглерода показывают отсутствие видимых морфологических изменений на поверхности (рис. 1г).

Существенно иная картина наблюдается при облучении ионами аргона. Характерными здесь

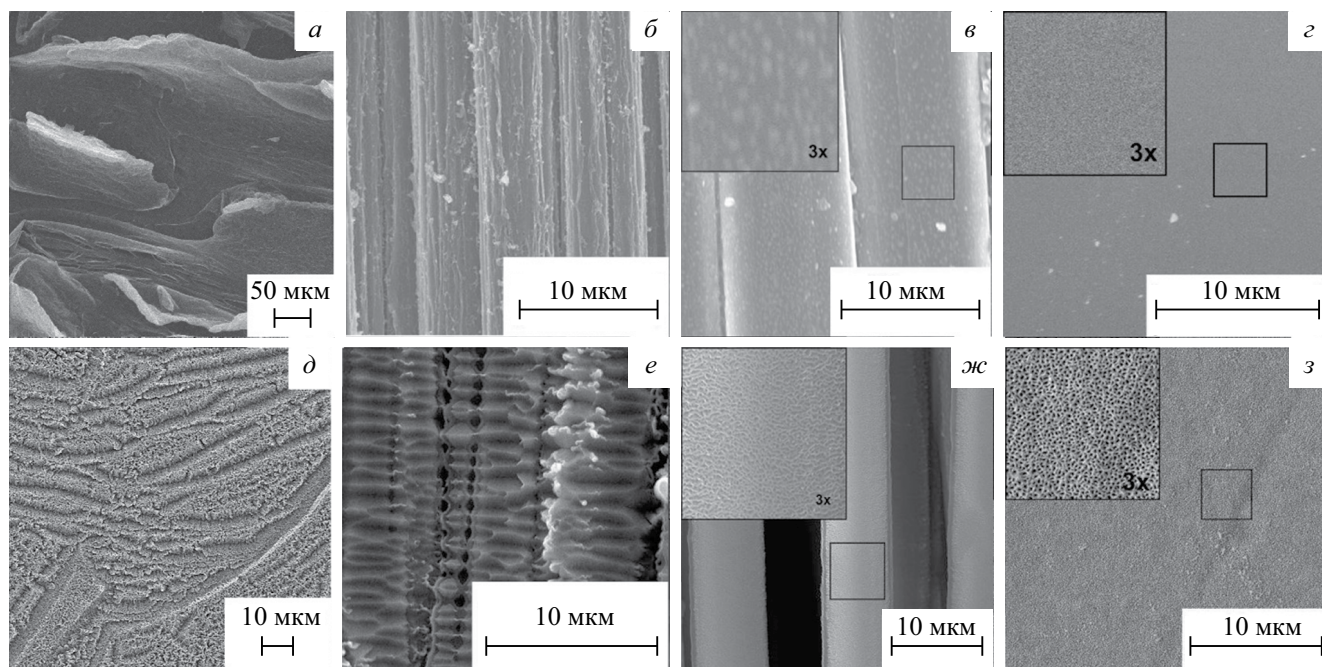


Рис. 1. РЭМ изображения ионно-индуцированной морфологии после облучения ионами гелия (*а, б, в, з*) и аргона (*д, е, ж, з*) с энергией 30 кэВ ВОПГ УПВ-1Т (*а, д*), углеродных волокон ВМН-4 (*б, е*), углеродной ткани ТГН-2МК (*в, ж*) и стеклоуглерода СУ-2500 (*з, з*). Флюенс облучения для ВОПГ и стеклоуглерода составлял 10^{18} см^{-2} , для углеродных волокон $>3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Температура облучения выше 200°C .

являются субмикронные гребни и протяженные борозды, отражающие, по-видимому, геометрию мозаичной текстуры ВОПГ (рис. 1*д*). Облучение ионами аргона углеродного волокна из ПАН гофрирует поверхность волокна с ребрами гофров перпендикулярными оси волокна (рис. 1*е*). Аналогичное облучение менее упорядоченных по структуре углеродного волокна из вискозы и стеклоуглерода проявляется в виде наносетчатой морфологии поверхности (рис. 1*ж* и 1*з*).

Структура поверхностного слоя

На рис. 2 приведены спектры КРС, отражающие структурное состояние поверхностного слоя до и после облучения ионами гелия и аргона с энергией 30 кэВ. Спектры КРС необлученного углеродного волокна содержат два основных пика первого порядка: пик *G* (графитовый пик) при сдвиге частоты $\Delta k \sim 1580 \text{ см}^{-1}$ и пик *D*, обусловленный несовершенством кристаллической структуры при $\Delta k \sim 1350 \text{ см}^{-1}$, а также соответствующие им пики второго порядка: *2D* пик (обертон *D* пика) и др. [19,20]. Сравнение спектров ВОПГ и углеродного волокна ВМН-4 показывает схожий уровень совершенства кристаллитов. Вместе с тем, надо учитывать, что для ВОПГ в области $1200\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ характерным является одиночный *G* пик. *D* пик может проявляться при повороте

образца, когда графеновые плоскости становятся параллельными лазерному лучу [21]. Значительная анизотропия ВОПГ и высокая скорость диффузии дефектов являются дополнительными факторами возникновения *D* пика.

Спектры КРС облученных образцов показывают уширение пиков и увеличение интенсивности *D*-пика, при этом следует отметить большую интенсивность *G* пика по сравнению с *D* пиком для облученного ВОПГ (рис. 2*б*, спектр ВОПГ 30 кэВ He^+ 400°C). Такая трансформация спектров КРС при ионном облучении является характерной для графитов и связывается со значительной концентрацией радиационных дефектов в облученном слое [22,23], при этом сам слой остается графитоподобным. Аморфизация поверхностного углеродного слоя при температурах близких к комнатной приводит в спектрах КРС к широкому куполу вместо разделенных *G* и *D* пиков, см. рис. 2*б*, спектр ВОПГ 30 кэВ He^+ 50°C . Таким образом, повышенная температура образцов в описываемых экспериментах обеспечивала динамический отжиг радиационных нарушений и сохранение графитоподобной структуры для всех рассматриваемых условий облучения. Наименьшее различие спектров КРС до и после облучения наблюдается для углеродных волокон из вискозы и стеклоуглеродов см. рис. 2, спектры для ТГН-2МК и СУ-2500.

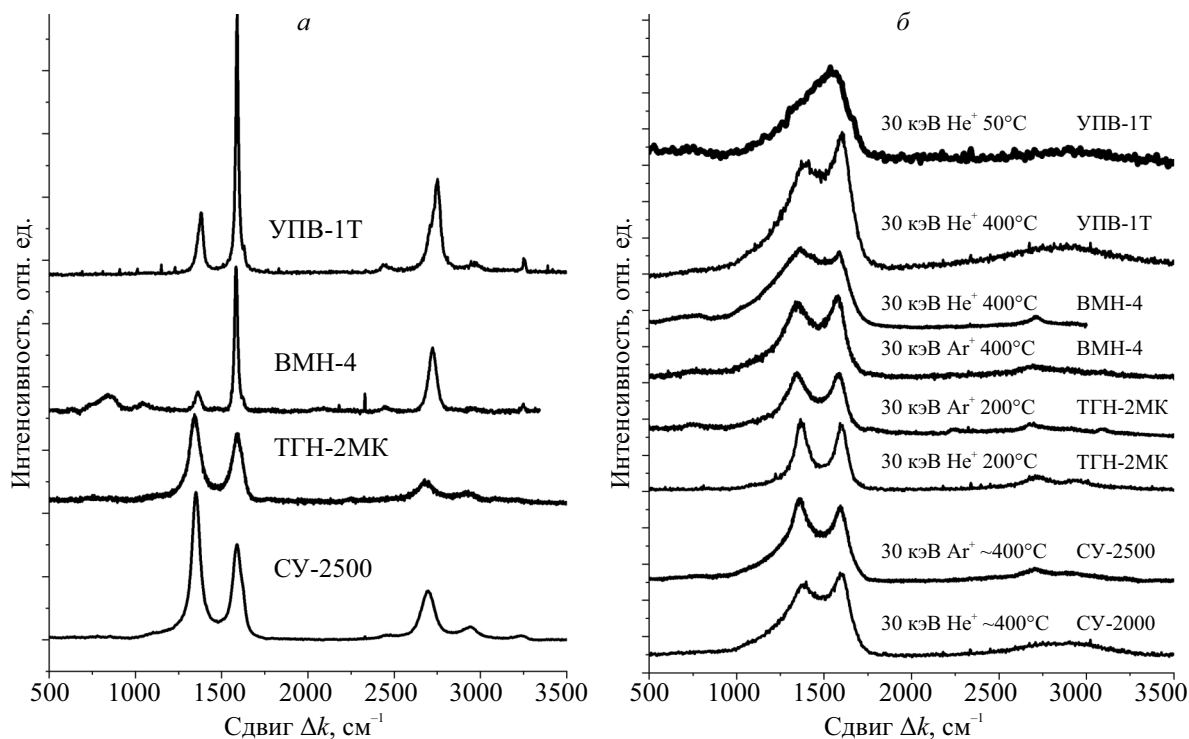


Рис. 2. Спектры КРС углеродных материалов до (а) и после (б) высокодозного облучения ионами гелия и аргона с энергией 30 кэВ.

Эффекты микроструктуры при облучении ионами гелия

На рис. 3 приведено РЭМ-изображения ВОПГ, облученного ионами гелия в интервале температур от комнатной до 400°C. Видно, что воздействие ионов гелия приводит к перпендикулярному изгибу графитовых плоскостей. Границы изгиба для облучения ионами гелия определяются границами кристаллитов мозаики ВОПГ (см. рис. 3). С ростом температуры отшелушивание графитовых плоскостей происходит не только с верхним, но и с нижележащими слоями, глубина которых значительно превосходит пробег ионов гелия в графите. Облучение при комнатной и повышенной температурах приводит к образованию на повернутых вертикально графитовых плоскостях значительного числа блистеров. На лежащих параллельно поверхности образца частях кристаллитов блистеринг практически не наблюдается. При увеличении температуры до 400°C появляется дополнительное расслоение повернутых вертикально графитовых плоскостей.

Образование графитовых плоскостей с вертикальной ориентацией также наблюдается при облучении ВОПГ ионами аргона. Размеры этих плоскостей кратно меньше, чем при облучении ионами гелия. Границы кристаллитов графита при облучении ионами аргона хорошо прослеживаются, образуя протяженные участки рельефа рис. 1д.

При этом внутри границ кристаллитов расположение вертикальных стенок является неупорядоченным, проявляя некоторое сходство с морфологией стеклоглерода после облучения ионами аргона, рис. 1з.

Различия ионно-индуцированной морфологии на поверхности ВОПГ и стеклоглерода проявляются при ионном облучении углеродных волокон. Так, при облучении углеродных волокон из ПАН ионами гелия также происходит образование повернутых вертикально графитовых плоскостей. Надкристаллитная фибриллярная структура волокна приводит к доминирующей вдоль оси волокна ориентации вертикальных графитовых стенок. Росту вертикально направленных графитовых плоскостей может препятствовать неупорядоченная структура ядра. В пользу такого предположения говорят данные для представляющего структуру ядра стеклоглерода, которые не показывают сколько-нибудь существенного развития морфологии при облучении ионами гелия с энергией 30 кэВ.

Блистеринг, наблюдаемый при облучении ВОПГ, практически не характерен для углеродных волокон из ПАН. Это показывает исследование поверхности углеродного волокна ВМН-4 после облучения ионами аргона и гелия при комнатной температуре, рис. 4а и 4б. После облучения аргоном наблюдались лишь единичные участки

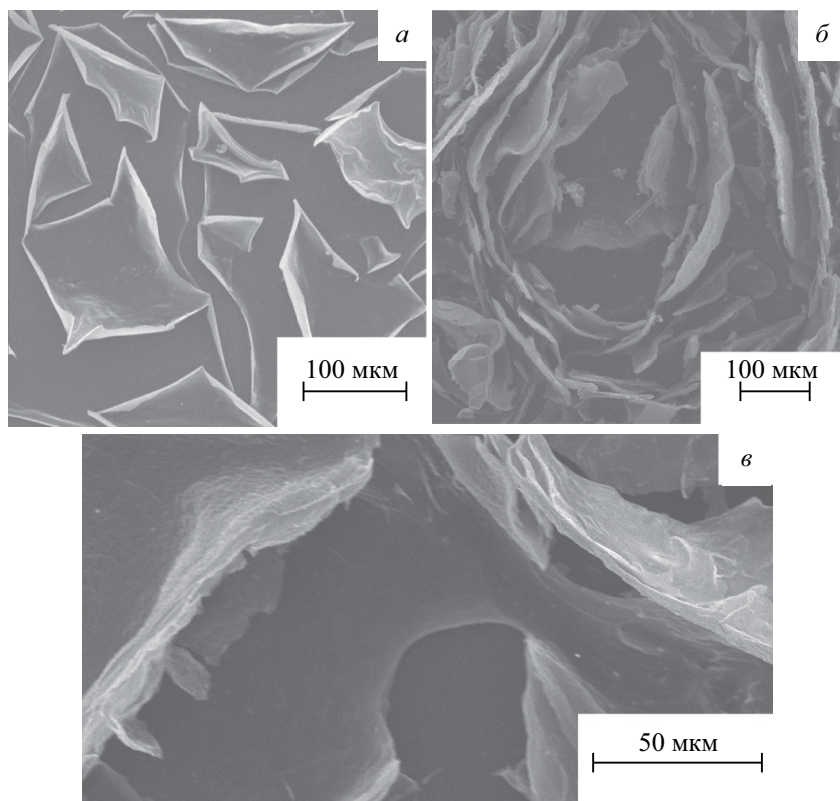


Рис. 3. РЭМ изображения морфологии поверхности ВОПГ после облучения ионами гелия с энергией 30 кэВ при комнатной (а) и при температуре 400°C (б, в). Флюенс $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

с образованием блистеров и открытых пор. При облучении ионами гелия открытая пористость была выше, диаметр пор варьировался от 100 до 1000 нм. Обусловленный давлением нерастворимого в графите гелия блистеринг заменяется с увеличением температуры открытой пористостью при условии, когда толщина отделяемого от поверхности слоя сопоставима с областью пластической деформации [24]. Блистеринг при облучении волокна из вискозы был значительно меньше по размерам блистеров и не превышал нескольких сотен нм. Размеры блистеров и пор на углеродном волокне из ПАН достигали единиц мкм. Сравнение размеров пористых участков и участков с блистерингом для углеродных волокон из ПАН и вискозы при облучении гелием с энергией 30 кэВ косвенно может указывать на толщину слоя графита, где может происходить расслоение. С увеличением температуры блистеринг и пористость на волокнах исчезают, заменяясь продольным и поперечным гофрированием.

Эффекты микроструктуры при облучении ионами аргона

Облучение ВОПГ и стеклоуглерода ионами аргона с энергией 30 кэВ приводит к схожим по виду стеночным структурам, но различающимся по

размерам более чем на порядок, рис. 4в и 4г. Также на порядки величины отличаются поперечные размеры кристаллитов в ВОПГ и глобул в стеклоуглероде. Облучение углеродного волокна из вискозы ионами аргона с энергией 30 кэВ также приводит к схожей со стеклоуглеродом наностеночной структуре, тогда как для углеродного волокна из ПАН образования стеночного рельефа не происходит. Стеночные структуры на ВОПГ и гофры на углеродном волокне из ПАН имеют сопоставимые размеры.

Поперечное оси волокна гофрирование может вызываться рядом причин. Отмеченные в [2] различия размерных изменений при облучении для графитов и стеклоуглеродов являются максимальными среди всех графитоподобных материалов. Разнонаправленное изменение размеров при значительном уровне радиационных нарушений должно приводить к значительным напряжениям в оболочке углеродного волокна из ПАН, отличая его от углеродного волокна из вискозы. Аккомодация возникающих напряжений через пластические деформационные процессы двойникования, скольжения и изгиба кристаллитов приводит при ионно-лучевой эрозии к их дроблению и гофрированию поверхности углеродного волокна.

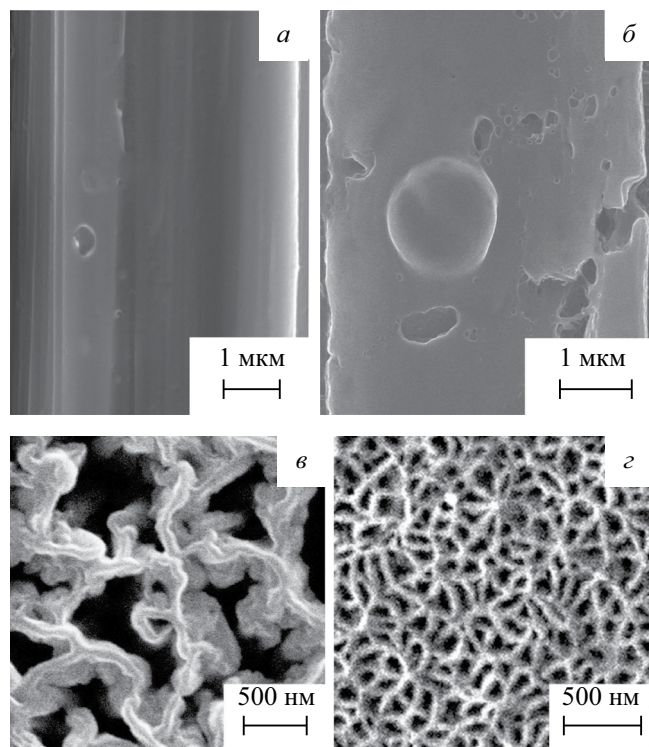


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности углеродных волокон из ПАН после облучения ионами аргона с энергией 15 кэВ (а) и ионами гелия с энергией 30 кэВ (б) при комнатной температуре и флюенсом $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. РЭМ-изображения наноразмерных стеночных структур при облучении ВОПГ (в) и стеклоуглерода СУ-2500 (з) ионами аргона с энергией 30 кэВ при температурах 400 и 500°C, соответственно. Флюенс облучения $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено воздействие высокодозного, с флюенсом $> 10^{18} \text{ см}^{-2}$, облучения ионами гелия и аргона с энергией 10–30 кэВ на морфологию и микроструктуру поверхности высокоориентированного пиролитического графита, стеклоуглерода, углеродных волокон из ПАН и вискозы.

Повышенная, более 200°C температура обеспечивает динамический отжиг радиационных нарушений и по данным КРС сохранение графитоподобной структуры для всех видов углеродных материалов. Наименьшее различие спектров КРС до и после облучения наблюдается для углеродных волокон из вискозы и стеклоуглеродов.

Ионно-индуцированная морфология поверхности сильно зависит как от вида углеродного материала, так и от сорта бомбардирующих ионов и может быть трех типов в виде гладкой поверхности, стеночных структур (от сотен нм, до сотен мкм в зависимости от температуры и энергии ионов) и гофрированных структур.

Разнообразие ионно-индуцированных морфологических элементов на поверхности графитоподобных материалов связано не только с различиями их надкристаллитной структуры, но и с формой профиля радиационных смещений.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30058). При выполнении работы использовано оборудование “Ускорительного комплекса МГУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierson H.O.* Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. N.J.: Noyes Publ., 1993. 419 p.
2. *Virgil'ev Yu.S., Kalyagina I.P.* // Inorg. Mater. 2004. V. 40. Art. No. S33.
3. *Buckley J.D., Edie D.D.* Carbon-carbon materials and composites. N.J.: Noyes Publications, 1993. 281 p.
4. *Balat-Pichelin M., Eck J., Sans J.-L., Gle'nat H.* // J. Mater. Eng. Perf. 2021. V. 30. P. 8117.
5. *Burchell T.D.* // MRS Bulletin. 1997. V. 22. No. 4. P. 29.
6. *Liu D., Cherns D., Johns S. et al.* // Carbon. 2021. V. 173. P. 215.
7. *Bacon D.J., Rao A.S.* // J. Nucl. Mater. 1980. V. 91. P. 178.
8. *Puntakov N.A., Begrambekov L.B., Grunin A.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1396. Art. No. 012035.
9. *Беграмбеков Л.Б., Вержазов С.В., Захаров А.М., Тельковский В.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1994. Т. 58. № 4. С. 187.
10. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al.* // Vacuum. 2021. V. 188. Art. No. 110177.
11. *Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 857.; *Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 6. P. 707.
12. *Niwise K.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 52. P. 15785.
13. <https://ssrn.com/abstract=4165825>.
14. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1713. Art. No. 012005.
15. *Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Метель А.С. и др.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 11. С. 3; *Andrianova N.N., Borisov A.M., Metel A.S. et al.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. No. 6. P. 1181.
16. *Mashkova E.S., Molchanov V.A.* Medium-energy ion reflection from solids. Amsterdam, 1985. 444 p.
17. *Was G.S., Jiao Z., Getto E. et al.* // Scripta Mater. 2014. V. 88. P. 33.
18. *Вас Г.С.* Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. М.: Техносфера, 2014. 992 с.

19. *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. No. 20. Art. No. 14095.
20. *Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. No. 11. P. 1276.
21. *Hbiriq Y., Ammar M.R., Fantini C. et al.* // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. No. 13. Art. No. 134305
22. *Niwase K.* // Int. J. Spectrosc. 2012. V. 2012. Art. No. 197609.
23. *Андреанова Н.Н., Аникин В.А., Борисов А.М. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 140; *Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 2. P. 122.
24. *Гусева М.И., Мартыненко Ю.В.* // УФН. 1981. Т. 135. № 11. С. 671; *Guseva M.I., Martynenko Yu.V.* // Phys. Usp. 1981. V. 24. No. 11. P. 996.

Effects of the microstructure of carbon materials under ion-beam surface modification

N. N. Andrianova^{1, 2}, A. M. Borisov^{1, 2, 3}, E. A. Vorobyeva¹, M. A. Ovchinnikov^{1, *}, V. V. Sleptsov², R. A. Tsyrov²

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

²*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*

³*Moscow State Technological University "STANKIN", Moscow, 127055 Russia*

**e-mail: ov.mikhail@gmail.com*

The effect of high-fluence ($>10^{18} \text{ cm}^{-2}$) irradiation by helium and argon ions with energy of 30 keV on the structure and morphology of the surface of carbon materials with significantly different microstructure: highly oriented pyrolytic graphite, glassy carbon, carbon fibres from PAN and viscose has been studied experimentally.

УДК 533.59:621.455:537.534

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ИОННЫЙ ДВИГАТЕЛЬ С МАГНИТНЫМ ЭКРАНИРОВАНИЕМ СТЕНОК РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЫ

© 2024 г. В. К. Абгарян¹, Д. С. Демченко¹, А. В. Мельников^{1, *}, О. Д. Пейсахович¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)”,
Научно-исследовательский институт прикладной механики и электродинамики, Москва, Россия

*E-mail: melnikov.andrey.sp@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Представлены результаты расчетного исследования по оптимизации формы основных элементов высокочастотного ионного двигателя (ВЧИД) – разрядной камеры и электродов ионно-оптической системы. Рассмотрена возможность повышения интегральных характеристик двигателей и ионных источников данного типа за счет использования дополнительного постоянного магнитного поля в области ВЧ разряда. Проведенная серия расчетов позволила определить оптимальную геометрию разрядной камеры и электродов ионно-оптической системы ВЧИД, а также конфигурацию дополнительного магнитного поля, при которых достигались наилучшие значения интегральных характеристик.

DOI: 10.31857/S0367676524040091, EDN: QIFXQP

ВВЕДЕНИЕ

Электроракетные двигательные установки широко используются для коррекции положения современных космических аппаратов (КА) и поддержания их рабочих орбит. Характерный для подобных двигателей низкий расход рабочего тела в совокупности с достаточно высоким удельным импульсом тяги позволяют обеспечить длительный срок активного существования КА (до 15 лет для некоторых современных КА [1]). Наибольший удельный импульс на сегодняшний день обеспечивают ионные двигатели, в которых ускорение ионов рабочего тела производится с помощью электростатического поля, возникающего за счет прикладываемой разности потенциалов между перфорированными сеточными электродами ионно-оптической системы (ИОС) [2, 3]. Одним из типов ионных двигателей, разрабатываемых в мире и в России, является высокочастотный ионный двигатель (ВЧИД) [4–6]. Отличительной особенностью двигателей этого типа является организация процесса ионизации атомов рабочего тела (РТ) в индуктивном высокочастотном разряде.

Постоянное повышение требований к космической технике требует в том числе и повышения эффективности современных двигательных систем. Это обуславливает актуальность проведения исследований, направленных на улучшение

характеристик существующих моделей электроракетных двигателей с точки зрения надежности и эффективности работы.

В предлагаемой работе с помощью методов расчетного моделирования рассматривается возможность повышения тяговых характеристик ВЧИД с диаметром пучка 80 мм. Использовалась разработанная ранее инженерная физико-математическая модель ВЧ разряда плазмы в ионных источниках и двигателях схемы ВЧИД, позволяющая определить двумерные распределения локальных параметров плазмы – электронной температуры и концентрации заряженных частиц – в разрядной камере (РК), а также некоторые интегральные характеристики двигателя (цену ионизации, коэффициент использования РТ (КиРТ) и величину извлекаемого ионного тока) [7].

В ряде экспериментальных исследований [8, 9] было показано, что геометрические параметры РК заметно влияют на эффективность работы ВЧИД. Это связано с тем, что на внутренней площади поверхности РК во время работы происходит рекомбинация выпадающих на нее заряженных частиц, что является одним из определяющих каналов потерь вкладываемой в плазму индуктивного разряда ВЧ мощности [10]. Поэтому совершенно естественно уменьшать по мере возможности площадь поверхности РК путем снижения ее кривизны. В то же время для эффективной ионизации РТ

требуется обеспечить необходимый внутренний объем РК [11]. То есть задача сводится к оптимизации геометрических параметров этого элемента конструкции двигателя.

Еще одним перспективным и экспериментально подтвержденным методом повышения энергоэффективности ВЧИД является использование дополнительного постоянного магнитного поля в области ВЧ разряда с целью снижения потока заряженных частиц на стенки и сокращения таким образом потерь вкладываемой ВЧ мощности [12, 13]. Такой прием используется, например, в ТОКАМАКах [14].

Основными целями данной работы являлись: определение оптимальной формы объема плазменного разряда, ограниченного разрядной камерой и электродами ИОС, а также оценка возможного повышения интегральных характеристик за счет использования дополнительного постоянного магнитного поля различной конфигурации. Расчеты проводились в программном комплексе COMSOL Multiphysics [15].

Исходная модель двигателя включала в себя типовые для данного типоразмера полусферическую РК и плоские электроды ИОС. Упрощенные элементы конструкции исходной конфигурации высокочастотного ионного двигателя в расчетной области показаны на рис. 1.

ОПТИМИЗАЦИЯ ФОРМЫ РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЫ И ЭЛЕКТРОДОВ ИОННО-ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Поиск оптимальной геометрии производился за счет варьирования высоты РК и глубины прогиба электродов ИОС. Для более наглядного сравнительного анализа использовались безразмерные величины высоты РК $h_{РК}$ и прогиба электродов ИОС h_{Ξ} :

$$h_{РК} = \frac{H_{РК}}{R_0}; \quad (1)$$

$$h_{\Xi} = \frac{H_{\Xi}}{R_0}, \quad (2)$$

где $H_{РК}$ — высота рассматриваемой РК, H_{Ξ} — глубина прогиба электродов ИОС в центре, R_0 — внутренний радиус РК в выходном сечении.

При проведении расчетов предполагалось, что извлекаемый из РК ВЧИД ионный пучок истекает по нормали к поверхности электродов ИОС. Также, необходимо отметить, что в реальном двигателе на величину тяги в общем случае заметное влияние оказывает конфигурация узла ИОС (толщина электродов, расстояние между ними, геометрические параметры отверстий, величина потенциалов

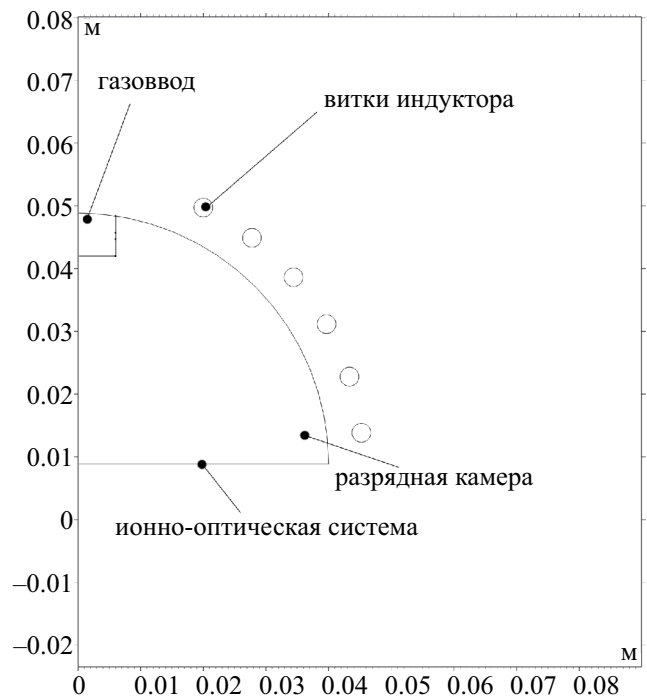


Рис. 1. Упрощенная схема конструкции исходной конфигурации высокочастотного ионного двигателя

на электродах и т.д.). Однако при идеальной (правильной) юстировке ионно-оптической системы тяговые характеристики будут определяться только величиной плотности ионного тока, направленного в сторону эмиссионного электрода из объема плазмы внутри РК. Такое допущение при исследовании возможности повышения эффективности ВЧИД за счет оптимизации процесса генерации плазмы позволяет исключить из рассмотрения достаточно сложный вопрос фокусировки и ускорения извлекаемых из плазмы ионов.

Сравнительный анализ различных конфигураций ВЧИД производился по основным для данных типов электроракетных двигателей интегральным характеристикам — коэффициенту использования РТ, цене ионизации и по величине тяги. Данные характеристики рассчитывались по известным соотношениям и определялись в наибольшей степени распределениями концентрации ионов n_i в объеме разрядной камеры, которые рассчитывались по вышеупомянутой инженерной модели для каждой конфигурации ВЧИД.

При тех параметрах плазмы, которые реализуются в РК ВЧИД плотность ионного тока j_i в сторону ИОС будет определяться амбиполярной диффузией следующим образом:

$$j_i = e \cdot n_i \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{M_i}}, \quad (3)$$

Таблица 1. Исходные данные для расчетов

Параметр	Значение
Диаметр ионного пучка, см	8
Рабочее тело	ксенон
Расход рабочего тела, мг/с	0.3
Вкладываемая в разряд ВЧ мощность, Вт	75
Частота тока в индукторе, МГц	2
Прозрачность эмиссионного электрода ИОС	0.5
Прозрачность ускоряющего электрода ИОС	0.4

$$\beta = \frac{I_i \cdot M_i}{e \cdot \dot{m}}, \tag{4}$$

где I_i — ток извлекаемого ионного пучка, $\dot{m}$ — массовый расход РТ. Цена ионизации C_i определяется следующим выражением:

$$C_i = \frac{N_{ВЧ}}{I_i}, \tag{5}$$

где $N_{ВЧ}$ — вкладываемая в разряд ВЧ мощность.
Для определения уровня повышения тяговых характеристик и упрощения сравнительного анализа использовалась величина “эффективной тяги” T , которая определялась интегрированием по поверхности электродов ИОС значения плотности извлекаемого ионного тока:

$$T \sim \iint S_{ИОС}(\vec{j}_i, \vec{n}_z) d\sigma, \tag{6}$$

где плотность тока j_i определяется из (3), $\vec{n}_z$ — единичный вектор, параллельный оси двигателя.

Исходные данные для расчетов представлены в табл. 1.

На первом этапе производился поиск оптимальной формы РК. При этом рассматривался диапазон значений $h_{РК}$ от 0.5 до 1. Зависимости коэффициента использования РТ, цены ионизации и прироста “эффективной тяги” ΔT относительно исходной конфигурации от $h_{РК}$ представлены на рис. 2. Согласно результатам расчета, уменьшение высоты РК до определенной величины позволяет приблизительно на 4% повысить коэффициент использования РТ и примерно на ту же величину снизить цену ионизации (затраты ВЧ мощности на создание извлекаемого ионного тока пучка). При оптимальном значении $h_{РК} = 0.65$ прирост тяги ΔT составил более 4%.

На втором этапе оптимизации с использованием найденного наилучшего значения $h_{РК}$ уже менялась величина прогиба электродов ИОС $h_э$. При этом значение $h_э$ рассматривалось в диапазоне от 0.025 до 0.15. Выбор для поиска оптимальной формы только диапазона значений $h_э$, соответствующего прогибу электродов наружу, был связан с тем, что по предварительным расчетам конфигурация с вогнутыми внутрь РК электродами приводит только к снижению эффективной тяги двигателя. Это объясняется тем, что вогнутые электроды способствуют уменьшению объема плазменного образования, который необходим для обеспечения эффективной ионизации атомов рабочего тела в ВЧ разряде. На рис. 3 представлены зависимости β , C_i и прироста “эффективной тяги” ΔT от $h_э$. Расчеты показали, что оптимальное значение $h_э$ составляет 0.125. При этом, в совокупности с оптимальной формой РК ($h_{РК} = 0.65$) коэффициент

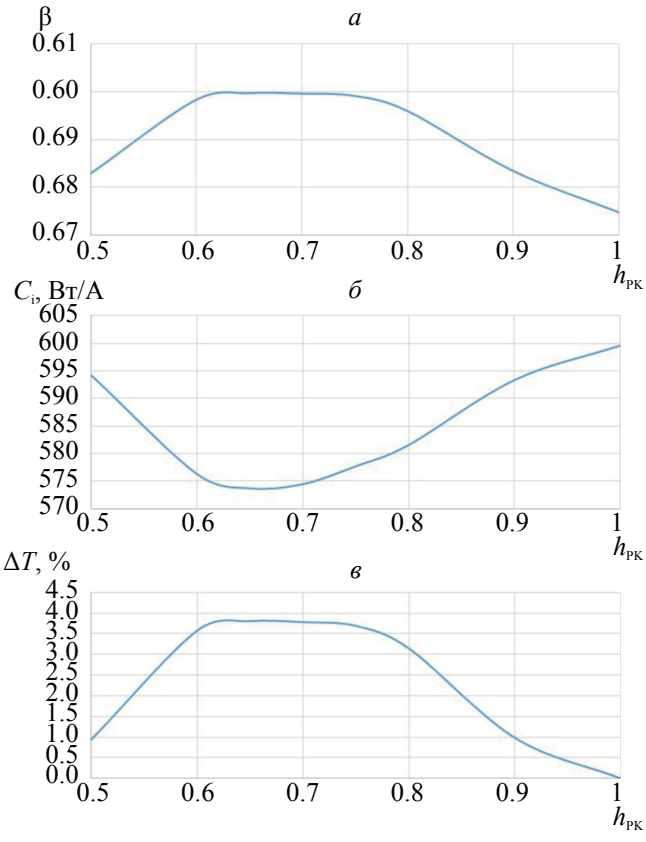


Рис. 2. Зависимости коэффициента использования рабочего тела (а), цены ионизации (б) и прироста «эффективной тяги» (в) от относительной высоты разрядной камеры

где e — элементарный заряд, n_i — концентрация ионов, k — постоянная Больцмана, T_e — температура электронов, M_i — масса иона РТ.

Коэффициент использования РТ β в расчетах оценивался с помощью следующего соотношения [16]:

использования РТ и цена ионизации улучшились на более чем 7%, а прирост тяги ΔT составил 5.2%. Стоит отметить, что дальнейшее увеличение прогиба электродов ИОС за счет увеличения площади поверхности, с которой извлекается ионный ток, естественно приводит к дальнейшему росту извлекаемого тока. Однако, учитывая, что в данной работе рассматривается случай, когда ионный ток извлекается по нормали к поверхности электродов, увеличение прогиба приведет к снижению тягового усилия вдоль оси двигателя за счет расходимости ионного пучка (см. рис. 3в).

Причинами ожидаемого повышения интегральных характеристик ВЧИД являются: снижение площади внутренней поверхности РК, на которой происходит интенсивная рекомбинация заряженных частиц, увеличение площади электродов ИОС, через которую извлекается ионный ток, а также перераспределение локальных параметров плазмы. Для наглядного сравнения на рис. 4 представлены распределения концентрации заряженных частиц (ионов и электронов) для исходной и для оптимизированной геометрии РК и электродов ИОС.

Согласно проведенной серии расчетов оптимальная высота РК для рассматриваемого типоразмера ВЧИД с диаметром ионного пучка 80 мм составляет 26 мм, а глубина прогиба электродов ИОС наружу – 5 мм.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Магнитное поле в плазме влияет на диффузию заряженных частиц, изменяя коэффициент диффузии примерно обратно пропорционально величине индукции магнитного поля B , что принято в различных моделях плазменного разряда. В этом, собственно, и состоит принцип магнитного экранирования стенок от плазмы. С другой стороны, чрезмерное увеличение величины индукции поля приводит к “замагничиванию” электронов, что затрудняет их перемещение в объеме плазмы. Учитывая, что ионизация атомов рабочего газа производится именно электронным ударом, необходимо обеспечить возможность перемещения электронов по объему разрядной камеры, иначе разряд плазмы гаснет. В использованной инженерной модели одним из параметров при расчете распределений концентраций заряженных частиц является коэффициент диффузии, зависящий от величины магнитного поля.

Дополнительное постоянное магнитное поле вводилось в разряд плазмы с помощью катушки индуктивности, располагаемой на оси двигателя на некотором удалении от вершины разрядной камеры с тем, чтобы максимально уменьшить

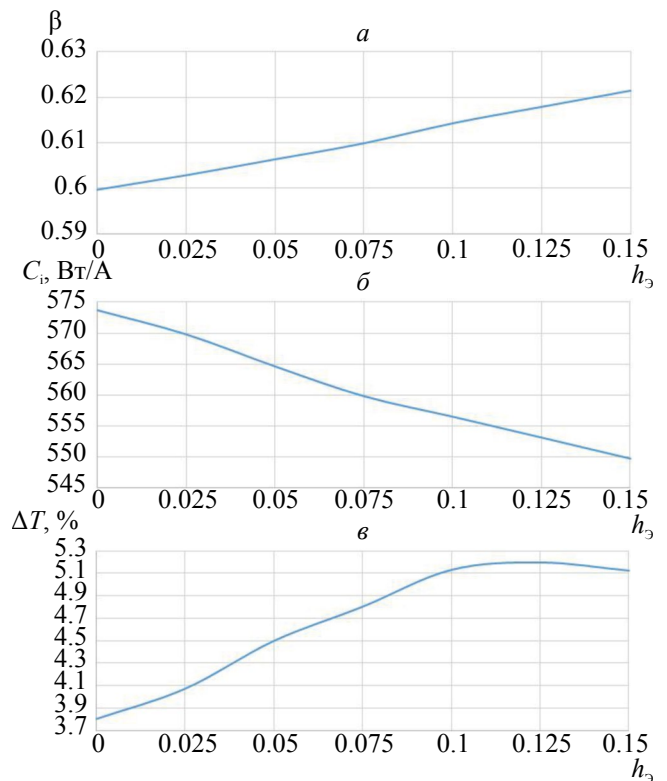


Рис. 3. Зависимости коэффициента использования рабочего тела (а), цены ионизации (б) и прироста «эффективной тяги» (в) от относительного прогиба электродов

индукционные токи Фуко, генерируемые ВЧ индуктором в катушке, приводящие к нежелательным потерям ВЧ мощности. Число витков в катушке равнялось 200. Значения индукции B в объеме разрядной камеры находились в диапазоне сотых долей Тесла, что на порядок выше, чем амплитуда высокочастотных колебаний магнитного поля, генерируемого ВЧ индуктором.

При оценке влияния дополнительного постоянного магнитного поля на интегральные характеристики ВЧИД было рассмотрено три топологии магнитного поля, различающиеся радиальным распределением индукции. При этом во всех трех случаях максимум индукции дополнительного постоянного магнитного поля находился в центре РК. В каждой конфигурации дополнительная обмотка располагалась на расстоянии 5 мм от РК, имела внутренний диаметр 10 мм и толщину 5 мм. При этом в зависимости от конфигурации менялся только внешний диаметр обмотки: у конфигурации № 1 он составлял 30 мм, у конфигурации № 2 – 50 мм, а у конфигурации № 3 – 70 мм. Для примера, на рис. 5 представлено распределение дополнительного постоянного магнитного поля по объему РК, которое обеспечивалось обмоткой первой конфигурации.

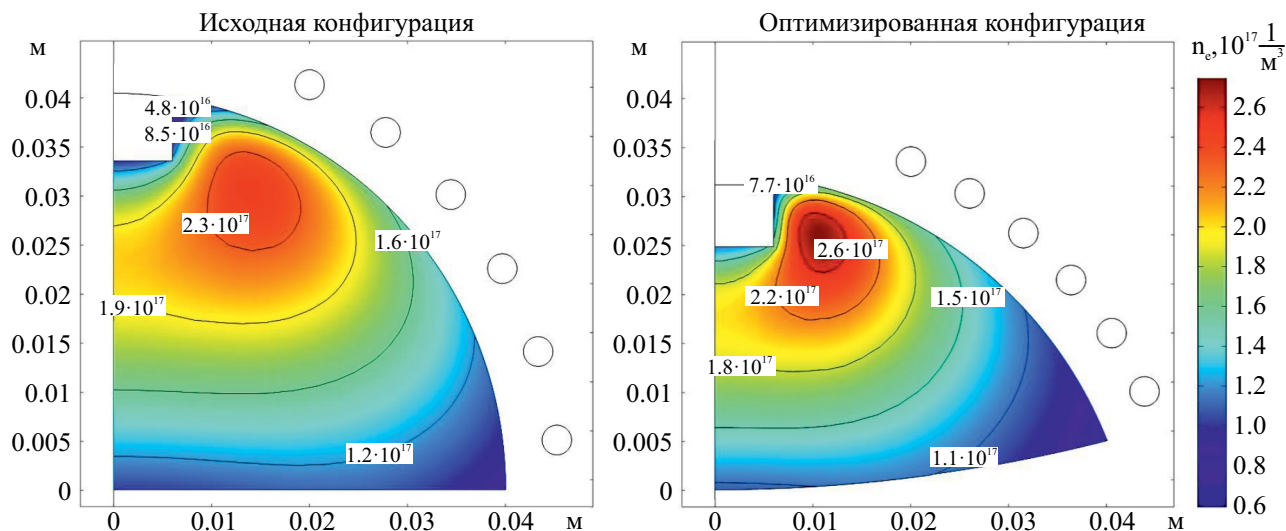


Рис. 4. Двумерные распределения концентрации заряженных частиц

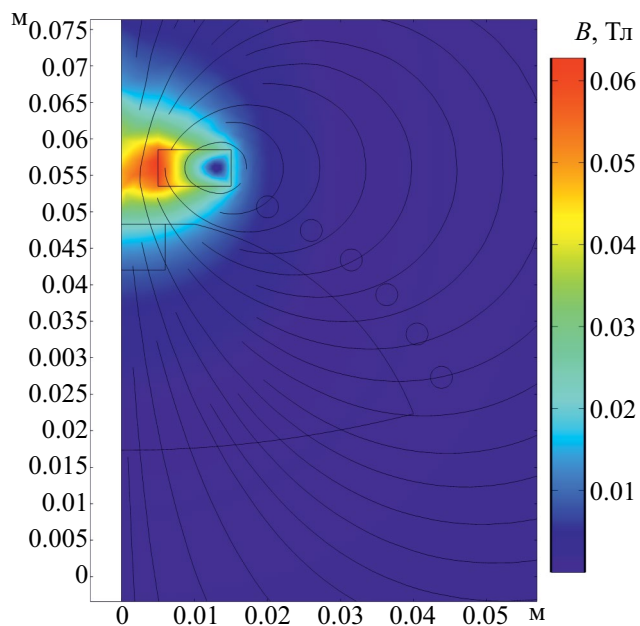


Рис. 5. Распределение индукции дополнительного постоянного магнитного поля с обмоткой первой конфигурации (ток в обмотке 5.5 А)

Изменение ширины обмотки приводило к изменению радиального градиента индукции магнитного поля в области РК.

Полученные при оценке зависимости ΔT от средней индукции дополнительного постоянного магнитного поля в объеме РК B_{cp} для каждого рассмотренного случая представлены на рис. 6. Согласно результатам расчетов, снижение радиального градиента индукции дополнительного магнитного поля приводит к повышению возможного

улучшения тяговых характеристик. С использованием третьей конфигурации обмотки постоянного тока ожидаемый прирост тяги уже составляет почти 12%. Наличие участков немонотонного повышения характеристик при увеличении индукции магнитного поля связано с перераспределением локальных параметров плазмы (концентрации и температуры электронов) по объему РК.

При использовании 3 конфигурации обмотки оптимальная средняя индукция дополнительного постоянного магнитного поля в объеме РК почти в 4.5 раза больше, чем в конфигурации № 1. Это позволяет более эффективно удерживать электроны в плазме, снижая таким образом потоки заряженных частиц, уходящих на стенки РК, а, следовательно, уменьшить потери в ВЧ разряде.

Для наглядного сравнения на рис. 7 представлены двумерные распределения концентрации заряженных частиц в РК при отсутствии и при наличии дополнительного постоянного магнитного поля с оптимальной конфигурацией в области ВЧ разряда. Как видно из рисунка при наличии дополнительного постоянного магнитного поля в случае использования конфигурации обмотки № 3 концентрация плазмы возрастает приблизительно в 3 раза, что и является причиной повышения интегральных характеристик ВЧИД.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования были определены оптимальные формы разрядной камеры и электродов ионно-оптической системы для высокочастотного ионного двигателя с диаметром ионного пучка 80 мм. Согласно расчетам, для данного двигателя оптимальными являются

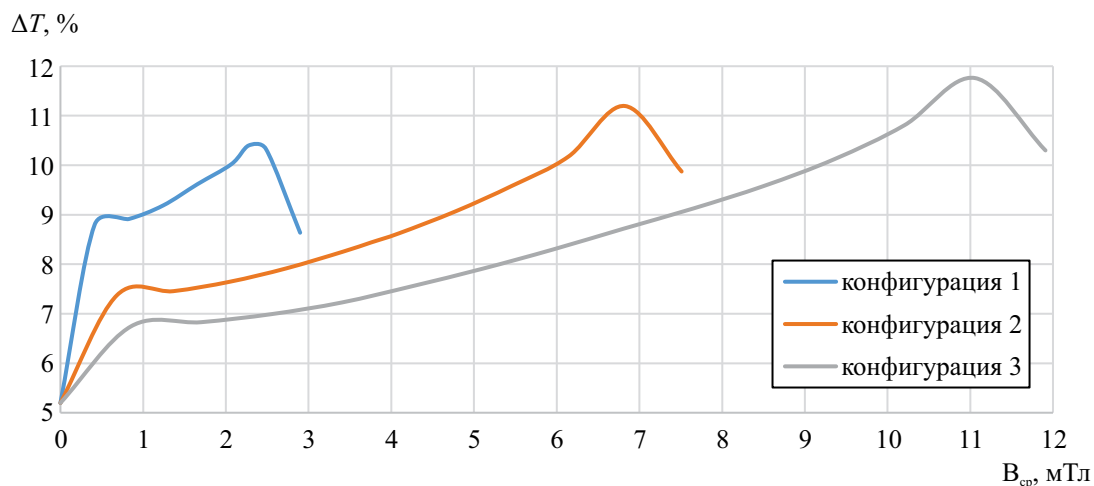


Рис. 6. Зависимость прироста «эффективной тяги» от средней индукции дополнительного постоянного магнитного поля

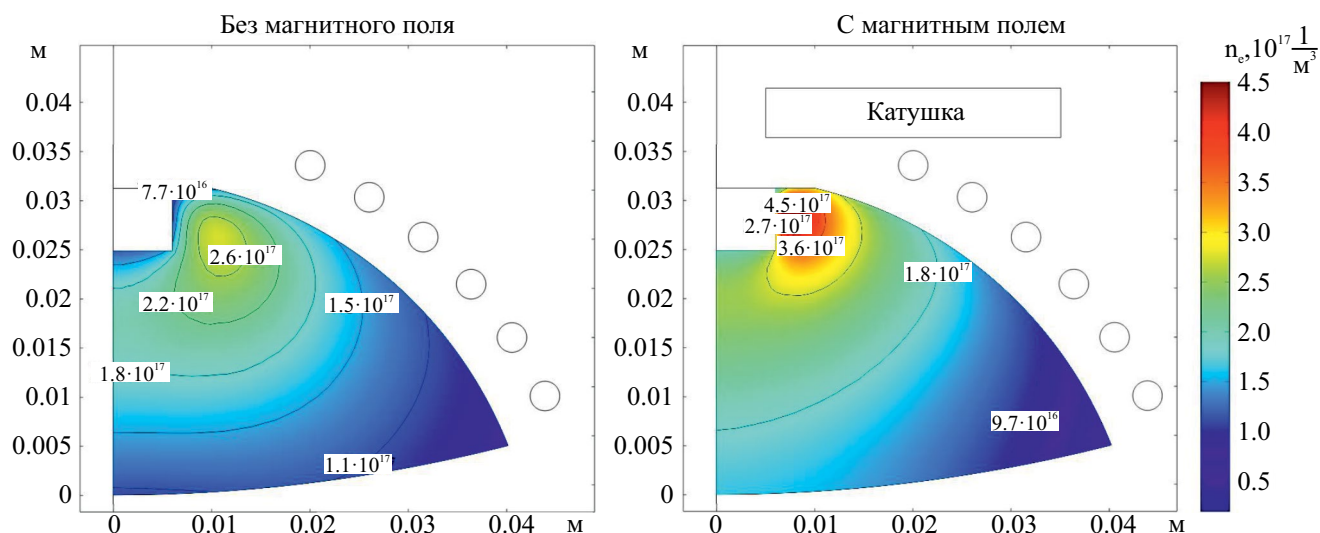


Рис. 7. Двумерные распределения концентрации заряженных частиц

относительная высота разрядной камеры, равная 0.65 по отношению к радиусу камеры, и относительный прогиб электродов ионно-оптической системы, равный 0.125 также по отношению к радиусу камеры, при использовании выпуклых электродов. Ожидаемый прирост тяги при такой конфигурации составляет 5.2%.

Исследование влияния дополнительного постоянного магнитного поля в области ВЧ разряда на интегральные характеристики ВЧИД показало, из трех рассмотренных конфигураций поля наибольший прирост тяги на 7% достигается при использовании конфигурации поля с наименьшим радиальным градиентом индукции в РК вблизи стенок разрядной камеры.

Рассчитанные зависимости тяги, ионного тока, коэффициента использования рабочего тела, цены ионного тока и других параметров позволили определить оптимальные геометрические параметры РК и электродов ИОС, а также выбрать наилучшую конфигурацию дополнительного постоянного магнитного поля в области ВЧ разряда. Использование предложенных методов повышения эффективности работы высокочастотного ионного двигателя с диаметром ионного пучка данного типа размера может в общей сложности на 12% повысить тягу двигателя по сравнению с традиционной конфигурацией двигателя с полусферической РК и плоскими электродами ИОС. Примерно на ту же величину увеличивается коэффициент

использования рабочего тела и снижается цена ионного тока.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. http://archive.satcomrus.ru/2022/presentations/5_%20%D0%A3%D1%80%D0%BB%D0%B8%D1%87%D0%B8%D1%87_27102022.pdf.
2. *Важенин Н.А., Обухов В.А., Плохих А.П., Попов Г.А.* Электрические ракетные двигатели космических аппаратов и их влияние на радиосистемы космической связи. М.: Физматлит, 2013. 432 с.
3. *Горшков О.А., Муравлев В.А., Шагайда А.А.* Холловские и ионные плазменные двигатели для космических аппаратов. М.: Машиностроение, 2008. 278 с.
4. *Антропов Н.Н., Ахметжанов Р.В., Богатый А.В. и др.* // Изв. РАН. Энергетика. 2016. № 2. С. 4.
5. *Abgaryan V.K., Kruglov K.I., Mogulkin A.I. et al.* // J. Surface Inv. 2017. V. 11. No. 6. P. 1239.
6. *Abgaryan V.K., Riaby V.A., Yamashev G.G.* // J. Surface Inv. 2017. V. 11. No. 5. P. 1008.
7. *Kanev S., Melnikov A., Nazarenko I., Khartov S.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 868. Art. No. 012010.
8. *Leiter H.J., Loeb H.W., Schartner K.H.* // Proc. 3rd Int. Conf. Spacecraft Propulsion (Cannes, 2000). P. 423.
9. *Walther R., Geisel J., Pinks W. et al.* // Proc. 11th Elect. Propulsion Conf. (New Orleans, 1975). Art. No. AIAA-75-367.
10. *Tsay M.M.T.* Two-dimensional numerical modeling of radio-frequency ion engine discharge. PhD thesis. Massachusetts Institute of Technology, 2010.
11. *Абгарян В.К., Мельников А.В., Купреева А.Ю., Пейсахович О.Д.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 5. С. 103.
12. *Melnikov A.V., Khartov S.A.* // Thermal Eng. 2018. V. 65. No. 13. P. 980.
13. *Кожевников В.В., Мельников А.В., Назаренко И.П., Хартов С.А.* // Изв. РАН. Энергетика. 2019. № 3. С. 40.
14. *Арцимович Л.А.* Управляемые термоядерные реакции. М.: Физматлит, 1961. 467 с.
15. <https://www.comsol.com>.
16. *Григорьян В.Г., Демидов А.С., Хартов С.А.* Расчет и конструкция электроракетных двигателей: Уч. пособие. М.: Изд-во МАИ-ПРИНТ, 2011. 88 с.

Radio-frequency ion thruster with magnetic shielding of the discharge chamber walls

V. K. Abgaryan, D. S. Demchenko, A. V. Melnikov*, O. D. Peisakhovich

Moscow Aviation Institute (National Research University), Research Institute of Applied Mechanics and Electrodynamics, Moscow, 125080 Russia

**e-mail: melnikov.andrey.sp@yandex.ru*

We presented the results of a computational study on optimizing the shape of the main elements of a radio-frequency ion thruster – the discharge chamber and the ion-extraction system grids. The possibility of improving the integral characteristics of thrusters and ion sources due to the use of an additional magnetostatic field in the RF discharge region was considered. The performed series of calculations made it possible to determine the optimal geometry of the discharge chamber and of the RIT ion-extraction system grids, as well as the configuration of the additional magnetic field, at which the best values of the integral characteristics were achieved.

УДК 53.06:53.083

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ И ИОННОЛУЧЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОКРЫТИЙ НА ЭЛЕКТРОДЫ КАРДИОСТИМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. О. И. Обрезков¹, В. А. Базылев¹, Ю. В. Мартыненко^{1, 2}, М. Ю. Нагель^{1, *}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение “Национальный исследовательский центр Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: mifst04nmy@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Изучены электрохимические характеристики катодов кардиостимуляторов с покрытиями TiN, Pt и Ir, а также катоды с покрытием TiN имплантированным ионами Pt и Ir. Наилучшие результаты были получены для катодов с покрытиями Pt и Ir. Установлено, что при помощи ионной имплантации можно улучшить характеристики покрытия из TiN и приблизить их к характеристикам покрытий из Pt и Ir.

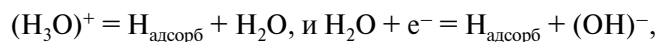
DOI: 10.31857/S0367676524040101, EDN: QIDPCY

ВВЕДЕНИЕ

Имплантируемые электрокардиостимуляторы (ЭКС) являются развивающимся методом лечения аритмии сокращений миокарда [1,2]. На рис. 1 показано расположение ЭКС и вид вживляемого электрода. Для стимуляции сердечных сокращения на вживляемый в миокард катод подаются отрицательные импульсы напряжения, см. рис. 2 и табл. 1.

Основной задачей электродов кардиостимулятора является передача импульса тока в ткань миокарда с наименьшими потерями. Кровь и межклеточная жидкость являются электролитом, поскольку содержат ионы Na^+ и Cl^- . При подаче на электрод потенциала у его поверхности скапливаются ионы противоположного знака, которые образуют двойной электрический слой (ДЭС) с электрической емкостью C (рис. 3) [3].

Поскольку в процессе воздействия импульса напряжения изменяется распределение заряда у поверхности электрода, то емкость меняется со временем в процессе импульса как $C(t)$. Ближний к катоду слой положительных зарядов толщиной 0.3–0.4 нм называется слоем Гельмгольца, за ним следует менее плотный диффузный слой зарядов. Кроме того на поверхности электрода происходят электрохимические реакции. У катода:



в результате которых через ДЭС течет ток Фарадея, и имеется омическое сопротивление Фарадея $R_{\text{ф}}$, которое тоже зависит от напряжения в ДЭС и, следовательно, от времени. Эквивалентная схема перехода заряда через ДЭС показана на рис. 4 [4].

Для управления режимом стимуляции используется режим “автозахвата”, при котором электроды кардиостимулятора регистрируют электрическую активность сердца. Для этого требуется быстрая деполяризация электродов после окончания подаваемого импульса.

Было обнаружено существенное влияние свойств поверхности имплантируемых в сердце электродов на передачу тока в миокард и на процесс поляризации. На электроды наносятся покрытия, что позволяет влиять на эффективность передачи стимулирующего электрического заряда в ткань, а также на чувствительность при детектировании электрических потенциалов ответных реакций человеческого организма на электрокардиостимуляцию. Покрытия должны удовлетворять следующим требованиям [2]:

- 1) быть биосовместимым и не вызывать воспалительных процессов за время эксплуатации ЭКС;
- 2) иметь высокую удельную электрическую емкость и малое сопротивление ДЭС,
- 2) стойким к электрохимической коррозии материала в крови;

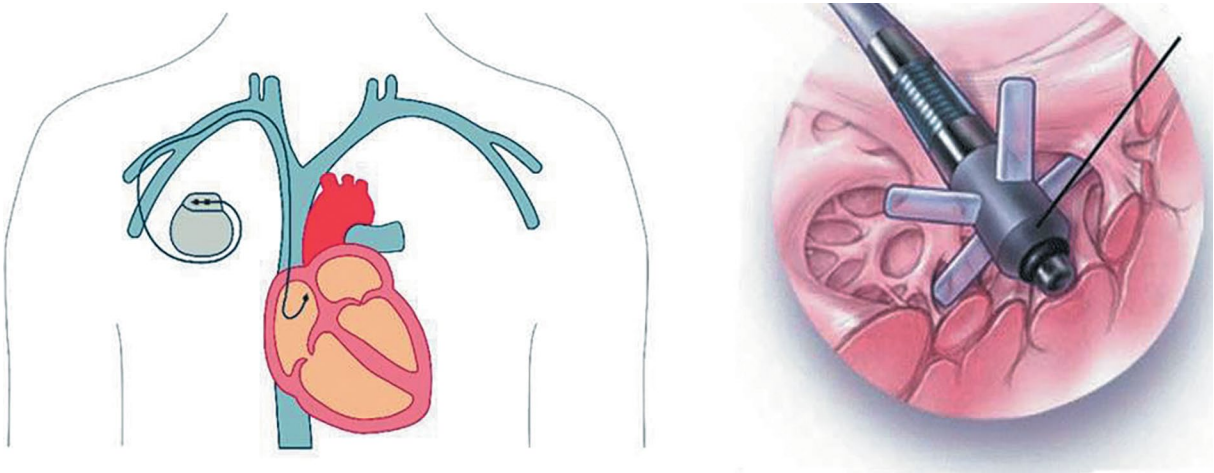


Рис. 1. Расположение ЭКС (слева) и вид вживляемого электрода (справа).

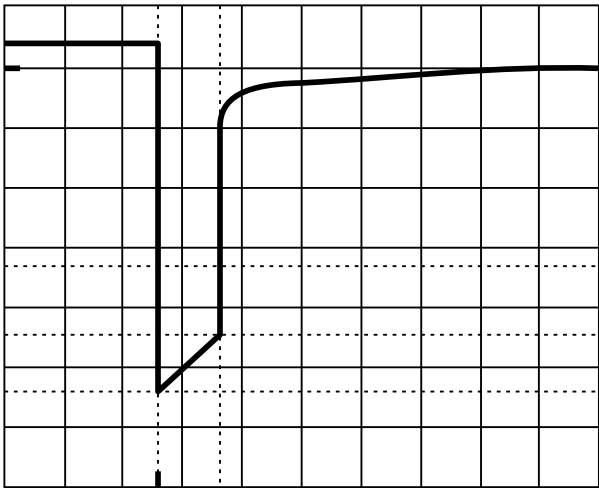


Рис. 2. Форма импульса кардиостимуляции.

Таблица 1. Основные характеристики импульсов электрокардиостимуляции.

Полярность импульса стимуляции	отрицательная
Частота повторений импульса	частота сокращений миокарда
Длительность импульса стимуляции, мкс	1000–300
Напряжение в импульсе, В	1.5–10
Ток в импульсе, мА	1–10
Проходящий в миокард заряд в импульсе, мкКл	0.5–5
Энергия импульса стимуляции, мкДж	2–10

- 3) прочным и иметь надежное сцепление с поверхностью основного материала электрода.
- 4) процесс нанесения покрытия должен быть технологичным при массовом производстве.

Наиболее используемыми покрытиями катодов являются TiN, Pt, Ir и их оксиды. Для увеличения удельной емкости покрытия должны иметь развитую поверхность. В настоящее время основные производители наносят на электроды ЭКС пористые или фрактальные покрытия, которые обеспечивают высокую емкость ДЭС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В НИЦ “Курчатовский институт” создана установка для нанесения покрытий на детали кардиальных электродов “Микромед” (см. рис. 5).

На этой установке можно выполнять осаждение покрытий с помощью магнетронного и импульсного дугового испарителя (ИДИ) и стационарного дугового испарителя, а также имплантировать в мишени ионы металлов. Характеристики установки “Микромед” даны в табл. 2.

Нам были исследованы катоды с покрытиями: TiN, Ir, Pt, а также катоды с покрытием TiN, легированные ионами Au⁺ и Pt⁺ + Ir⁺. Покрытия Ir наносили магнетронным методом толщиной 1.5 и 3 мкм. Покрытия Pt создавали импульсной дугой толщиной 1–1.5 мкм. Покрытия TiN толщиной ≈ 2–3 мкм создавали испарением титана стационарной дугой в присутствии реактивного газа азота.

Легирование покрытия TiN благородными металлами выполняли импульсным пучком ионов с энергией 20–60 кэВ от источника ионов MEVVA, с дозой 10¹⁷–3·10¹⁷ ион/см². Для создания развитой поверхности напыляемый образец поддерживали при низкой температуре, соответствующий зоне 1

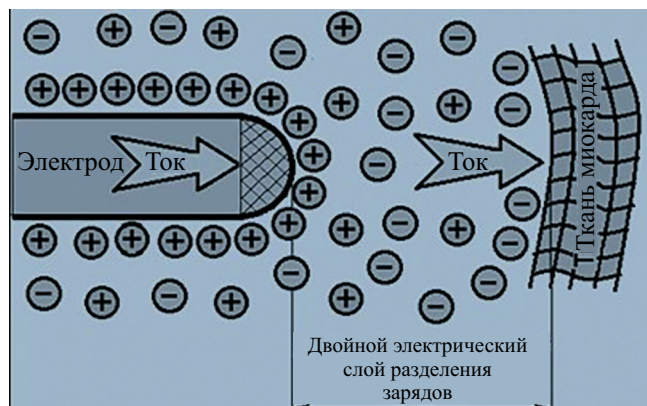


Рис. 3. Схема двойного электрического слоя.

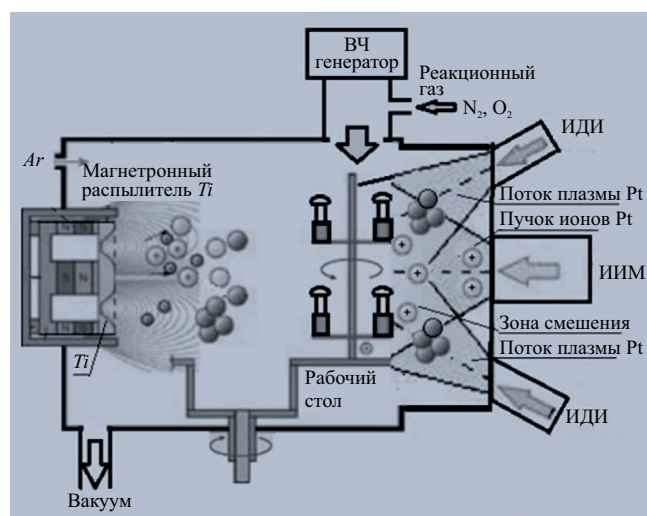


Рис. 5. Схема установки "Микромед".

Торнтон [5]. Пример такой поверхности приведен на рис. 6.

На модельных образцах дисках $d = 9$ мм с соответствующими покрытиями исследованы электрические характеристики при работе в физиологическом растворе. Схема эксперимента показана на рис. 7.

И использованием схемы, показанной на рис. 8, исследовали амплитудные и фазовые частотные характеристики (АФЧХ), которые достаточно просто позволяют получать параметры электродов в линейном приближении [6,7]. Кроме того исследовали отклики на прямоугольные импульсы напряжения, моделирующие работу кардиостимулятора. Этот метод дает более подробную информацию о материале катода, но требует больше времени для обработки результатов.

На рис. 8 показаны амплитудные и фазовые частотные характеристики электрода с платиновым

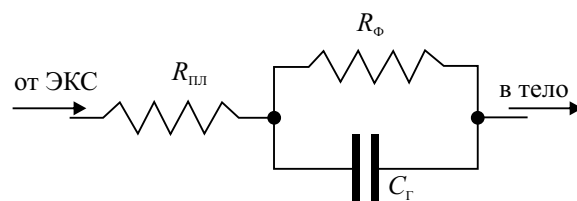


Рис. 4. Эквивалентная схема перехода заряда через ДЭС. $R_{пл}$ – сопротивление внешней цепи, $R_{\Phi}(t)$ – сопротивление Фарадея, $C_{Г}(t)$ – емкость Гельмгольца.

Таблица 2. Характеристики установки "Микромед".

1	Потребляемая энергия	20 кВт
2	Обслуживается 1-м оператором, управление	полуавтоматическое, автоматическое
3	Количество одновременно обрабатываемых деталей	до 1000
4	Наносимые покрытия Ti, TiN, Pt, Ir, Pt ₂ O ₃ , PtN толщина	0.05–20 мкм
5	Ионное легирование Pt, Ir в глубину	до 0.1 мкм

покрытием при подаче гармонического сигнала напряжения с амплитудой 0.5 В и разными отрицательными смещениями. Амплитуда и фаза зависят от частоты сигнала и величины отрицательного смещения накладываемого на гармоническое напряжение. Увеличение отрицательного смещения на электрод приводит к быстрому формированию ДЭС, увеличению его емкости, и соответственно, уменьшению импеданса и фазы, что наиболее выражено при малых частотах и видно из выражения для импеданса Z эквивалентной схемы ДЭС, приведенной на рис. 4.

$$Z = R_{пл} + R_{\Phi} / [1 + (i\omega R_{\Phi} C_{Г})], i = \sqrt{-1}. \quad (1)$$

Здесь ω – частота гармонического сигнала, R_{Φ} – сопротивление ДЭС (сопротивление Фарадея), $R_{пл}$ имитирует сопротивление тела человека между электродами кардиостимулятора.

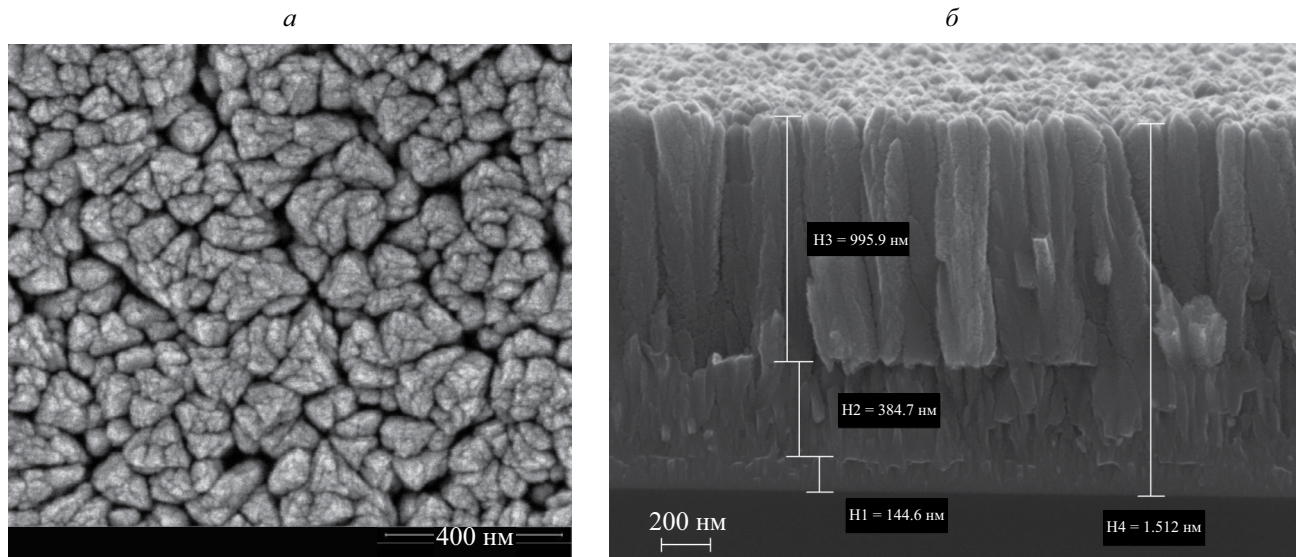


Рис. 6. Поверхность покрытия из нитрида титана, верхний слой которого осажден при температуре 180°C и давлении газа 1.24 Па. *a* – вид покрытия сверху, *б* – сбоку

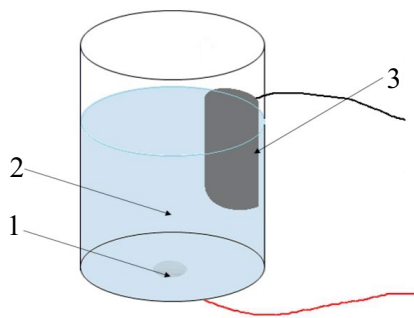


Рис. 7. Схема электрохимических измерений. 1 – образец (катод), 2 – физраствор (NaCl 0,9%), 3 – анод.

Частотная зависимость импеданса, емкости, эффективности передачи энергии, а также остаточной поляризации ДЭС (падение напряжения на ДЭС) определяли следующим методом. Подаваемое напряжение представлено в виде разложения в ряд по гармоникам, кратным периоду следования импульсов стимуляции f_0

$$V(t) = A_0 + \sum_n A_n \cos(2\pi n f_0 t). \quad (2)$$

Тогда ток в цепи представлен в виде

$$I(t) = A_0 Y_0 + \sum_n A_n |Y_n| \cos(2\pi n f_0 t + \varphi_n), \quad (3)$$

где $Y_n = 1/Z_n$ – адмиттанс (комплексная проводимость) на n -ой гармонике.

Падение напряжения на ДЭС $V_{\text{ДЭС}}(t) = V(t) - I(t)R_{\text{пл}}$

$$V_{\text{ДЭС}}(t) = A_n [\cos(2\pi n f_0 t) - |Y_n| R_{\text{пл}} \cos(2\pi n f_0 t + \varphi_n)]. \quad (4)$$

Эффективность передачи энергии в активную нагрузку

$$\eta_n = |Y_n| R_{\text{пл}}. \quad (5)$$

Емкость ДЭС на n -й гармонике напряжения равна переносимому гармоникой заряду, создаваемому реактивным током, отнесенному к падению напряжения на ДЭС

$$C_{\text{ДЭС}}(f_n) = |Y_n| V_n \sin \varphi_n / (2\pi n f_0 \cdot V_{\text{ДЭС}}). \quad (6)$$

Прямоугольные импульсы наилучшим образом моделируют импульсы кардиостимулятора [8]. Зависимость тока от времени для прямоугольных импульсов позволяет определить емкость ДЭС, сопротивление Фарадея R_f и поляризацию ДЭС в зависимости от времени. На рис. 9 показаны характерные зависимости подаваемого на электрод напряжения и тока в цепи от времени.

Методика определения характеристик электрода на основе прямоугольных импульсов напряжения с учетом нелинейных эффектов следующая. Емкость ДЭС равна:

$$C(t) = \int I(t) dt / (U_{\text{ген}} - I_t(t) \cdot R_{\text{пл}}), \quad (7)$$

где $I(t) = I_t - I_f$, I_t – полный ток в цепи, $\int I(t) dt$ – заряд ДЭС, $U_{\text{ген}}$ – напряжение на генераторе, I_f – ток Фарадея определяемый далее.

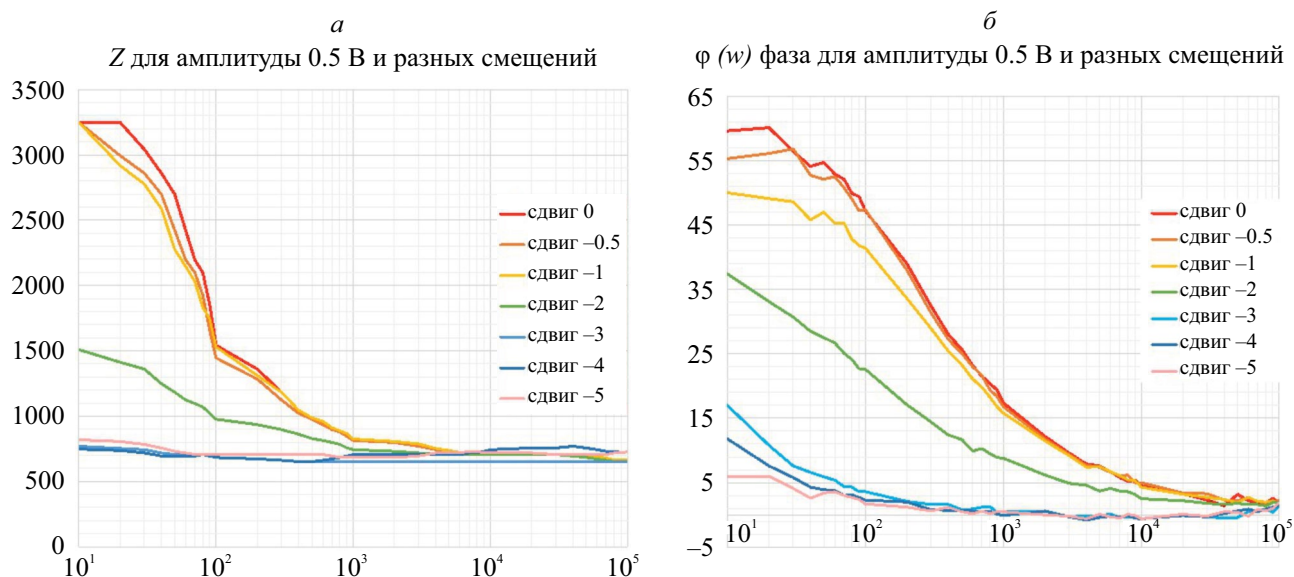


Рис. 8. Амплитудные (а) и фазовые (б) частотные характеристики электрода с платиновым покрытием.

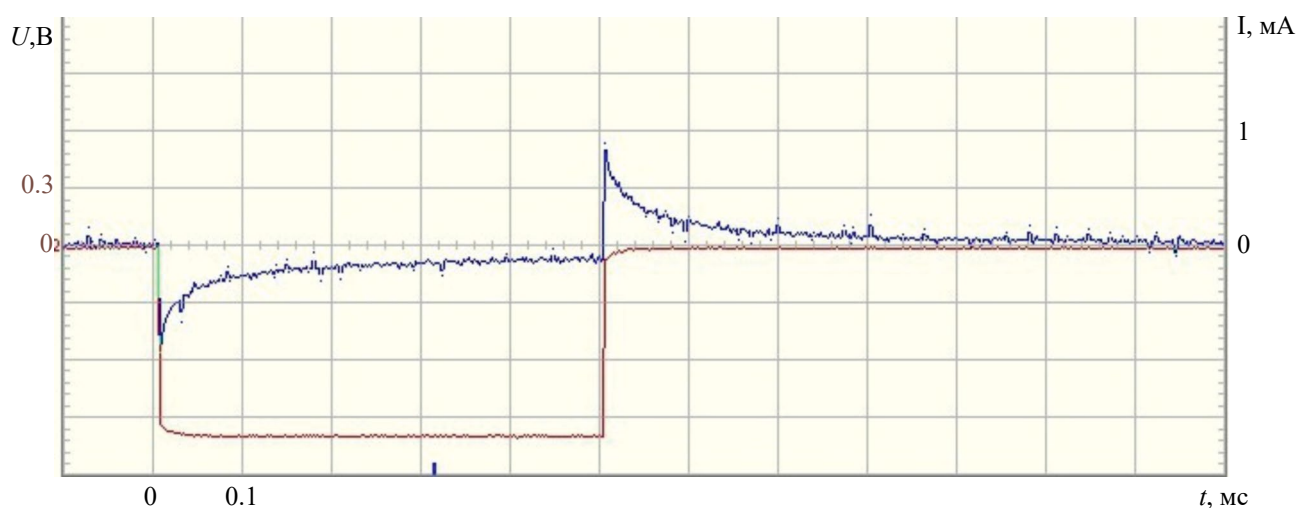


Рис. 9. Напряжение, подаваемое на электрод (нижняя кривая) и ток в цепи (верхняя) в зависимости от времени (клетка по горизонтали – 0.1 мс, по вертикали для напряжения 0.3 В, для тока 0.5 мА).

Для определения тока Фарадея используется формула Тафеля [9]

$$I_f = A \cdot \exp(U_H/B), \quad (8)$$

где U_H – напряжение в слое Гельмгольца, $B=b/2.3$, $A=a \cdot S$, S – площадь катода, a , b – тафелевские константы. Для учета стадий подвода (т.е. диффузионного импеданса) и отвода реагирующего вещества в качестве поправки вводится коэффициент $k(t_p)$.

$$I_f = A \cdot k(t_p) \cdot \exp(U_H/B), \quad (9)$$

Зависимость $k(t_p)$ (t_p – длительность импульса) можно также интерпретировать, как уменьшение площади S_F , которая участвует в протекании тока Фарадея.

Определение величин A , B , $k(t_p)$ возможно из экспериментов для серии импульсов разной длительности с помощью вычисления заряда $\delta Q = \int I_f dt$, протекшего через катод в результате тока Фарадея в процессе заряда-разрядки. Зависимость k , так же как коэффициентов A и B от состава поверхности показывает влияние материала покрытия на формирование тока Фарадея и на импеданс ДЭС у катода.

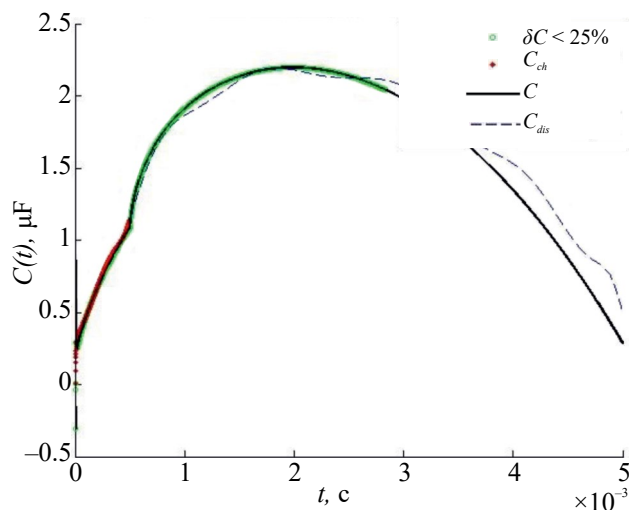


Рис. 10. Зависимость емкости ДЭС от времени для импульса напряжением 1В и длительностью 0.5 мс. Толстая темная кривая соответствует процессу зарядки ДЭС, пунктирная кривая – процессу разрядки, аппроксимация зависимости $I(t)$ полиномами. Тонкая сплошная кривая: аппроксимация $I(t)$ экспоненциальными зависимостями. Толстая светлая кривая: ошибка определения C меньше 25%, независимо от величины сопротивления Фарадея.

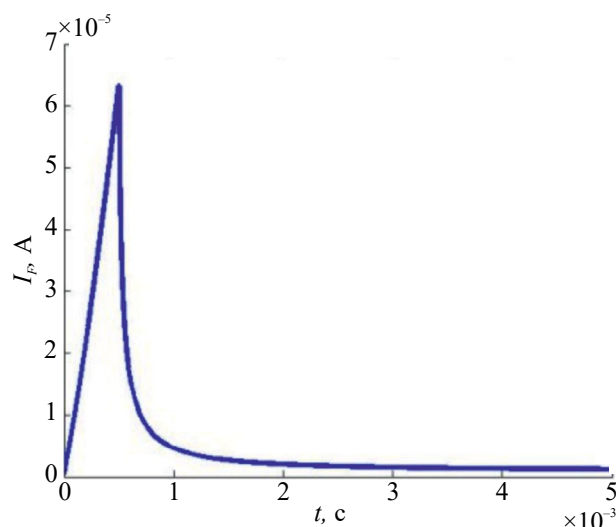


Рис. 11. Зависимость тока Фарадея I_F от напряжения в ДЭС для импульса 0.5 мс амплитудой 1В для катода с покрытием платиной.

На рис. 10 показана зависимость емкости ДЭС от времени. Видно, что емкость продолжает расти и после снятия напряжения. Это свидетельствует о продолжении роста концентрации зарядов у поверхности катода, поскольку еще велико электрическое поле вблизи него. Только через ≈ 1.5 мс начинается убывание емкости. На рис. 11 показана

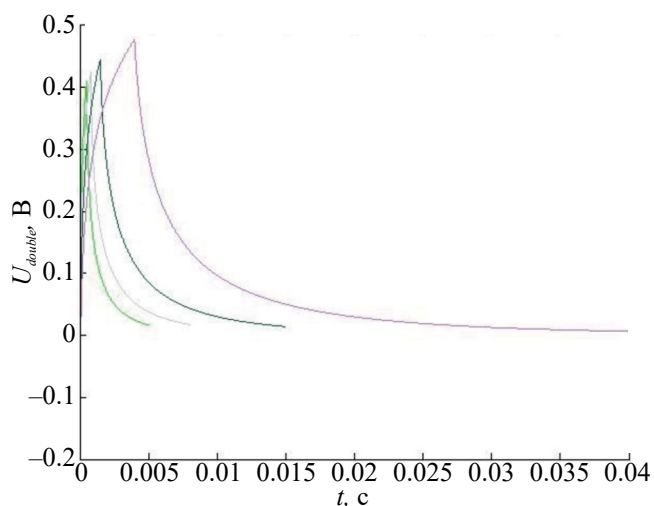


Рис. 12. Зависимость напряжения в ДЭС от времени для импульсов разной длительности амплитудой 1В.

зависимость тока Фарадея от времени. Поляризация ДЭС в зависимости от времени показана на рис. 12 для импульсов разной длительности.

Время деполяризации для исследованного катода с покрытием платины и при амплитуде импульса 1 В, то есть время убывания потенциала до величины необходимой для режима автозахвата сердечного ритма (1 мВ), линейно растет с ростом длительности импульса.

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДОВ С РАЗНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Сравнение характеристик электродов с разными покрытиями выполняли по АФЧХ. Изучали покрытия Ig с толщинами 1.5 и 3 мкм, Pt (1 мкм), TiN (2 мкм), и покрытие TiN, имплантированное ионами Pt и Ig с дозами 10^{17} ион/см². В табл. 3 приведены значения емкости ДЭС.

Наибольшую емкость имеют катоды, покрытые Pt и Ig. Образец с более толстым покрытием Ig имеет более развитую поверхность и поэтому большую емкость. Ионное облучение уменьшает развитость поверхности вследствие стимулированной поверхностной диффузии, сглаживающей рельеф, и поэтому несколько уменьшает емкость ДЭС.

В таблице 4 приведена энергетическая эффективность электродов, рассчитанная по формуле (5), с разными покрытиями при нескольких частотах. Видно, что легирующие элементы увеличивают ток Фарадея и адмитанс, что приводит к увеличению эффективности передачи энергии, приближая ионно-легированные образцы к образцам с покрытиями Ig и Pt.

Таблица 3. Измеренные и рассчитанные по формуле (6) емкости ДЭС, в мкФ при разных частотах. Символом (*) отмечены легирующие элементы. Цифры в скобках — толщины покрытий в мкм.

f , Гц	Ir(3)	Ir(1.5)	Pt	TiN	TiN+Au*	TiN+Pt*+Ir*
1	186.35	136.67	119.28	91.20	89.42	78.08
5	48.64	39.21	42.30	30.07	19.36	27.85
10	25.69	23.50	25.50	16.14	11.64	17.35

Таблица 4. Эффективность передачи энергии на гармониках импульса. Символом (*) отмечены легирующие элементы. В скобках толщина покрытий в мкм.

f , Гц	Ir(3)	Ir(1,5)	Pt	TiN+Pt*+Ir*	TiN+Au*	TiN
1	0.69	0.51	0.40	0.64	0.63	0.36
10	0.87	0.76	0.77	0.75	0.71	0.56
100	0.97	0.92	0.92	0.90	0.80	0.53
1000	0.99	0.98	0.98	0.97	0.91	0.65
10000	0.99	0.99	1	1	0.98	0.9

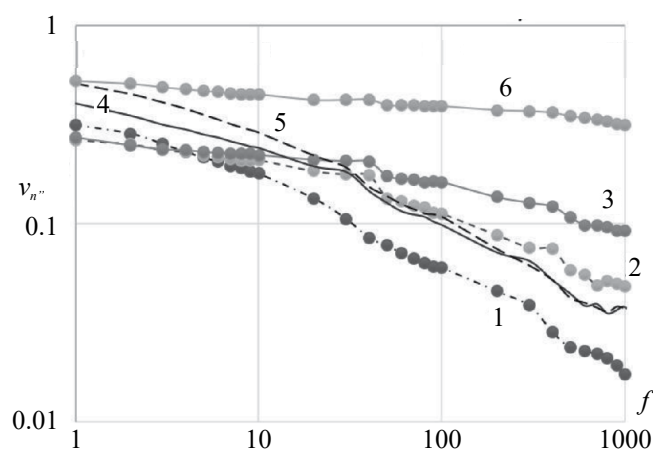


Рис. 13. Поляризация ДЭС по отношению к напряжению гармоники в зависимости от частоты f для образцов с покрытиями: 1 — Ir(3), 2 — TiN+Pt*+Ir*, 3 — TiN+Au*, 4 — Ir(1.5), 5 — Pt, 6 — TiN.

На рис. 13 показаны относительные значения поляризации электродов с разными покрытиями:

$$V_n = V_{\text{ДЭСн}} / V_n, \text{ где } V_{\text{ДЭСн}} = V_n - I_n R.$$

Видно, что легированные покрытия TiN имеют поляризацию значительно ниже, чем не легированное покрытие TiN. Это также обусловлено увеличением тока Фарадея, который также разряжает емкость ДЭС. Напомним, что низкие значения остаточного потенциала нужны для режима автозахвата, позволяющего регулировать режим работы кардиостимулятора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что покрытия из платиноидов имеют наибольшие значения емкости ДЭС, эффективности передачи энергии и самые низкие значения поляризации, а покрытия нитридом титана уступают по всем перечисленным параметрам. Легирование нитрида титана высокоэнергетическими ионами благородных металлов улучшило показатели по значениям эффективности передачи энергии и поляризации и приблизило нитрид титана к покрытиям платиноидами. Имплантация нитрида титана благородными металлами не увеличило емкости ДЭС.

Работа выполнена в рамках федерального проекта «Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий», 2023 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокерия О.Л. Кардиостимуляция. М.: Большая российская энциклопедия, 2017.
2. Schaldach M. Electrotherapy of the heart: technical aspects in cardiac pacing. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 253 p.
3. Двойной электрический слой. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1960.
4. Дубровский И.А. // Мед. техника. 2010. № 4. С. 21; Dubrovskii I.A. // Biomed. Eng. 2010. V. 44. No. 4. P. 138.
5. Thornton J.A. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. V. 7. P. 239.

6. *Pospisil L., de Levie R.* // *Electroanalyt. Chem.* 1969. V. 22. P. 227.
7. *Creager S.E., Wooster T.T.* // *Analyt. Chem.* 1998. V. 70. P. 4257.
8. ГОСТ 31582–2012. Электроды для электрокардиостимуляторов имплантируемые. Технические требования и методы испытаний.
9. *Tafel J.* // *Z. Phys. Chem.* 1905. V. 50. P. 641.

Application of plasma and ion beam technologies for the production of coatings on pacemaker electrodes

O. I. Obrezkov¹, V. A. Bazylev¹, Yu. V. Martynenko^{1, 2}, M. Yu. Nagel¹ *

¹*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123098 Russia*

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

Electrochemical characteristics of cathodes of pacemakers with TiN, Pt and Ir coatings, as well as cathodes with TiN coating implanted with Pt and Ir ions were studied. The best results were obtained by cathodes with Pt and Ir coatings. Ion implantation improves TiN coating, and brings its characteristics closer to those of Pt and Ir coatings.

ГИБРИДИЗАЦИЯ ФАБРИ-ПЕРО И ТАММОВСКИХ МОД В ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНОМ МАГНИТОФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ

© 2024 г. О. А. Томилина¹*, А. Л. Кудряшов¹, А. В. Каравайников¹, С. Д. Ляшко¹,
Е. Т. Милюкова¹, В. Н. Бержанский¹, С. В. Томилин¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского”, Симферополь, Россия

*E-mail: olga_tomilina@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Представлены результаты исследования особенностей возбуждения различных резонансных мод в пространственно-неоднородном магнитофотонном кристалле с плазмонным покрытием. Показано, что в таком кристалле генерируются оптические резонансные моды Фабри-Перо разного порядка и мода таммовских плазмонов, которые за счет неоднородности структуры претерпевают спектральный сдвиг внутри фотонной запрещенной зоны при изменении толщины слоев, входящих в состав магнитофотонного кристалла.

DOI: 10.31857/S0367676524040115, EDN: QHNVWEQ

ВВЕДЕНИЕ

Одномерные магнитофотонные кристаллы (МФК), состоящие из периодически чередующихся диэлектрических слоев (зеркала Брэгга) и магнитооптических тонкопленочных включений являются весьма распространенными структурами в фотонике [1–6]. Подобные структуры применяются в основном для усиления магнитооптических эффектов и управления световыми пучками. В классическом МФК усиление магнитооптических эффектов возникает за счет локализации энергии поля на магнитооптическом дефекте (как правило тонкая пленка катион-замещенного феррит-граната) в результате оптического резонанса Фабри-Перо [1, 7–11].

Если на поверхность МФК нанести слой плазмонного металла, например золота, то при условии суперпозиции стоячей оптической и плазмонной бегущей мод могут возникнуть оптические поверхностные таммовские состояния (таммовские плазмонные моды) [12–21]. Для согласования стоячей волны с поверхностью плазмонного слоя применяются буферные слои прозрачного диэлектрика, при этом толщина такого буфера будет определять спектральное положение таммовского плазмонного резонанса [22, 23]. таммовские плазмоны также могут приводить к резонансному усилению магнитооптических эффектов.

Фундаментальный и практический интерес представляет возможность совмещения (гибридизации) резонансных мод различных типов для получения фотонных структур с рекордными параметрами и возможностью переключения и перестроения свойств [24]. Настоящая работа посвящена изучению особенностей гибридизации фабри-перо и таммовских мод в пространственно-неоднородном (градиентном) магнитофотонном кристалле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ

Для формирования градиентного пространственно-неоднородного МФК необходимо синтезировать функциональные слои с градиентом эффективной толщины вдоль выбранного направления. Для этого необходимо сформировать неоднородный поток распыляемого вещества, который будет определять градиент скорости конденсации на подложке.

Формирование неоднородных покрытий методом магнетронного напыления

Для анализа особенностей формирования градиентных функциональных слоев при магнетронном напылении с кольцевой зоной эрозии мишени построена пространственная трехмерная модель.

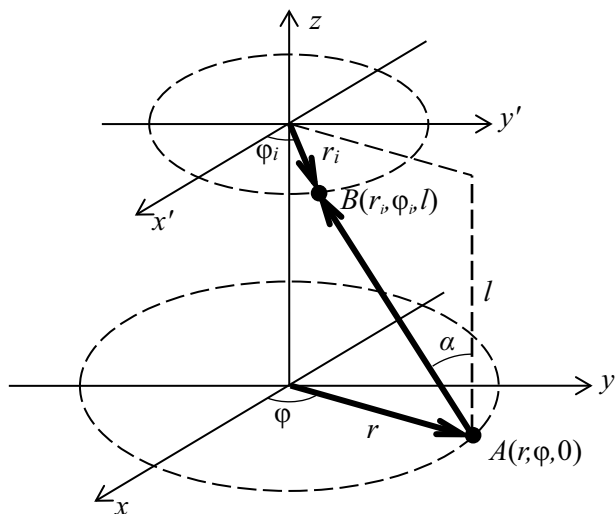


Рис. 1. Модель расчета распределения толщины функциональных слоев при магнетронном напылении.

В рамках данной модели (рис. 1) рассматриваются две параллельные поверхности: поверхность мишени xy и поверхность подложки $x'y'$, отстоящие друг от друга на расстоянии l . Рассмотрим две точки: A на поверхности xy с цилиндрическими координатами $(r, \varphi, 0)$ и B на поверхности $x'y'$ с координатами (r_i, φ_i, l) .

Квадрат расстояния от точки A до B :

$$(AB)^2 = (r \cos \varphi - r_i \cos \varphi_i)^2 + (r \sin \varphi - r_i \sin \varphi_i)^2 + l^2. \quad (1)$$

Кольцевую зону эрозии на поверхности мишени можно задать в виде функции Гаусса с радиальной симметрией

$$j = \frac{C}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(r - \langle r \rangle)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2)$$

где j — плотность потока распыленного вещества мишени в точке с радиус-вектором r в направлении, нормальном к поверхности, C — вариативная константа, определяющая интенсивность распыления (аналог мощности), $\langle r \rangle$ — радиус кольцевой зоны эрозии мишени, σ — вариативная константа (среднеквадратичное отклонение), определяющая ширину зоны эрозии.

Тогда поток распыленных частиц с поверхности dS

$$dI = j \cdot dS = j \cdot r dr d\varphi. \quad (3)$$

Зависимость интенсивности потока частиц в направлении, отличном от нормального, можно задать с помощью диаграммы направленности. В нашей модели диаграмма направленности задается в виде функции косинуса.

$$dI_\alpha = dI \cdot \cos \alpha = dI \frac{l}{AB}, \quad (4)$$

где α — угол отклонения искомого направления от нормали к поверхности мишени (см. рис. 1).

Таким образом, прирост толщины dh в точке B подложки за счет потока частиц из точки A мишени можно определить как:

$$dh = \frac{dI_\alpha}{(AB)^2} = dI \frac{l}{(AB)^3} = j \frac{l \cdot r dr d\varphi}{(AB)^3}. \quad (5)$$

Полная толщина покрытия в каждой точке на подложке будет определяться как сумма (интеграл) всех приростов dh от всех точек мишени. Так, подставляя (1) и (2) в (5) получим:

$$h(r_i, \varphi_i, l) = \frac{l \cdot C}{\sigma\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^R \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{(r - \langle r \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) \times \frac{r dr d\varphi}{[(r \cos \varphi - r_i \cos \varphi_i)^2 + (r \sin \varphi - r_i \sin \varphi_i)^2 + l^2]^{3/2}}, \quad (6)$$

Для проверки математической модели были выполнены экспериментальные исследования распределения толщины напыленных слоев. В качестве тестовых использовались слои диоксида титана. Напыление осуществлялось реактивным методом с помощью магнетрона постоянного тока с кольцевой зоной эрозии титановой мишени диаметром 90 мм в атмосфере аргона и кислорода.

Подложки из ситалла размещались неподвижно на различном расстоянии l от мишени. Контроль толщины напыленных слоев осуществлялся с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 с блоком цифровой обработки интерференционных сдвигов.

На рис. 2 показаны результаты экспериментального исследования распределения толщины напыленных слоев TiO_2 . Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная кривая — модельный анализ. Видно, что при малых расстояниях от мишени до подложки (меньше радиуса зоны эрозии) в центре напыленного слоя имеется локальный минимум толщины, окруженный “кольцом” с максимальной толщиной. При расстоянии примерно равном радиусу зоны эрозии в центре напыленного слоя наблюдается участок с однородным покрытием (типа “плато”).

Таким образом показано, что при напылении тонких функциональных слоев для магнитофо-

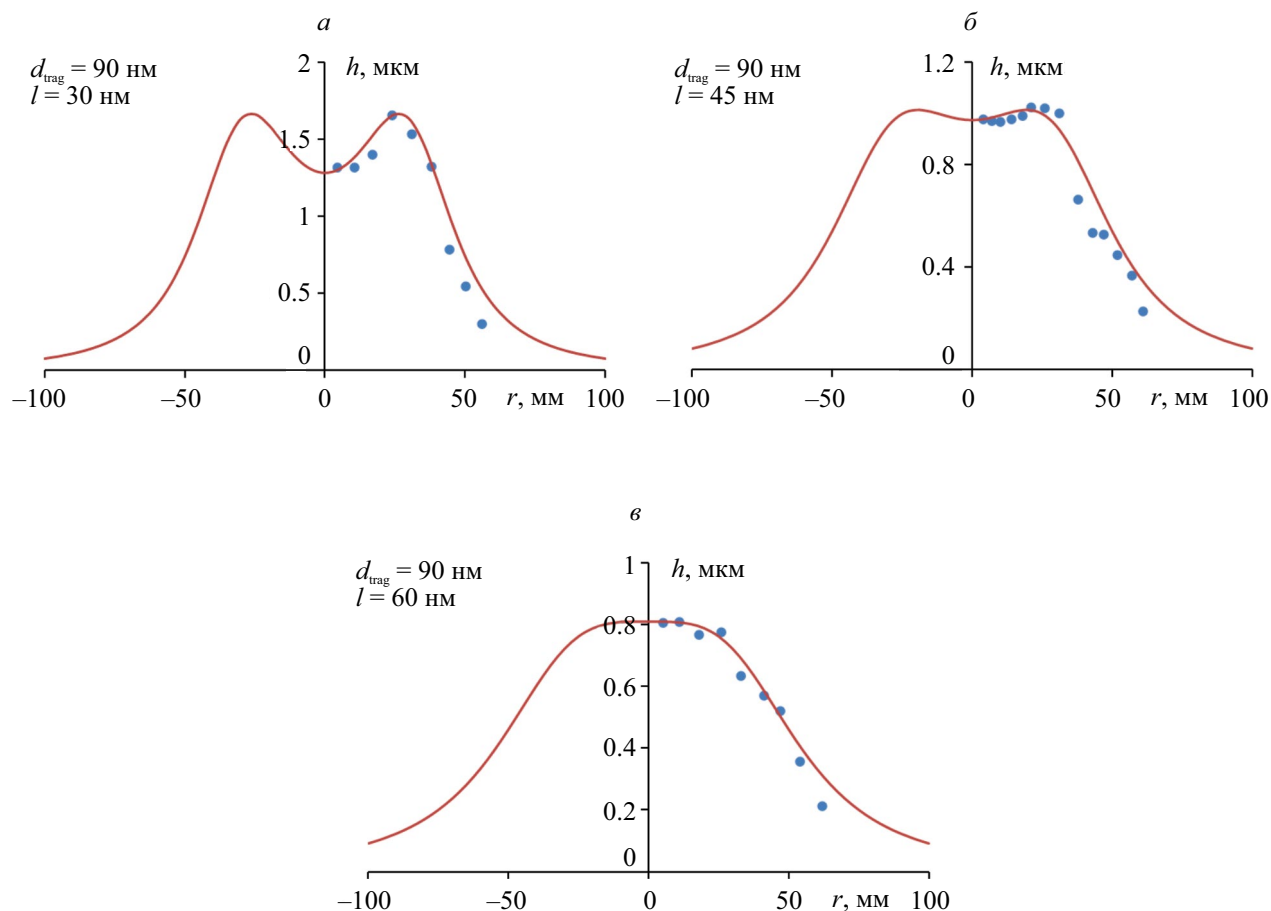


Рис. 2. Результаты экспериментального исследования распределения толщины напыленных слоев TiO_2 при разном расстоянии l от мишени до подложки: $l = 30$ (*a*); 45 (*б*) и 60 мм (*в*) (точки – экспериментальные данные, сплошная кривая – модельный анализ).

тонного кристалла с помощью магнетронного распыления мишени с кольцевой зоной эрозии, на поверхности подложки формируется сильно неоднородное по толщине покрытие. Форма профиля распределения толщины покрытия определяется как параметрами зоны эрозии мишени, так и в значительной степени расстоянием от мишени до подложки.

Подбирая таким образом положение подложки относительно неоднородного потока распыляемого вещества, а также, варьируя расстояние от мишени до подложки, можно достичь требуемого градиента толщины покрытия. Данная методика применялась для получения градиентных функциональных слоев пространственно-неоднородного МФК.

Пространственно-неоднородный магнитофотонный кристалл

Общая структура пространственно-неоднородного МФК с градиентными функциональными слоями показана на рис. 3а. На подложку из

монокристаллического гадолиний-галлиевого граната $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ с гранью (111) наносятся функциональные слои двуокиси титана TiO_2 и двуокиси кремния SiO_2 , которые формируют четырехпарное зеркало Брегга. Нанесение слоев осуществлялось методом вакуумного осаждения при распылении исходных мишеней диаметром 76 мм ВЧ-магнетронами в среде аргона.

При напылении слоев TiO_2 и SiO_2 использована методика формирования градиентных покрытий, описанная ранее. Параметры напыления подбирались таким образом, чтобы в тонкой части градиента толщины слоев были равны 60 нм для TiO_2 и 92 нм для SiO_2 , а в толстой части – 76 и 120 нм, соответственно, что соответствует примерно четверти длины волны падающего света 550 и 700 нм (середина фотонной запрещенной зоны). Распределение толщины слоев вдоль градиента показано на рис. 3б. На рис. 3в представлен РЭМ-снимок сечения “нижнего” четырехпарного зеркала Брегга $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4$ в “тонкой” части.

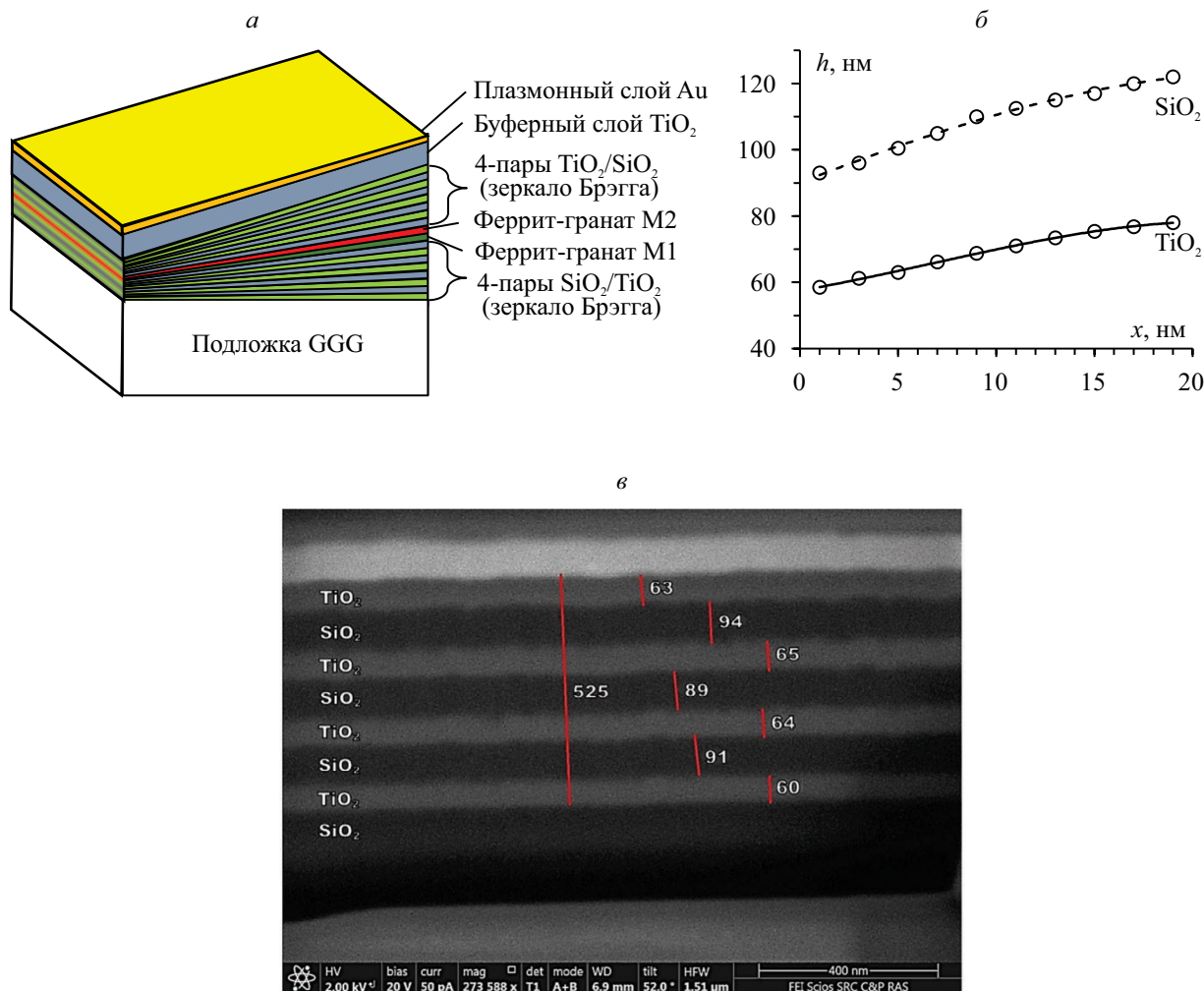


Рис. 3. Структура пространственно-неоднородного МФК с градиентными функциональными слоями: общая схема (а), распределение толщины функциональных слоев вдоль градиента (б), РЭМ-снимок сечения нижнего зеркала Брэгга в «тонкой» части (в).

Поверх зеркала Брэгга вакуумным методом напылялись магнитооптические слои катион-замещенных феррит-гранатов: M1 состава $\text{Bi}_{1.0}\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{12}$ и M2 состава $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Слой M1 с низким содержанием Bi применяется в качестве подслоя для кристаллизации слоя M2 с высоким содержанием Bi. Данные слои получены методом ионно-реактивного распыления исходных мишеней в среде O_2 (75%) + Ar (25%). Для кристаллизации гранатовые слои подвергались отжигу на воздухе в течение 1 ч: слой M1 при 700°C , слой M2 при 670°C . Магнитооптические слои также были получены с применением методики осаждения градиентных покрытий. В «тонкой» части градиента толщины составляли 55 нм для слоя M1 и 140 нм для слоя M2, а в «толстой» части — 71 и 177 нм, соответственно.

Поверх магнитооптических слоев наносилось второе четырехпарное зеркало Брэгга $\text{TiO}_2/$

SiO_2 с параметрами слоев аналогично «нижнему» зеркалу. В таком виде полученная многослойная структура представляет собой магнитофотонный кристалл $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4$, в котором магнитооптические слои выполняют роль оптического дефекта идеальной периодической структуры, а зеркала Брэгга формируют оптический резонатор Фабри–Перо.

Для получения таммовских плазмонных состояний на поверхность «верхнего» зеркала напылялся буферный слой TiO_2 толщиной 125 нм. В данном случае толщина слоя была однородной по всей поверхности образца, что соответствует формированию таммовского плазмонного резонанса на длине волны около 640 нм. Непосредственно сами таммовские плазмоны возбуждались в слое Au, который наносился поверх буферного слоя TiO_2 . Напыление Au осуществлялось в вакууме термическим методом, при этом толщина плазмонного

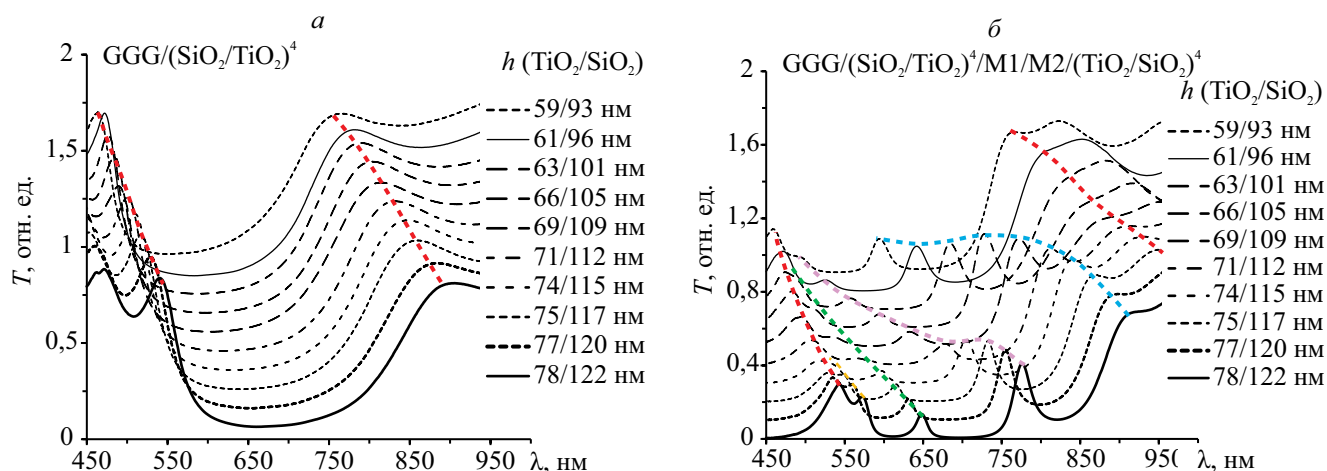


Рис. 4. Спектры пропускания пространственно-неоднородного 4-парного зеркала Брэгга $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4$ (a) и магнитофотонного кристалла $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4$ (б) (толщины слоев $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ на участке исследования указаны в легенде, сдвиг спектров + 0.1).

слоя также была однородной по всей поверхности образца и составляла около 20 нм. Итоговая структура МФК с плазмонным покрытием может быть описана как $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4/\text{TiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические свойства

Спектры пропускания 4-парного зеркала Брэгга $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4$ на различных участках градиента толщины функциональных слоев показаны на рис. 4а, соответствующие толщины слоев $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ указаны в легенде. Для наглядности восприятия спектры смещены относительно друг друга по вертикали на 0.1 (нижний спектр без изменений). Видно, что с уменьшением толщины функциональных слоев фотонная запрещенная зона (ФЗЗ) сдвигается по спектру в область меньших длин волн примерно на 130 нм относительно “толстой” части градиента, края ФЗЗ обозначены пунктирными линиями.

На рис. 4б представлены спектры пропускания пространственно-неоднородного МФК, состоящего из двух зеркал Брэгга с магнитооптическими слоями $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4$ (здесь спектры также смещены относительно друг друга по вертикали на 0.1, нижний спектр без изменений). Левый край ФЗЗ здесь ниже, чем правый, что обусловлено особенностями оптического поглощения в магнитооптических слоях феррит-гранатов М1 и М2. Видно, что внутри ФЗЗ образовались разрешенные оптические состояния (пики пропускания), связанные с модами разного порядка резонанса Фабри–Перо (ФП) на магнитооптическом дефекте М1/М2 в идеальной фотоннокристаллической периодической структуре. Данные

моды на различных участках градиента смешиваются относительно ФЗЗ (для наглядности помечены пунктирными линиями).

После нанесения на МФК буферного слоя TiO_2 и плазмонного слоя Au в спектрах пропускания внутри ФЗЗ появляется дополнительное разрешенное состояние, обусловленное возникновением моды таммовского плазмонного резонанса (поверхностный дефект идеальной фотоннокристаллической структуры). На рис. 5а данное состояние наблюдается в виде пика пропускания на длине волны 620–650 нм (для наглядности отмечено прямой). Следует отметить, что на участках спектрального совмещения мод резонанса Фабри–Перо и таммовского плазмонного резонанса наблюдается их гибридизация, которая проявляется в аномальном усилении пика пропускания. Данное усиление нельзя описать только аддитивным наложением резонансных пиков (на отдельных участках оптическое пропускание гибридизированных мод больше, чем на границах ФЗЗ). На рис. 5а участки гибридизации мод отмечены как закрашенные области.

Спектральное положение различных резонансных мод при смещении точки исследования вдоль пространственно-неоднородного МФК показано на рис. 5б. Участки спектрального перекрытия и гибридизации различных мод Фабри–Перо (ФП) и таммовских плазмонов (ТП) также обозначены как закрашенные области.

Магнитооптические свойства

Исследование магнитооптических свойств МФК было выполнено в классической конфигурации Фарадея. На рис. 6а представлены спектры магнитооптического эффекта Фарадея Θ_{FR} на раз-

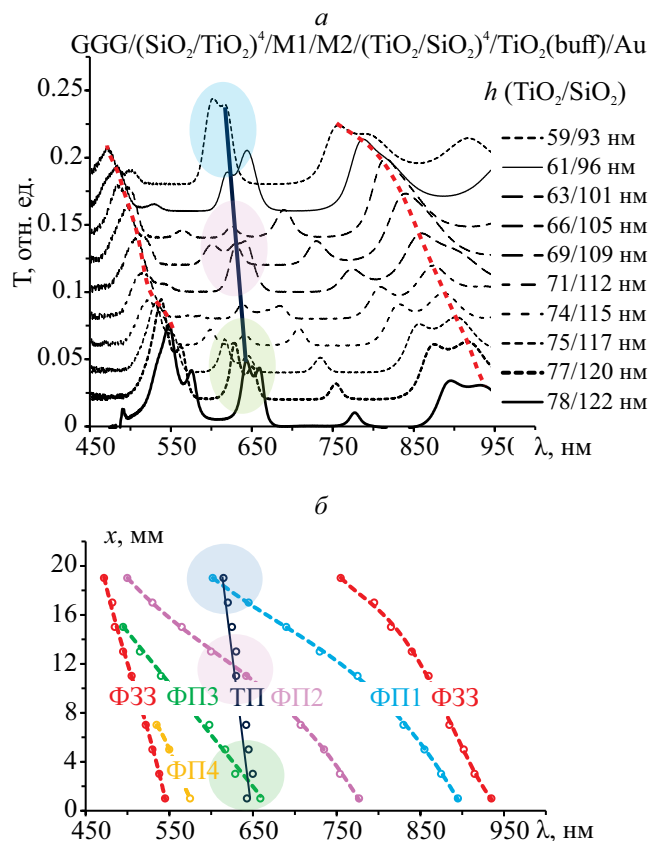


Рис. 5. Спектры пропускания пространственно-неоднородного МФК с плазмонным покрытием $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4/\text{TiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ (толщины слоев $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ на участке исследования указаны в легенде, сдвиг спектров + 0.02) (а). Спектральное положение резонансных мод Фабри–Перо (FP) и таммовских плазмонов (TP) в различных участках пространственно-неоднородного МФК (б).

личных участках градиента функциональных слоев МФК $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4$. Видно, что различные резонансные моды Фабри–Перо приводят к усилению эффекта Фарадея, что проявляется в виде пиков магнитооптического вращения на резонансных длинах волн. При изменении толщины функциональных слоев МФК соответствующие пики усиления эффекта Фарадея также испытывают спектральное смещение (показано пунктирными линиями).

На рис. 6б и 6в показано соответствие спектральных линий мод Фабри–Перо и пиков усиления эффекта Фарадея при толщине функциональных слоев $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 74/115/67/165$ нм (б) и $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 78/122/71/177$ нм (в). Видно полное спектральное соответствие оптических и магнитооптических характеристик.

Следует отметить, что наибольшее усиление магнитооптического эффекта Фарадея (примерно в 25 раз) наблюдается на длине волны 600 нм

при толщине функциональных слоев $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 74/115/67/165$ нм. Дальнейшее увеличение толщины магнитооптических слоев приводит к уменьшению пиков резонансного усиления эффекта Фарадея. Подобный максимум усиления обусловлен конкуренцией двух процессов. С одной стороны, увеличение толщины магнитооптических слоев граната в отдельности приводит к росту интегральной величины полного фарадеевского вращения, с другой стороны, увеличение толщины всех слоев МФК в совокупности приводит к спектральному сдвигу в область больших длин волн, для которых эффект Фарадея меньше. Таким образом, можно сделать вывод, что соотношение толщин функциональных слоев $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 74/115/67/165$ нм является наиболее оптимальным для получения максимального усиления магнитооптического эффекта Фарадея в МФК.

Для МФК с плазмонным слоем $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4/\text{TiO}_2(\text{buff})/\text{Au}$ спектры магнитооптического эффекта Фарадея на различных участках градиента толщины функциональных слоев представлены на рис. 7а. Видно, что в области возбуждения таммовской плазмонной моды также наблюдается усиление магнитооптического вращения, однако величина такого усиления невысока. Это объясняется тем, что область возбуждения таммовского плазмонного резонанса и активные магнитооптические слои феррит-граната разделены 4-парным зеркалом Брэгга. То есть, в случае резонанса Фабри–Перо вся энергия излучения фокусируется внутри магнитооптического слоя, а в случае таммовского плазмонного резонанса энергия ближнего поля сконцентрирована вблизи интерфейса слоя Au [24].

Интерес представляет изменение эффекта Фарадея в области гибридизации мод Фабри–Перо и таммовских плазмонов. На рис. 7б и 7в показано сравнение спектров фарадеевского вращения в образце МФК до нанесения слоя Au (только моды Фабри–Перо) и после нанесения слоя Au (моды Фабри–Перо и плазмонная мода Тамма). Видно, что после нанесения плазмонного слоя вне таммовского резонанса (рис. 7б) наблюдается некоторое усиление магнитооптического вращения, то есть слой золота в данном случае работает как дополнительное металлическое зеркало, улучшая локализацию света в резонаторе Фабри–Перо между зеркалами Брэгга. В случае гибридизации мод, наоборот, наблюдается ослабление эффекта Фарадея (рис. 7в), что также связано с перераспределением энергии на возбуждение таммовских плазмонов вне магнитооптических слоев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, используя методику напыления в неоднородном потоке, на основе функциональ-

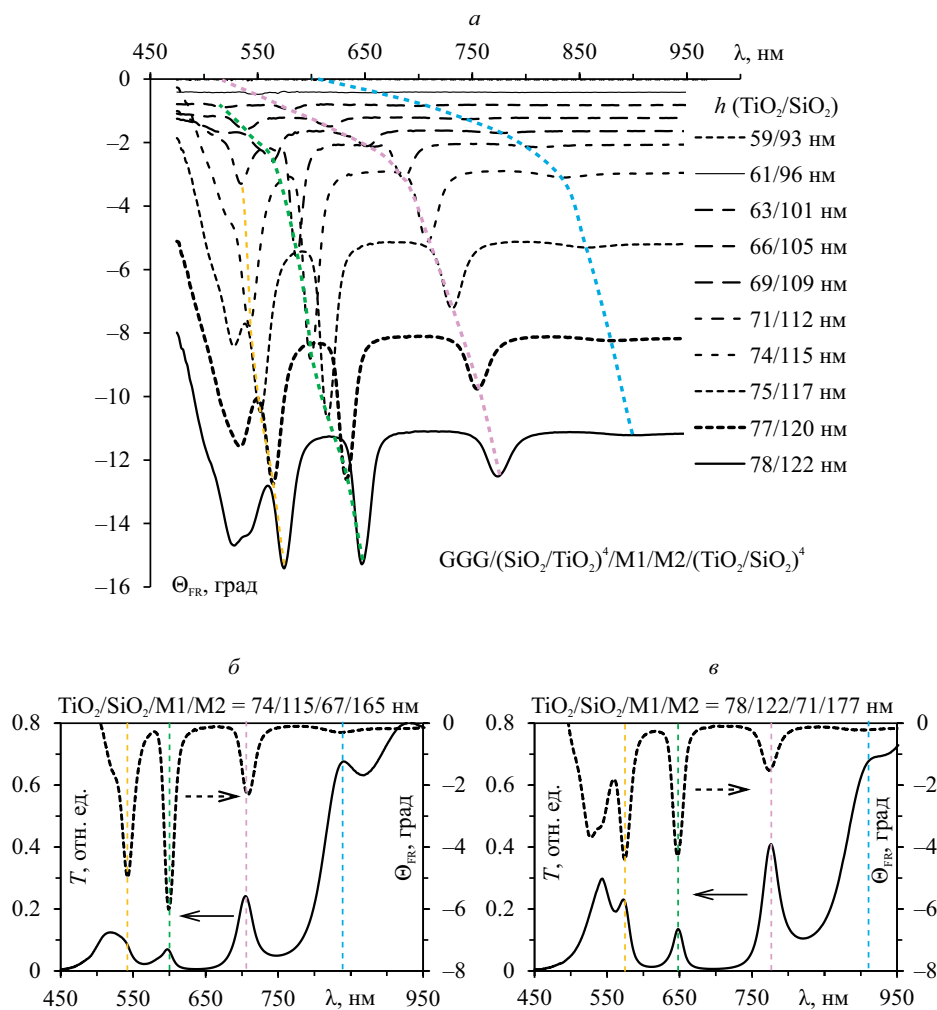


Рис. 6. Спектры магнитооптического эффекта Фарадея в пространственно-неоднородном МФК $\text{GGG}/(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)^4/\text{M1}/\text{M2}/(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)^4$ на различных участках градиента (а); сравнение спектров пропускания и магнитооптического вращения на участках $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2}=74/115/67/165$ нм (б) и $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2}=78/122/71/177$ нм (в).

ных слоев с градиентом толщины вдоль выбранного направления был синтезирован пространственно-неоднородный магнитофотонный кристалл с перестраиваемыми оптическими и магнитооптическими характеристиками. Показано, что в таком кристалле генерируется сразу несколько оптических резонансных мод Фабри–Перо, которые претерпевают спектральный сдвиг внутри фотонной запрещенной зоны при изменении толщины слоев МФК.

Нанесение на поверхность МФК согласующего буферного слоя SiO_2 и плазмонного слоя Au привело к появлению дополнительной моды таммовского плазмонного резонанса. На участках спектрального перекрытия мод Фабри–Перо и таммовских плазмонов наблюдается их гибридизация, которая проявляется в аномальном оптическом пропускании, которое нельзя описать только аддитивным наложением резонансных пиков (на отдельных

участках оптическое пропускание гибридизованных мод больше, чем на границах фотонной запрещенной зоны).

Показано, что различные резонансные моды Фабри–Перо приводят к усилению эффекта Фарадея, что проявляется в виде пиков магнитооптического вращения на резонансных длинах волн. При этом усиление фарадеевского вращения при изменении толщины функциональных слоев имеет экстремум (максимум). Наибольшее усиление эффекта Фарадея (примерно в 25 раз) наблюдалось на длине волны 600 нм при соотношении толщин функциональных слоев $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{M1}/\text{M2} = 74/115/67/165$ нм. Данный экстремум обусловлен конкуренцией двух процессов: рост интегральной величины полного фарадеевского вращения с увеличением толщины магнитооптических слоев граната и спектральный спад эффекта Фарадея при увеличении толщины функциональных слоев МФК.

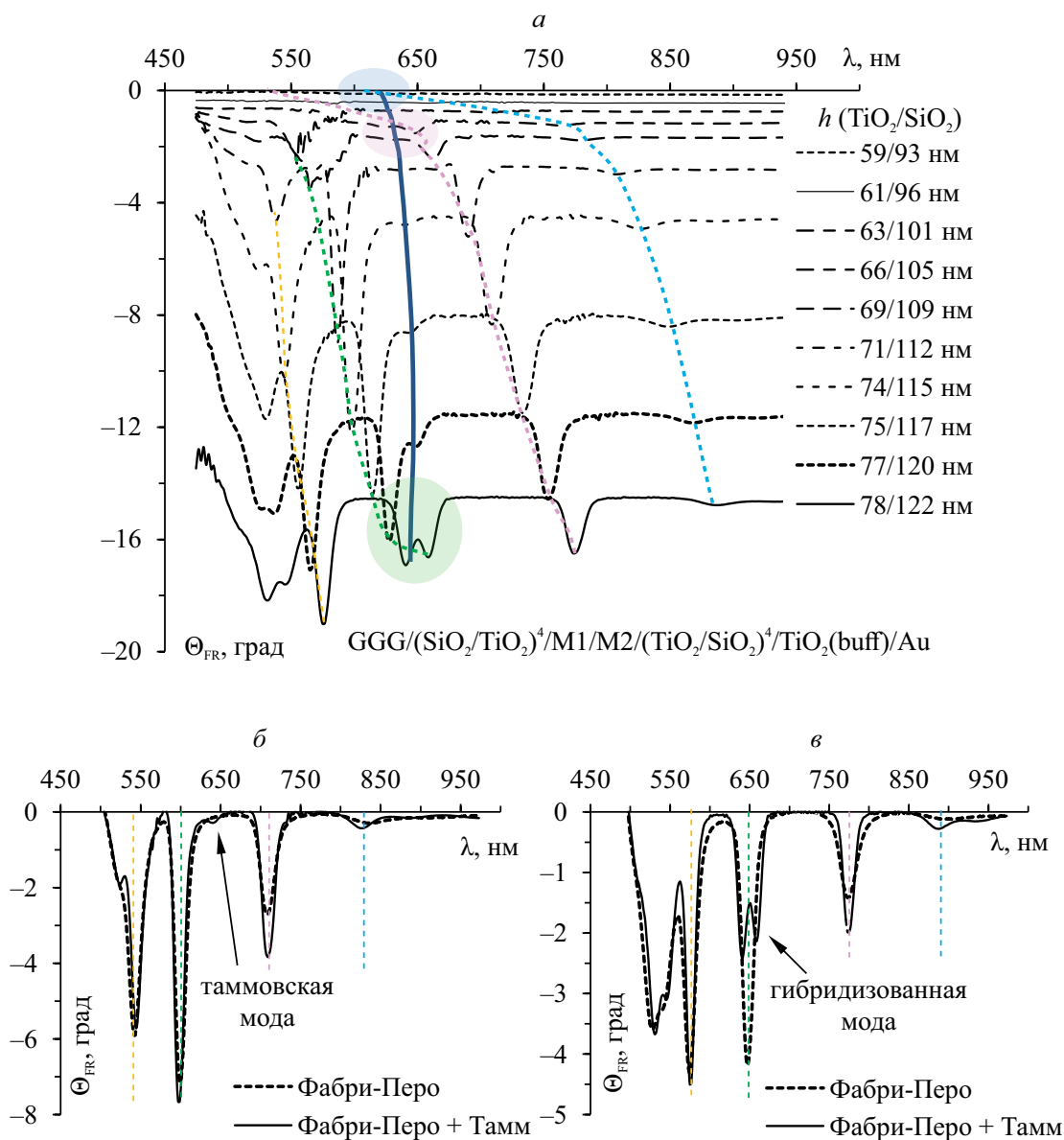


Рис. 7. Спектры магнитооптического эффекта Фарадея в пространственно-неоднородном МФК с плазмонным слоем $GGG/(SiO_2/TiO_2)^4/M1/M2/(TiO_2/SiO_2)^4/TiO_2(buff)/Au$ на различных участках градиента (а); сравнение спектров магнитооптического вращения в МФК без плазмонного слоя (Фабри-Перо) и с плазмонным слоем (Фабри-Перо + Тамм) на участках $TiO_2/SiO_2/M1/M2 = 74/115/67/165$ нм (б) и $TiO_2/SiO_2/M1/M2 = 78/122/71/177$ нм (в).

Резонансная мода таммовских плазмонов также приводит к локальному усилению эффекта Фарадея, однако величина такого усиления не высока ввиду пространственного разделения магнитооптического и плазмонного слоев. При этом нанесение слоя Au приводит к усилению магнитооптического вращения модами Фабри-Перо и вне таммовского резонанса, то есть слой золота в данном случае работает как дополнительное металлическое зеркало. В случае же гибридизации мод Фабри-Перо и таммовских плазмонов, наоборот, наблюдается ослабление эффекта Фарадея по сравнению

с чистой модой Фабри-Перо, что связано с затратами энергии на возбуждение плазмонов вне магнитооптических слоев.

Моделирование и исследование пространственно-неоднородного напыления выполнено в рамках гранта Государственного Совета Республики Крым, постановление № п653-2/23 от 30.01.2023.

Синтез и исследование пространственно-неоднородного магнитофотонного кристалла выполнено в рамках гранта Российского научного фонда № 19-72-20154, <https://rscf.ru/project/19-72-20154/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Inoue M., Baryshev A., Goto T. et al.* // In: *Magnetophotonics*. Springer Series in Materials Science. V. 178. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
2. *Romodina M., Soboleva I., Musorin A. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. No. 8. Art. No. 081401.
3. *Lyubchanskii I., Dadoenkova N., Lyubchanskii M. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. No. 18. Art. No. R277.
4. *Baryshev A., Kawasaki K., Lim P., Inoue M.* // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. No. 20. Art. No. 205130.
5. *Bikbaev R., Vetrov S., Timofeev I.* // *Photonics*. 2018. V. 5. No. 3. Art. No. 22.
6. *Сычев Ф.Ю., Капра Р.В., Мошнина И.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2007. Т. 71. № 1. С. 29; *Sychev F.Yu., Kapra R.V., Moshnina I.A. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2007. V. 71. No. 1. P. 24.
7. *Бержанский В.Н., Шапошников А.Н., Прокопов А.Р. и др.* // *ЖЭТФ*. 2016. Т. 150. № 5. P. 859; *Berzhansky V., Shaposhnikov A., Prokopov A. et al.* // *J. Exp. Theor. Phys.* 2016. V. 123. No. 5. P. 744.
8. *Khartsev S., Grishin A.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. No. 5. Art. No. 053906.
9. *Yin C., Wang T., Wang H.* // *Eur. Phys. J. B*. 2012. V. 85. No. 3. Art. No. 104.
10. *Левкина Г.Ю., Сапарина Д.О., Калиш А.Н., Сухорук А.П.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2010. Т. 74. № 12. С. 1778; *Levkina G. Yu., Saparina D.O., Kalish A.N., Sukhorukov A.P.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2010. V. 74. No. 12. P. 1708.
11. *Белотелов В.И., Волкова З.А., Досколович Л.Л. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2007. Т. 71. № 12. С. 1574; *Belotelov V.I., Volkova Z.A., Doskolovich L.L. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2007. V. 71. No. 12. P. 1530.
12. *Виноградов А.П., Дорофеев А.В., Мерзликин А.М., Лисянский А.А.* // *УФН*. 2010. № 180. С. 249; *Vinogradov A.P., Dorofeenko A.V., Merzlikin A.M., Lisyansky A.A.* // *Phys. Usp.* 2010. No. 53. P. 243.
13. *Malkova N., Ning C.* // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. No. 11. Art. No. 113113.
14. *Kaliteevski M., Iorsh I., Brand S. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. No. 16. Art. No. 165415.
15. *Goto T., Dorofeenko A., Merzlikin A. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. No. 11. Art. No. 113902.
16. *Kaliteevski M., Brand S., Abram R. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. No. 25. Art. No. 251108.
17. *Brückner R., Sudzius M., Hintschich S. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 83. No. 3. Art. No. 033405.
18. *Zhou H.-Ch., Yang G., Wang K. et al.* // *Chin. Phys. Lett.* 2012. V. 29. No. 6. Art. No. 067101.
19. *Afnogenov B., Bessonov V., Nikulin A., Fedyanin A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. No. 6. Art. No. 061112.
20. *Rahman S., Klein T., Klembt S. et al.* // *Sci. Reports*. 2016. V. 6. No. 1. Art. No. 34392.
21. *Головко П.В., Игнатьева Д.О., Калиш А.Н., Белотелов В.И.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 1. С. 34; *Golovko P.V., Ignatyeva D.O., Kalish A.N., Belotelov V.I.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 1. P. 25.
22. *Mikhailova T., Lyashko S., Tomilin S. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2017. V. 917. Art. No. 062053.
23. *Mikhailova T., Shaposhnikov A., Prokopov A. et al.* // *EPJ Web Conf.* 2018. V. 185. Art. No. 02016.
24. *Mikhailova T., Tomilin S., Lyashko S. et al.* // *Opt. Mater. Exp.* 2022. V. 12. No. 2. P. 685.

Fabry-Perot and Tamm modes hybridization in spatially non-homogeneous magneto-phonic crystal

O.A. Tomilina*, A.L. Kudryashov, A.V. Karavaynikov, S.D. Lyashko, E.T. Milyukova, V.N. Berzhansky, S.V. Tomilin

Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, 295007 Russia

*e-mail: olga_tomilina@mail.ru

We presented the results of studying the features of various resonant modes excitation in a spatially non-homogeneous magnetophotonic crystal with a plasmonic coating. It has been shown that in a such crystal several resonant Fabry-Perot modes and the Tamm plasmon mode are generated at once, which undergo a spectral shift inside the photonic bandgap when the thicknesses of the optical and magnetic layers of magnetophotonic crystal is change.

Магнитные явления и умные композитные материалы

Редактор тематического выпуска
канд. физ.-мат. наук **В. К. Беляев**

УДК 537.624.8

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНОГО ГИСТЕРЕЗИСА РАКОВИН ФОРАМИНИФЕР СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА

© 2024 г. Е. С. Сергиенко¹, С. Ю. Янсон¹, К. Г. Гареев^{2, *}, П. В. Харитонский³, А. Ю. Ралин⁴,
Т. С. Шейдаев², Е. А. Сетров²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный университет”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова
(Ленина)”, Санкт-Петербург, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе
Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Дальневосточный федеральный университет”, Владивосток, Россия

*E-mail: kggareev@etu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Исследованы состав и магнитные свойства фораминифер из донных осадков Срединно-Атлантического хребта и их искусственных аналогов, полученных методом гидротермального синтеза. Наличие магнитного гистерезиса и теоретическое моделирование гистерезисных характеристик позволило предположить присутствие зерен нестехиометричного магнетита в одно- и малодомном состоянии.

DOI: 10.31857/S0367676524040127, EDN: QHTEHM

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач разработки новых функциональных материалов, содержащих магнитные наночастицы, является получение материалов без токсичных составляющих и с использованием “зеленых” технологий [1]. Биогенные кальцитовые каркасы обладают рядом преимуществ перед искусственно полученными аналогами, включая лучшие механические свойства, возможность биodeградации, биосовместимость, управляемость свойств и другие [2,3], что обуславливает актуальность изучения процессов биоминерализации на каркасах микроорганизмов и моллюсков. Подобные объекты являются аналогами костного материала человека [4], а внедрение в кальцитовую матрицу различных примесей, содержащих металлы, значительно меняют их свойства и расширяют область применения. Например, делают их пригодными для использования в качестве пигментов в красках, в адресной доставке лекарств [5] и тканевой инженерии [6]. Их повышенная пористость также является важным фактором в оптических применениях [7].

Раковины фораминифер представляют собой биогенные структуры на основе пористых микро-

частиц карбоната кальция. Магнитные частицы образуются в фораминиферах в ходе процессов их минерального замещения [8], в этом случае микрочастицы карбоната кальция могут управляться внешним магнитным полем. Также магнитные структуры на остове фораминифер могут возникать при формировании железосодержащих биогенных конкреций на поверхности минеральных скелетов [9]. К настоящему времени работ, посвященных фораминиферам, содержащим магнитные включения, мало, поэтому магнитные свойства таких объектов слабо изучены. Кроме вышесказанного, изучение магнитных свойств объектов биогенного происхождения дает важную информацию при решении задач магнитной granulometрии [10].

Карбонатные остатки планктонных и бентосных микроорганизмов широко распространены в Атлантическом океане. Образцы осадков голоцена и верхнего плейстоцена, содержащих микробиоту (в основном бентосные и планктонные фораминиферы и кокколиты) были отобраны на НИС “Профессор Логачев”, в ходе проведения исследований ФГУНПП “Полярная морская

геологоразведочная экспедиция” на российском разведочном регионе Срединно-Атлантического хребта. Этот район характеризуется повсеместным распространением реликтовых и активных гидротермальных построек. Под влиянием гидротермальных флюидов сообщества микроорганизмов аккумулируют химические элементы в карбонатных раковинах. Происходят изменения в составе и структуре скелетов фораминифер вплоть до полного их замещения и исчезновения [11, 12]. Планктонные фораминиферы подвержены более интенсивным изменениям благодаря значительной большей пористости раковин, большей сорбционной емкости и растворимости [13]. Во многих работах показано, что в условиях гидротермальной активности раковины фораминифер активно аккумулируют металлы Fe, Cu, Co, Cr, Ni, Ag. Отмечается, что по раковинам микроорганизмов развиваются оксигидроксиды железа, в частности гетит и железомарганцевые образования, которые представлены мелкими изометричными скоплениями на поверхности раковин [14].

Целью настоящей работы являлось исследование состава и магнитных свойств железосодержащих образований, расположенных внутри и на поверхности раковин планктонных фораминифер видов *Globigerinoides ruber*, *Globigerinoides conglobatus*, *Globigerinoides sacculifer*, *Globigerinoides tenellus*, *Orbulina universa*, *Globorotalia inflata*, *Globorotalia truncatulinoides* и *Globorotalia menardii* из биогенных карбонатных донных осадков гидротермально активных районов Срединно-Атлантического хребта. Для сравнительного анализа был осуществлен синтез железосодержащих образований на раковинах фораминифер *Orbulina universa* и изучены их свойства. Также было проведено теоретическое моделирование гистерезисных характеристик исследуемых образцов.

МЕТОДЫ

Для идентификации петрографической структуры и фазового состава образцов была выполнена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Эти исследования проводились на системе со сфокусированными электронным и ионным зондами QUANTA 200 3D (FEI, Netherlands) с аналитическим комплексом Pegasus 4000 (EDAX, USA) и настольном растровом электронном микроскопе-микроанализаторе TM 3000 (HITACHI, Japan). Магнитометрические эксперименты заключались в измерениях петель гистерезиса в максимальном поле 7 Тл при 295 К и кривых разрушения остаточной намагниченности, полученной в поле 5 Тл с помощью установки MPMS3 (Quantum Design, USA) в режиме вибрационного магнитометра с логарифмическим инкрементом

поля. Чувствительность магнитометра составляет $1 \cdot 10^{-11}$ А·м² при отсутствии внешнего поля, что позволяет измерять слабомагнитные образцы, представляющие собой немагнитную матрицу с малым содержанием ферромагнитных примесей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [15] исследовались состав и магнитные свойства фораминифер *Globigerinoides ruber* и *Globigerinoides sacculifer*, визуально представленных сферами черного цвета с блестящей поверхностью. Электронно-микроскопические исследования и РСМА показали, что поверхность раковин сложена силикатами магния — серпентином и тальком, вероятно образуя псевдоморфозы облекания. Анализ на глубине 10 мкм, полученный с помощью ионного травления, показал наличие кальция. Это можно объяснить тем, что внутренние части остались незамещенными. На поверхности раковин наблюдались скелетные агрегаты кристаллитов оксидов железа. По морфологическим и магнитоградулометрическим данным эти оксиды в основном представлены зернами магнетита, близкими по размерам к однодоменным.

Описание исследуемых в настоящей работе образцов приведено в табл. 1. Визуально раковины фораминифер с железосодержащими образованиями можно разделить на два типа (рис. 1):

1) светлоокрашенные полупрозрачные раковины, сквозь тонкую поверхность которых просвечивают темноокрашенные корки, выстилающие полностью или частично внутреннюю поверхность (образцы F_1 и F_2);

2) светлоокрашенные раковины, на поверхности которых нарастают микрористаллические (а возможно и аморфные) минеральные агрегаты в виде корок и скоплений черного цвета (образцы F_{s1} , F_{s2} и F_{s3}).

По данным РСМА (табл. 2) раковины фораминифер имеют преимущественно карбонатный (кальцитовый) состав. Они могут быть как неизмененными, хорошей сохранности, так и затронутые процессами перекристаллизации с укрупнением зерен кальцита, или замещения опалом. Корки и наросты отмечаются и на внешней, и на внутренней поверхностях раковин. При этом внутренние корки раковин первого типа состоят из оксидов (гидроксидов) железа, в то время как наросты и корки на раковинах второго типа обнаруживают наличие в их составе железа и марганца. Вероятно, это скрытокристаллические агрегаты оксидов и гидроксидов железа и марганца. Кроме оксидов встречается и пирит в виде отдельных агрегатов, иногда фрамбоидов.

Кроме того, с целью сравнительного анализа был синтезирован образец F_{art} , представляющий

Таблица 1. Описание исследуемых образцов.

Образец	Описание
F ₁	Порошковый препарат из истертых раковин видов <i>Globorotalia</i>
F ₂	Порошковый препарат из истертых раковин вида <i>Orbulina universa</i>
F _{s1}	Одиночная раковина вида <i>Globorotalia menardi</i>
F _{s2}	Одиночная раковина вида <i>Orbulina universa</i>
F _{s3}	Одиночная раковина вида <i>Globigerinoides conglobatus</i>
F _{art}	Порошковый препарат из истертых раковин вида <i>Orbulina universa</i> после гидротермального осаждения

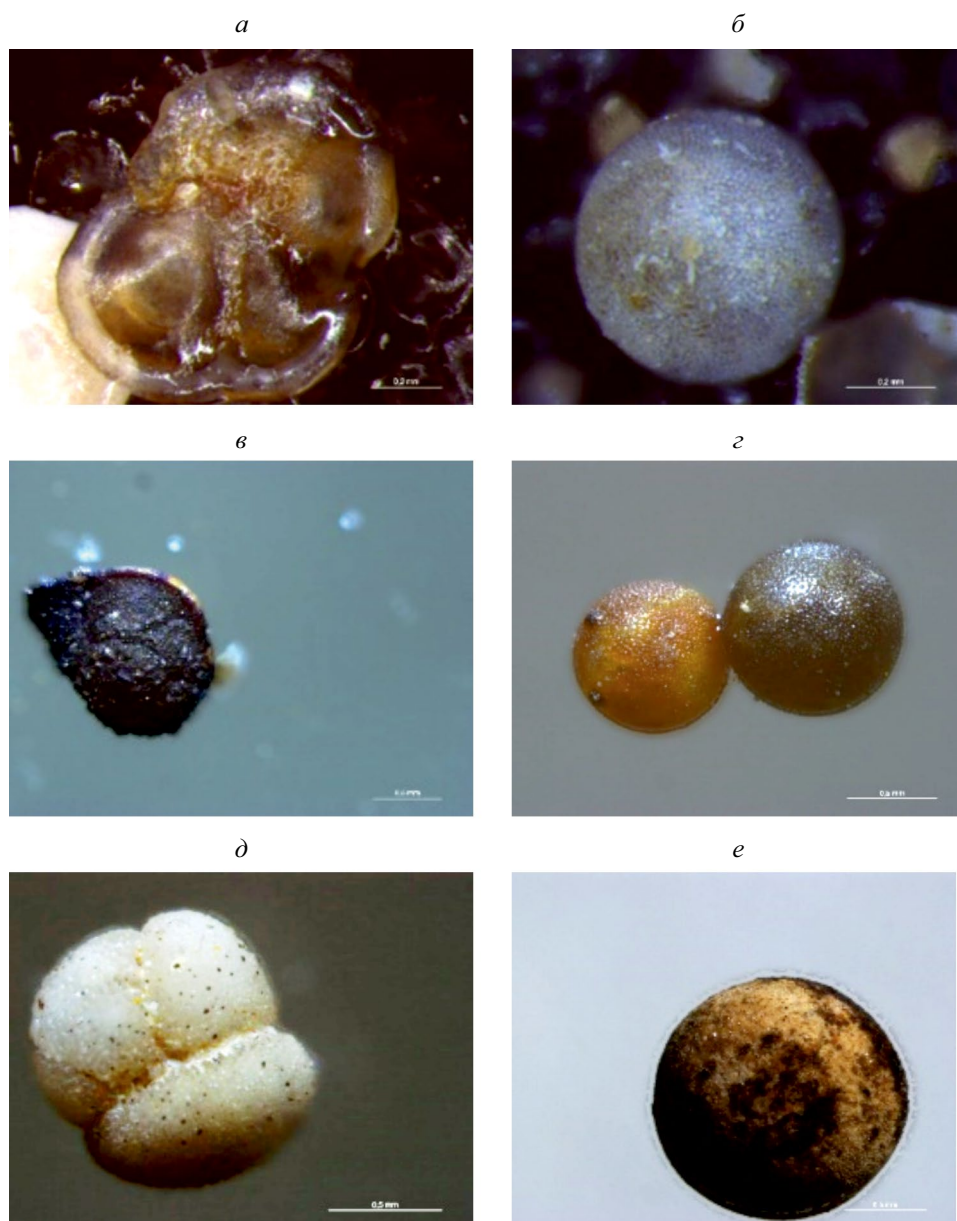


Рис. 1. Оптические изображения образцов фораминифер: F₁ – *Globorotalia menardii* (а), F₂ – *Orbulina universa* (б), F_{s1} – *Globorotalia menardii* (в), F_{s2} – *Orbulina universa* (г), F_{s3} – *Globigerinoides conglobatus* (д), F_{art} – *Orbulina universa* (е).

собой порошковый препарат, состоящий из истертых раковин вида *Orbulina universa*, исходно не содержавших заметных внутренних и внешних темных включений. При этом была предпринята попытка экспериментально воспроизвести условия образования железосодержащих фаз на раковинах фораминифер [16–19]. Для этого был проведен гидротермальный синтез наночастиц оксидов железа в водной суспензии фораминифер: к 14 мл дистиллированной воды при непрерывном перемешивании добавляли навеску “чистых” незамещенных кальцитовых раковин массой 100 мг. Затем в полученной суспензии растворяли 0.001 моль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч., АО “ЛенРеактив”, Россия) и 0.002 моль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., РеактивТорг, Россия). После чего проводилось соосаждение гидроксидов железа (II) и (III) 25% раствором аммиака до выпадения темно-зеленого осадка ($\text{pH} = 12$). Полученную реакционную смесь переносили в тefлоновую ячейку стального автоклава объемом 15 мл. Автоклав герметично закрывали и проводили изотермическую выдержку его содержимого при 180°C , давлении 100 МПа в течение 4 часов. Далее фораминиферы с наночастицами оксидов железа на поверхности извлекали из автоклава, несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 60°C до постоянного веса.

Для более точной идентификации минералов железа в данной работе изучались магнитные свойства железосодержащих раковин. На рис. 2 представлены петли гистерезиса образцов, по которым определялись значения намагниченности насыщения M_s , остаточной намагниченности насыщения M_{rs} , коэрцитивной силы H_c и коэрцитивной силы по остаточной намагниченности H_{cr} . Измерения проводились как на порошках, представляющих собой растертые раковины фораминифер одного типа замещения, так и на одиночных раковинах. В последнем случае измеряемые величины магнитного момента могли быть близки к пределу чувствительности магнитометра (10^{-9} – 10^{-10} А·м²).

В табл. 3 приведены массы и параметры магнитного гистерезиса исследуемых образцов. Согласно данным магнитной гранулометрии [10] значения отношений M_{rs}/M_s и H_{cr}/H_c для всех образцов фораминифер указывают на то, что в них содержится значительное количество достаточно крупных одно- и малодоменных (псевдооднодоменных) частиц, а в искусственном образце F_{art} должно присутствовать большое количество более мелких (суперпарамагнитных) частиц.

Используя приближение логнормального распределения частиц по объему [20, 21], можно считать наиболее вероятные характерные размеры частиц в различных магнитных состояниях [22]. Плотность вероятности логнормального распределения записывается как

Таблица 2. Содержание химических элементов в железосодержащих образованиях образцов разных типов по данным РСМА, масс. % (без учета углерода)

Элемент	F ₁	F _{s2}	F _{art}
O	36.32	30.57	30.83
Mg	2.96	3.07	—
Al	3.97	3.74	1.17
Si	3.88	5.01	1.69
P	—	1.77	5.57
S	—	—	0.79
K	0.39	—	—
Ca	13.22	10.11	20.57
Ti	0.47	—	—
Mn	—	19.12	—
Fe	38.79	26.61	39.38

$$\varphi(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x/\alpha))^2}{2\sigma^2}\right), \tag{1}$$

где $x = v/v_p$ — отношение объема частицы к среднему объему, σ — стандартное отклонение и α — среднее значение соответствующего распределения Гаусса.

При моделировании рассматриваются четыре диапазона размеров зерен, соответствующие различным магнитным состояниям: суперпарамагнитные (SP), однодоменные (SD), псевдооднодоменные (PSD) и многодоменные (MD) частицы с соответствующими размерами 0–25, 25–40, 40–100 и 100–500 нм (см., например, [23–26]). Под PSD мы подразумеваем частицы с вихревыми структурами и небольшим количеством доменов, а вклад многодоменных частиц в гистерезисные характеристики пренебрегаем.

Введем относительные количества частиц, соответствующие указанным выше магнитным состояниям: n_{sp} , n_{sd} , n_{psd} и n_{md} . Относительное количество частиц каждой группы:

$$n = \int_{x_1}^{x_2} \varphi(x) dx / \int_{x_{min}}^{x_{max}} \varphi(x) dx, \tag{2}$$

где x_1 и x_2 — нижняя и верхняя границы диапазона объемов данной группы частиц соответственно, x_{min} ($d = 0$) и x_{max} ($d = 500$ нм) — минимальный и максимальный относительные объемы частиц соответственно, причем $x_2 \leq x_{max}$.

В работе [22] учитывалось, что в образцах содержится SP частицы, заблокированные магнитоэлектронным взаимодействием, которые могут давать вклад не только в намагниченность насыщения, но и в остаточную намагниченность образца. Поэтому

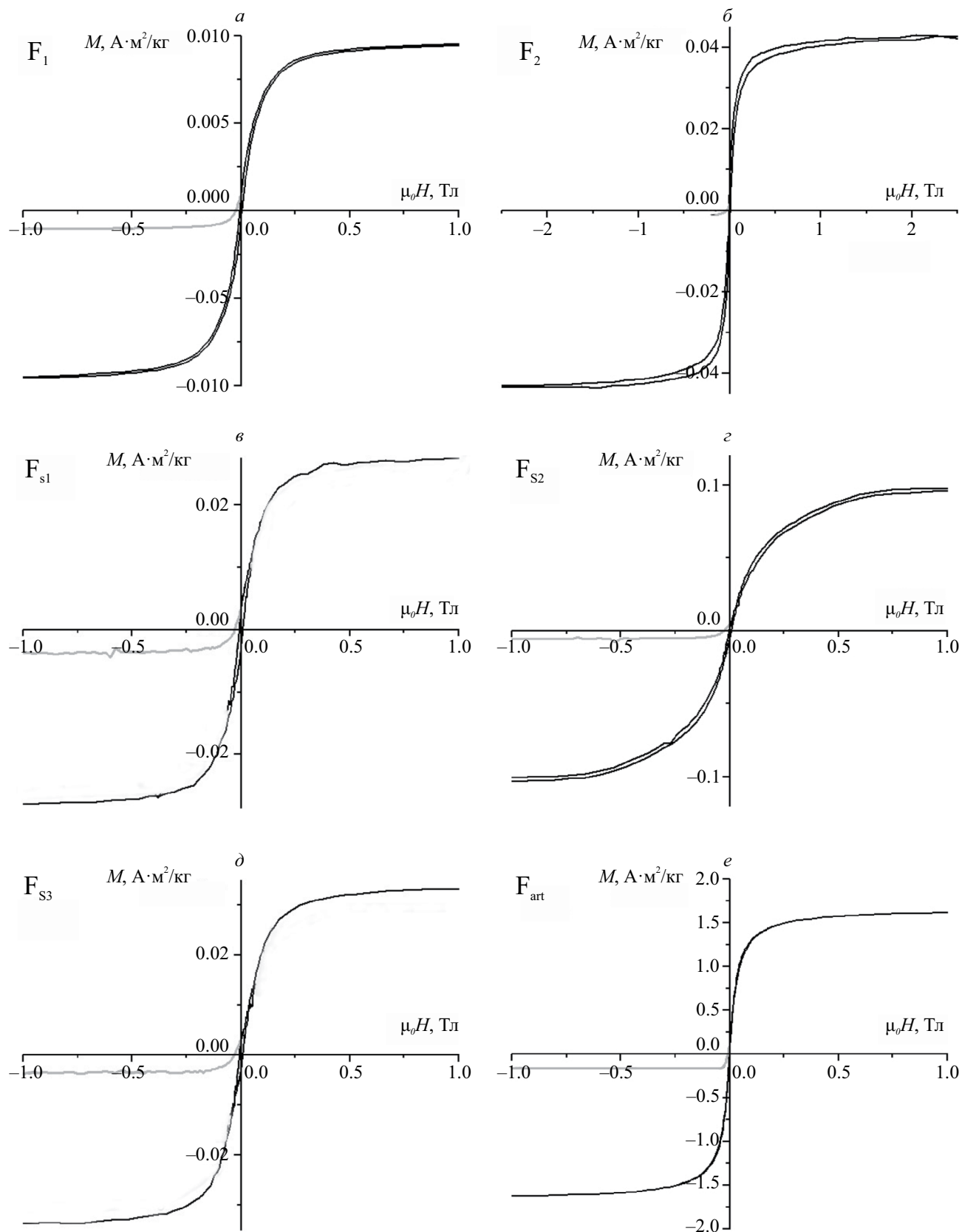


Рис. 2. Петли гистерезиса в поле меньше 1 Тл и кривые размагничивания обратным полем: образец F_1 (а), F_2 (б), F_{s1} (в), F_{s2} (г), F_{s3} (д), F_{art} (е). Значения намагниченности насыщения, полученные в поле 7 Тл, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры магнитного гистерезиса образцов фораминифер

Образец	m , мг	$\mu_0 H_c$, мТл	$\mu_0 H_{cr}$, мТл	M_s , А·м ² /кг	M_{rs} , А·м ² /кг	H_{cr}/H_c	M_{rs}/M_s
F ₁	10.59	4.7	25.0	0.010	0.0006	5.3	0.060
F ₂	10.63	6.0	35.0	0.043	0.0014	5.8	0.033
F _{s1}	0.10	9.0	30.0	0.027	0.0040	3.3	0.148
F _{s2}	0.10	7.0	20.0	0.090	0.0040	2.9	0.044
F _{s3}	0.08	1.0	32.0	0.033	0.0032	2.0	0.097
F _{art}	2.89	0.15	7.0	1.700	0.0120	46.7	0.007

Таблица 4. Доли объемной концентрации ферромагнитных частиц в соответствующих магнитных состояниях, d_{mean} — средний размер ферромагнитных частиц в образце

nbSP, %	C_{nbSP}	C_{bsp}	C_{sd}	C_{psd}	C_{md}	d_{mean} , нм
1	0.01	0.04	0.11	0.46	0.38	36
10	0.10	0.24	0.31	0.35	0.00	19
25	0.25	0.20	0.22	0.33	0.00	7

можно выделить две группы SP частиц: nbSP — незаблокированные (истинные) суперпарамагнитные частицы (0–15 нм) и bSP — заблокированные суперпарамагнитные частицы (15–25 нм) (см., например, [27]).

Для дальнейшего моделирования были выбраны три распределения по размерам частиц (табл. 4), первое из которых использовалось для образцов с малым содержанием nbSP частиц (порядка 1%), а два других для образца F_{art}, который, согласно магнитной гранулометрии, явно содержит значительно большее количество nbSP частиц.

Относительное количество nbSP частиц находится по формуле (2) при $x_1 = 0$, $x_2 = x_{\text{bsp}}$ (объем, соответствующий размеру блокирования, в нашем случае $d_{\text{bsp}} = 15$ нм). Тогда относительный средний объем nbSP частиц равен:

$$x_{\text{nbSP}} = \int_0^{x_{\text{bsp}}} x \varphi(x) dx. \quad (3)$$

Аналогично можно рассчитать относительные средние объемы остальных частиц в различных магнитных состояниях. В этом случае средние объем и размер ферромагнитных частиц в образце можно рассчитать по формулам:

$$\begin{aligned} v_{\text{mean}} &= v_p (n_{\text{nbSP}} x_{\text{nbSP}} + n_{\text{bsp}} x_{\text{bsp}} + \\ &+ n_{\text{sd}} x_{\text{sd}} + n_{\text{psd}} x_{\text{psd}} + n_{\text{md}} x_{\text{md}}), \\ d_{\text{mean}} &= (6 v_{\text{mean}} / \pi)^{1/3}. \end{aligned} \quad (4)$$

Тогда доля объемной концентрации незаблокированных ферромагнитных частиц в образце

$$C_{\text{nbSP}} = n_{\text{nbSP}} \frac{v_{\text{nbSP}}}{v_{\text{mean}}}, \text{ где } v_{\text{nbSP}} = v_p x_{\text{nbSP}}. \quad (5)$$

Наилучшие результаты для различных C_{nbSP} (согласующиеся с экспериментальными значениями M_{rs} , M_s , H_{cr} , H_c) были получены при использовании характерных размеров ферромагнитных частиц $d_p = 40$ нм (образцы фораминифер) и 15 нм (образец F_{art}) и соответствующих объемах сферической частицы $v_p = (\pi/6) \cdot d_p^3$.

При дальнейших вычислениях применялась модель однодоменных частиц с эффективной спонтанной намагниченностью (модель ОДЭН), учитывающая магнитостатическое взаимодействие между ферромагнитными частицами [28–30].

Используя модель ОДЭН, в приближении среднего поля можно учесть влияние магнитостатического взаимодействия и получить функции распределения случайных полей для любых объемных концентраций ферромагнетика [31]. Далее, используя экспериментальные значения намагниченностей (M_s , M_{rs}) и коэрцитивных сил (H_c , H_{cr}), можно рассчитать эффективные спонтанные намагниченности частиц: по насыщению $I_{s \text{ eff}}$ и по остаточной намагниченности насыщения $I_{rs \text{ eff}}$. Введение эффективных спонтанных намагниченностей позволяет оценить влияние неоднородности магнитного момента в объеме частицы, которая определяется образованием доменных и вихревых структур, а также возможной химической неоднородностью [32–34].

Для нахождения намагниченностей $I_{s \text{ eff}}$ и $I_{rs \text{ eff}}$ была решена обратная задача согласования теоретических значений этих намагниченностей с экспериментальными данными. В расчетах использовали безразмерную намагниченность ξ и объемную концентрацию C_f ферромагнитных частиц, участвующих в ее образовании:

$$\xi = \frac{M}{C_f I_{\text{eff}}}, \quad C_f = N \frac{v_{\text{mean}}}{V_s}. \quad (6)$$

Таблица 5. Объемные концентрации ферримагнетика в образцах C_f и соответствующие эффективные спонтанные намагниченности по остаточной намагниченности $I_{rs\text{ eff}}$. Для всех образцов эффективная спонтанная намагниченность насыщения $I_{s\text{ eff}} = 450 \cdot 10^3$ А/м

Образец	nbSP, %	$C_f, 10^{-3}$	$I_{rs\text{ eff}}, \text{ кА/м}$
F_1	1	0.01	236
F_2	1	0.05	140
F_{s1}	1	0.03	365
F_{s2}	1	0.11	94
F_{s3}	1	0.02	146
F_{art}	10	1.74	168
	25	1.74	201

Здесь M означает M_s или M_{rs} , N – число частиц со средним объемом v_{mean} и концентрацией C_f в образце объемом V_s . Величина намагниченности системы одноосных ферримагнитных частиц, случайно распределенных в цилиндрическом объеме, определяется с помощью модифицированного метода моментов и разложения в ряд Грама–Шарлье [31, 35].

Как указывалось выше, взаимодействие приводит к блокированию магнитных моментов части SP частиц, которые вносят вклад в остаточную намагниченность [35]. Тогда экспериментальные значения M_s и M_{rs} согласовываются с результатами расчетов по модели ОДЭН:

$$M_s = C_f I_{s\text{ eff}}, M_{rs} = C_f (1 - C_{\text{nbSP}} - C_{\text{md}}) I_{rs\text{ eff}}. \quad (7)$$

При моделировании использовали значение спонтанной намагниченности магнетита с учетом возможной нестехиометричности $I_s = 450 \cdot 10^3$ А/м [36]. Результаты приведены в табл. 5.

Для образцов фораминифер наилучшее согласие с экспериментальными данными получилось при доле истинных суперпарамагнитных частиц (nbSP) в ферримагнитной фракции не более 1%. При этом объемная концентрация ферримагнетика (нестехиометричный магнетит) в образцах невелика и находится в диапазоне 10^{-5} – 10^{-4} , а эффективная спонтанная намагниченность $I_{rs\text{ eff}}$ составляет порядка 100–350 кА/м. Судя по среднему размеру зерен (36 нм) и величине $I_{rs\text{ eff}}$, можно предположить, что магнитные свойства образцов фораминифер в основном определяют одно- и малодоменные частицы, близкие по составу к магнетиту.

Ферримагнитная фракция искусственного образца F_{art} , полученного гидротермальным синтезом магнетитовых зерен на скелетах фораминифер, содержит большую долю nbSP частиц. С учетом магнитогранулометрических отношений (см.

табл. 3) моделирование проводилось для значений долей 10 и 25% и среднего размера зерна 19 и 7 нм соответственно. При значительно большей концентрации ферримагнетика (порядка 10^{-3}) эффективная спонтанная намагниченность $I_{rs\text{ eff}}$ имеет тот же порядок величины, что и для образцов фораминифер.

Так как все исследованные образцы фораминифер содержали внутренние темные пленки, можно предположить, что в них магнетит имеет биогенное происхождение, средний размер зерен близок к границе однодоменности порядка 40 нм [10]. Для искусственного образца скелеты фораминифер не содержат внутренних темных пленок, а частицы магнетита, синтезированные на поверхности, имеют больший разброс по размерам, включая значительное количество суперпарамагнитных частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен состав и магнитные свойства железосодержащих образований, расположенных внутри и на поверхности раковин фораминифер из биогенных карбонатных донных осадков гидротермально активных районов Срединно-Атлантического хребта, а также искусственных образований, полученных методом гидротермального синтеза.

Раковины фораминифер были представлены двумя типами: преимущественно содержащие внутренние темноокрашенные корки или внешние микрокристаллические корки и скопления черного цвета. Кроме значительного содержания углерода, кислорода, кальция и железа в наростах на раковинах второго типа также обнаруживается большое количество марганца.

Измеренные параметры магнитного гистерезиса подтверждают наличие заметной ферримагнитной составляющей и, согласно данным магнитной гранулометрии, позволяют предположить преобладание в образцах фораминифер одно- и малодоменных частиц, а в случае искусственных образцов – более мелких суперпарамагнитных частиц.

Проведенное теоретическое моделирование гистерезисных характеристик исследуемых образцов позволило оценить состав и объемные концентрации ферримагнетика (нестехиометричный магнетит), дающего основной вклад в остаточную намагниченность. При этом объемная концентрация ферримагнетика в образцах невелика (10^{-5} – 10^{-4}), а эффективная спонтанная намагниченность составляет порядка 100–350 кА/м, что существенно больше, чем у гидроксидов железа, но меньше, чем у чистого магнетита. Скорее всего, это объясняется химической и магнитной неоднородностью зерен, средний размер которых порядка 40 нм.

Ферримагнитная фракция искусственных образцов содержит большую долю суперпарамагнитных

частиц. Моделирование показало, что эффективная спонтанная намагниченность имеет тот же порядок величины, что и для образцов фораминифер, но концентрация ферритмагнетика существенно выше, а средний размер зерен меньше (порядка 10–20 нм).

Авторы признательны И. Г. Добрецову, минералогу ООО “ПМГЭ”, за предоставленные для исследования пробы, А. Н. Бугрову, доценту кафедры физической химии СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, за проведение гидротермальной обработки раковин фораминифер.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”; “Геомодель”; “Ресурсный центр микроскопии и микроанализа”; “Рентгенодифракционные методы исследования”; “Центр инновационных технологий композиционных наноматериалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maliszewska I., Kocek D., Wanarska E.* // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2020. V. 56. No. 6. P. 244.
2. *Shi R.J., Lang J.Q., Wang T., Zhou N., Ma M.G.* // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2022. No. 10. Art. No. 937266
3. *Magnabosco G., Hauzer H., Fermani S. et al.* // *Mater Horizons.* 2019. No. 6. P. 1862.
4. *Takano H., Manabe E., Hirano M., Okazaki M.* // *Appl. Biochem. Biotech.* 1993. No. 40. P. 239.
5. *Moheimani N.R., Web J.P., Borowitzka M.A.* // *Algal Res.* 2012. No. 1. P. 120.
6. *Titelboim D., Sadekov A., Blumenfeld M. et al.* // *Ecol. Indic.* 2021. V. 120. Art. No. 106931.
7. *Dorozhkin S.V.* // *Biomatter.* 2011. No. 1. P. 3.
8. *Pawlowski J., Majewski W.* // *J. Foraminifer Res.* 2011. V. 41. No. 1. P. 3.
9. *Yang H., Peng X., Gooday A.J. et al.* // *Geochem. Persp. Lett.* 2022. No. 21. P. 23.
10. *Kirshvink J.L.* *Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms. A new biomagnetism.* N.Y.: Plenum Press, 1985. 287 p.
11. *Габлина И.Ф., Демина Л.Л., Дмитренко О.Б. и др.* // *Океанология.* 2011. Т. 51. № 3. С. 505.
12. *Габлина И.Ф., Дмитренко О.Б., Хусид Т.А., Либи-на Н.В.* // *Литология и полезные ископаемые.* 2019. № 6. С. 592.
13. *Хусид Т.А., Оськина Н.С., Лукашина Н.П. и др.* // *Стратиграфия. Геол. корр.* 2018. Т. 26. № 1. С. 115.
14. *Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Попова Е.А. и др.* // *Литология и полезн. ископ.* 2021. № 2. С. 101.
15. *Sergienko E., Janson S., Kharitonskii P. et al.* // In: *Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems.* Chapter 9. Cham: Springer, 2023.
16. *Pierre S., Gysi A.P., Monecke T.* // *Geofluids.* 2018. V. 2018. Art. No. 1389379.
17. *Kennedy C.B., Scott S.D., Ferris F.G.* // *Geomicrobiol. J.* 2003. V. 20. No. 3. P. 199.
18. *Ding K., Seyfried W.E. Jr., Zhang Z. et al.* // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 237. No. 1–2. P. 167.
19. *Agarwal D.K., Palayil J.K.* // *Sci. Reports.* 2022. V. 12. No. 1. Art. No. 6811.
20. *Olin M., Anttila T., Dal Maso M.* // *Chem. Phys.* 2016. V. 16. P. 7067.
21. *Fujihara A., Tanimoto S., Yamamoto H., Ohtsuki T.* // *J. Phys. Soc. Japan.* 2018. V. 87. Art. No. 034001.
22. *Kharitonskii P., Bobrov N., Gareev K. et al.* // *J. Magn. Magn. Mat.* 2022. V. 553. Art. No. 169279.
23. *Dunlop D.J.* // *J. Geophys. Res.* 1973. V. 78 P. 1780.
24. *Butler R.F., Banerjee S.K.* // *J. Geophys. Res.* 1975. V. 80. P. 4049.
25. *Moskowitz B., Banerjee S.K.* // *IEEE Trans. Magn.* 1979. V. 15. No. 5. P. 1241.
26. *Nagy L., Williams W., Tauxe L., Muxworthy A.R.* // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2019. V. 20. No. 6. P. 2907.
27. *Kharitonskii P.V., Gareev K.G., Ionin S.A. et al.* // *J. Magn.* 2015. V. 20. P. 221.
28. *Харитонский П.В.* // *ФТТ.* 1997. Т. 39. № 1. С. 185.
29. *Kharitonskii P., Kirillova S., Gareev K. et al.* // *IEEE Trans. Magn.* 2020. V. 56. Art. No. 7200209.
30. *Харитонский П.В., Костеров А.А., Гурьев А.К. и др.* // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 9. С. 1527; *Kharitonskii P.V., Kostrov A.A., Gurylev A.K. et al.* // *Phys. Solid State.* 2020. V. 62. P. 1691.
31. *Альмиев А.С., Ралин А.Ю., Харитонский П.В.* // *ФММ.* 1994. Т. 78. № 1. С. 28.
32. *Roberts A.P., Almeida T.P., Church N.S. et al.* // *J. Geophys. Res. Solid Earth.* 2017. V. 122. P. 9534.
33. *Starowicz M., Starowicz P., Żukrowski J. et al.* // *J. Nanopart. Res.* 2011. V. 13. P. 7167.
34. *Roberts A.P., Tauxe L., Heslop D. et al.* // *J. Geophys. Res. Solid Earth.* 2018. V. 123. P. 2618.
35. *Kharitonskii P., Zolotov N., Kirillova S. et al.* // *Chin. J. Phys.* 2022. V. 78. P. 271.
36. *Dunlop D.J., Özdemir Ö.* *Rock magnetism: fundamentals and frontiers.* Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1997. 573 p.

Modeling of magnetic hysteresis parameters in foraminiferal shells of the Mid-Atlantic Ridge

**E. S. Sergienko¹, S. Yu. Janson¹, K. G. Gareev^{2, *}, P. V. Kharitonskii³, A. Yu. Ralin⁴,
T. S. Sheidaev², E. A. Setrov²**

¹Saint Petersburg University, St. Petersburg, 199034 Russia

²Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197022 Russia

³Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

⁴Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia

**e-mail: kggareev@etu.ru*

The composition and magnetic properties of foraminifers from bottom sediments of the Mid-Atlantic Ridge and their artificial analogues obtained by hydrothermal synthesis have been studied. The presence of magnetic hysteresis and theoretical modeling of hysteresis characteristics made it possible to assume the presence of grains of nonstoichiometric magnetite in single and low-domain states.

УДК 548:537.611.44

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ КОМПОЗИЦИОННО МОДУЛИРОВАННЫХ НИТЕЙ НА ОСНОВЕ 3-D МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. Е. А. Денисова^{1, 2, *}, Л. А. Чеканова¹, С. В. Комогорцев^{1, 3}, Р. С. Исхаков¹,
И. Г. Важенина^{1, 2}, И. В. Немцев^{1, 2, 4}, О. А. Ли^{2, 4}

¹Институт физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения “Федеральный исследовательский центр Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева”,
Красноярск, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

*E-mail: len-den@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Обсуждаются результаты исследования характеристик спектров ферромагнитного резонанса массивов нитей Co-Ni, Co-Fe-Ni с различным композиционным профилем, осажденных в поликарбонатные трековые мембраны. Исследовано влияние межфазных границ и градиентов концентрации на эффективное поле исследуемых нитей. Наблюдается аномальная угловая зависимость резонансных полей ФМР для ансамблей таких нитей при плотности пор в мембране ~18%.

DOI: 10.31857/S0367676524040131, EDN: QHMYLL

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные композитные нанонити, осажденные в поры различных матриц, являются хорошими кандидатами для создания новых высокочувствительных сенсоров, элементов магнитной памяти, микромагнитов, микроволновых устройств, таких, например, как настраиваемые СВЧ-фильтры, устройств спинтроники [1–5]. Магнитное поведение наноматериалов определяется их размерностью, особенностями кристаллической структуры и компоновки составных элементов. С этой точки зрения, для достижения уникального сочетания свойств наиболее перспективным является создание нанонитей с различными типами геометрических и композиционных модуляций. Процессы осаждения металлов из растворов открывают перспективу низкотемпературного синтеза разнообразных композиционно-модулированных систем. Создание магнитного потенциала специальной, наперед заданной формы, в нитях посредством

синтеза материалов с градиентом концентрации, создает возможность управления интегральными технически важными характеристиками [6–9].

Следует отметить, что магнитные свойства массивов нанопроволок могут отличаться от свойств отдельных нитей. В эффективную анизотропию массива нанонитей будут вносить вклад как анизотропия формы и магнитокристаллическая анизотропия отдельных нанопроволок, так и анизотропия ансамбля нанонитей, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием в массиве, что в итоге определит магнитные свойства композиционных материалов магнитные нанонити — матрица [8,10].

В данной работе приведены результаты исследования спектров ФМР массивов нитей на основе 3-d металлов различной архитектуры (с линейным градиентом концентрации Ni, ядро-оболочка или мультисегментных), осажденных в матрице поликарбонатных трековых мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Массивы нитей Co-Ni получены в поры поликарбонатных трековых мембран (ПКТМ) с диаметром пор 0.4 мкм методом химического осаждения, основанном на реакции восстановления солей металлов из водных растворов. В состав растворов для осаждения нитей в поры мембран входили соли металлов (сульфат никеля NiSO_4 или кобальта CoSO_4), соль Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$; комплексообразующая добавка — цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, стабилизатор pH (буферный раствор) — сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В качестве восстановителя использовался гипофосфит натрия NaPO_2H_2 . Осаждение проводилось при температуре 80°C , величина pH поддерживалась добавлением раствора NaOH.

Были синтезированы Co-Ni нити с различным композиционным градиентом вдоль оси нити внутри поры ПКТМ (с линейным изменением концентрации Ni от 30 до 70 ат. % — “smooth” — серия A или ступенчатым — “step-like”). Нити с градиентом состава “step-like” получены в нескольких модификациях: серия B — Co/Ni нити и серия C — Co/Fe/Ni нити, состоящие из чередующихся слоёв различного состава (MS); серия D — нить с коаксиальной фазовой сегментацией Co@Ni (CS) представляет собой цилиндрический кобальтовый сердечник в никелевой оболочке. Толщина стенок никелевых трубок составляла ~ 100 нм, кобальтовый сердечник имеет диаметр ~ 200 нм. Также были синтезированы нити из сплава Co-Ni с однородным распределением элементов вдоль оси нити — серия E. Детально технология осаждения нитей с градиентом химического состава в поры ПКТМ описана в нашей работе [11]. Градиент содержания Co и Ni вдоль оси нитей контролировался методом EDX анализа. Синтезированные образцы исследовались методами электронной микроскопии (сканирующие микроскопы S5500 и TM3000 Hitachi с приставкой для энерго-дисперсионного анализа) и рентгеновской дифракции (ДРОН 3). Измерения полевых зависимостей намагниченности проводились на вибрационном магнитометре. Спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) регистрировались на частоте 9.4 ГГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа на образцах нитей различного состава, показали, что исследуемые нити в порах ПКТМ действительно представляют композиционный материал с химическим составом стержня и оболочки для CS нитей, отдельных сегментов для MS нитей, соответствующим технологически заданному регламенту. На рис. 1 представлены РЭМ изображения Co-Ni нитей и поверхности ПКТМ с различной плотностью пор, а также распределение элементов вдоль продольной оси нитей с линейным (рис. 1д)

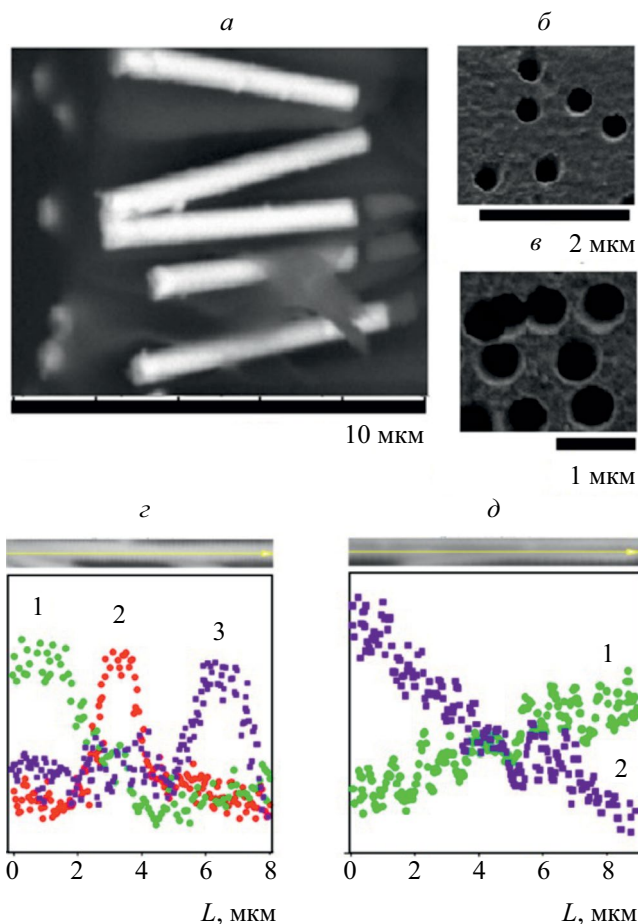


Рис. 1. РЭМ изображения нитей Co-Ni (а); вид сверху на ПКТМ с пористостью 7% (б) и 18% (в); данные EDX анализа, демонстрирующие “step-like” градиент содержания 1 — Co, 2 — Fe и 3 — Ni (г) и “smooth” градиент 1 — Co и 2 — Ni (д) вдоль оси стержня.

и ступенчатым (рис. 1г) градиентами концентрации. Следует отметить, что особенностью метода химического осаждения является тот факт, что одновременно с восстановлением ионов металлов происходит восстановление фосфора. Т.е. в нитях, полученных с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя, всегда присутствует некоторое количество фосфора, зависящее от количества восстановителя в растворе для осаждения и pH раствора. В свою очередь содержание фосфора в осаждаемом сплаве определяет размер зерна и тип кристаллической решетки [12]. В нашей работе содержание фосфора в сплавах Co(P), Ni(P) и Fe(P) не превышало 5 ат. %, по данным рентгеновской дифракции Ni и Co в нитях всех типов были кристаллическими с ГЦК структурой.

Установлено, что спектры ФМР для однородных нитей (при отсутствии любого градиента концентрации), осажденных в поры мембраны с номинальным

Таблица 1. Характеристики спектров ФМР градиентных нитей.

Сегмент Серия образцов	Co BMS	Ni BMS	Co CMS	Fe CMS	Ni CMS	Co DCS	Ni DCS	CoNi AGr	CoNi E
H_r , кЭ	1.15	2.3	1.14	0.51	1.68	0.95	2.1	2.4	1.2
ΔH , кЭ	0.9	1.3	0.5	0.3	0.8	0.8	1.15	0.9	0.4
$H_{\text{eff}}^{\text{call}}$, кЭ	4.4	1.5	4.4	5.45	1.5	5.1	1.76	2.48	2.48
$H_{\text{eff}}^{\text{exp}}$, кЭ	2.3	1.16	2.32	2.95	2.29	2.51	1.36	1.06	2.26

диаметром $d \sim 400$ нм, состоят из одной линии поглощения с резонансными полями H_r 1.3 кЭ для кобальтовой нити (1.1 кЭ для $d \sim 200$ нм), 1.64 кЭ для никелевой трубки, 1 кЭ в случае никелевых нитей и 1.2 кЭ для нитей из сплава CoNi. Спектры ФМР исследуемых Co/Ni, Co/Fe/Ni и Co@Ni нитей с различными композиционными профилями состоят из нескольких пиков. Разложение спектров на отдельные резонансные пики, соответствующие различным элементам композиционных нитей, показало, что положение этих пиков не совпадает с положением пиков для реперных образцов в отличие от данных работы [3]. Характеристики спектров ФМР (значения резонансного поля и ширины линии резонансного поглощения ΔH) для нитей с различным композиционным градиентом представлены в табл. 1. Создание градиента концентрации типа “step-like” обеих модификаций вызывает значительное увеличение значений H_r и ΔH ФМР для сегментов Ni, для сегментов Co и Fe изменение величины H_r не превышает 12%. В случае композиционной модуляции “smooth” значение H_r для градиентных CoNi нитей увеличилось в два раза по сравнению с H_r для нитей из однородного сплава CoNi.

Магнитная анизотропия массива нанопроволок определяется двумя основными вкладами. Во-первых, магнитная анизотропия формы отдельной проволоки, H_{sh} — соответствующий вклад в общее поле анизотропии. Второй вклад обусловлен магнито-дипольной связью между проволоками и приводит к формированию магнитной анизотропии типа легкая плоскость (совпадающей с плоскостью мембраны) и характеризующейся полем H_{dip} . Вклад в магнитную анизотропию, вносимый кристаллической текстурой, в случае ГЦК решетки Co и Ni сегментов можно считать незначительным по сравнению с анизотропией формы. Вклад диполь-дипольного взаимодействия между проволоками может быть оценен как $H_{\text{dip}} = 6Pf\pi M_s$, где P — пористость материала, f — заполняющий фактор (оценивается по электронно-микроскопическим исследованиям), M_s — намагниченность насыщения [3], а вклад анизотропии формы как $H_{\text{sh}} = 2\pi M_s$. В итоге $H_{\text{eff}} = 2\pi(3P-1)M_s$.

При приложении поля вдоль оси проволок уравнение Киттеля [13] будет иметь следующий вид:

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_r + 2\pi M_s(1 - 3Pf), \quad (1)$$

где $\gamma = g\mu_B/\hbar$ — гиромагнитное соотношение, $g = 2$, P — пористость материала. В этом случае при пористости мембраны порядка 35% второе слагаемое этого уравнения будет обращаться в 0, резонансное поле для такого композиционного материала как “массив металлических нанонитей в порах ПКТМ” будет изотропным. Таким образом, величина H_r не будет зависеть ни от намагниченности нитей (состава сплава), ни от ориентации образца относительно внешнего поля.

На рис. 2 представлены спектры ФМР коаксиальных нитей, измеренные при различной ориентации продольной оси нити относительно внешнего поля для мембран с различной плотностью пор. Разложение составного спектра на отдельные резонансные пики показало, что кроме соответствующих сердечнику из Co и Ni оболочке пиков, в спектре наблюдается дополнительный пик, соответствующий, по-видимому ансамблю композиционных нитей. Видно, что при увеличении плотности пор до 18%, величина и полевые координаты этого дополнительного пика в спектре ФМР практически не зависят от направления внешнего поля. Таким образом, данный образец, представляющий собой пластину из анизотропного композитного материала, демонстрирует значительный изотропный вклад в резонансное поглощение СВЧ. Мы связываем такое поведение с тем, что при плотности распределения нитей $\sim 18\%$ вклад диполь-дипольного взаимодействия сопоставим с вкладом анизотропии формы. На рис. 3 представлены угловые зависимости резонансных полей $H_r(\varphi)$ ($\varphi = 0$ соответствует направлению внешнего поля вдоль продольной оси нитей) спектров ФМР для нитей с различным концентрационным профилем. В случае мембран с плотностью пор 5–7% угловая зависимость $H_r(\varphi)$ имеет вид близкий к поведению ферромагнитного образца в форме вытянутого цилиндра с большим аспектным соотношением (рис. 3а и 3в). Аномальной для нитей угловой зависимостью резонансных полей для одного из пиков в составном спектре СВЧ поглощения (значение резонансного поля остается практически неизменным ~ 3200 Э независимо от

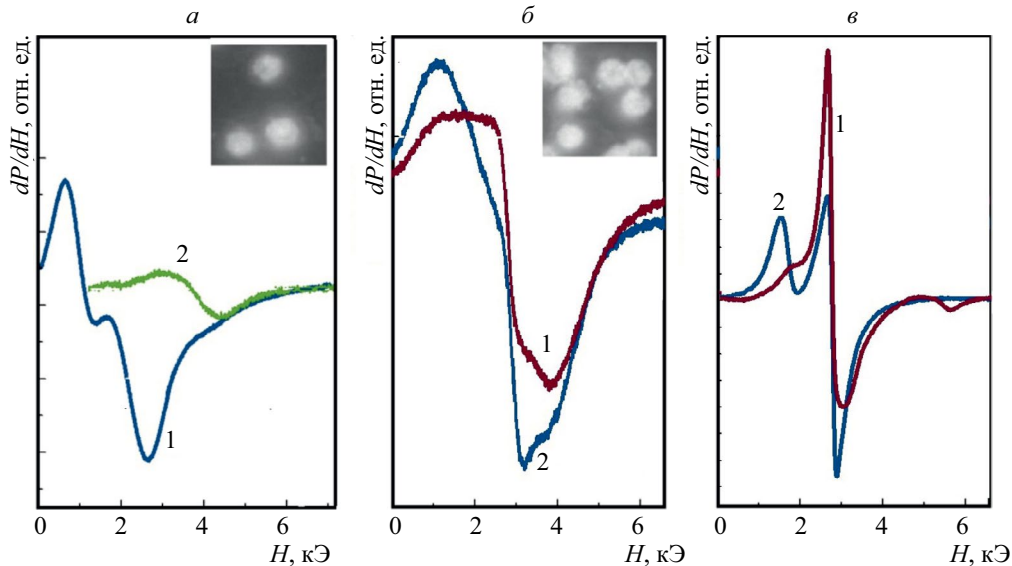


Рис. 2. Спектры ФМР коаксиальных Co@Ni нитей для мембран с различной плотностью пор: 7% (а) и 18% (б) и Co-Ni нитей с линейным градиентом концентрации Ni для мембраны с плотностью пор 18% (в), измеренных при различной ориентации продольной оси нити относительно внешнего поля (1 – поле приложено вдоль продольной оси нити, 2 – перпендикулярно этой оси). На врезках РЭМ изображения поверхности соответствующих ПКТ мембран с осажденными Co@Ni нитями.

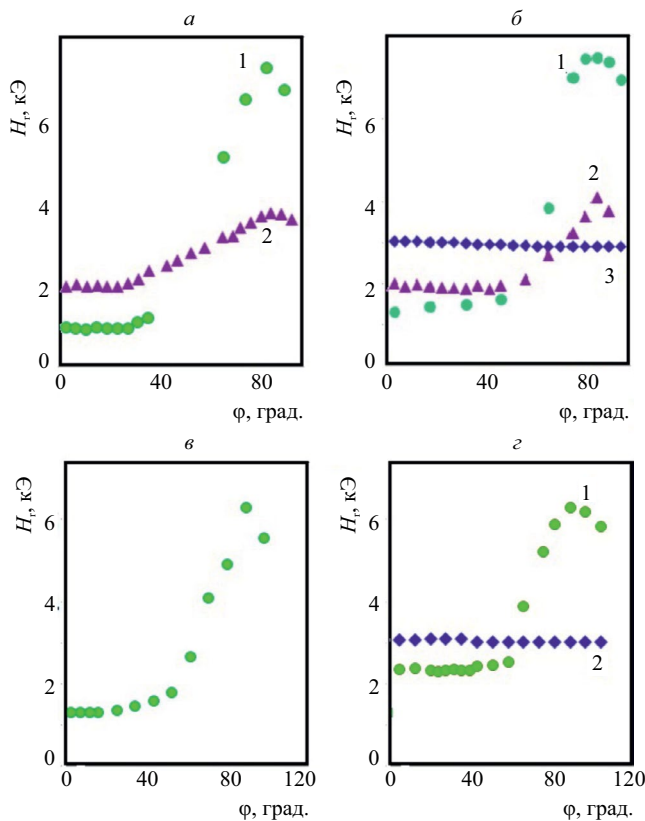


Рис. 3. Угловые зависимости резонансного поля ФМР для коаксиальных Co@Ni нитей в ПКТ мембране с пористостью 5% (а) и 18% (б) (1 – для Co сердечника, 2 – оболочки из Ni, 3 – дополнительный пик). Зависимости $H_r(\varphi)$ для однородных CoNi нитей в ПКТ мембране с пористостью 5% (в) и для градиентных CoNi нитей в ПКТ мембране с пористостью 18% (г) (1 – для CoNi сплава, 2 – дополнительный пик). $\varphi=0$ соответствует направлению внешнего поля вдоль продольной оси нитей

ориентации внешнего поля по отношению к продольной оси нити) в случае $P>18\%$ характеризуются спектры ФМР композиционно модулированных

нитей как со ступенчатым (рис. 3б), так и с линейным (рис. 3г) градиентами концентрации элементов вдоль оси нити. Аномальная для нитей угловая зависимость $H_r(\varphi)$ наблюдается при меньшей плотности пор, чем предсказывается уравнением 1 для бесконечного цилиндра, что может быть связано с дополнительным вкладом в поле анизотропии, вносимым композиционной модуляцией нитей, наличием межфазных границ, изменением анизотропии формы нитей за счет их конечной длины ~ 8 мкм. Путем сравнения экспериментальных и расчетных согласно уравнению (1) значений H_r были оценены величины дополнительной анизотропии $H_{\text{эф}}$ (табл. 1). Наблюдаемый дополнительный вклад в $H_{\text{эф}}$ в случае Co@Ni стержня типа ядро-оболочка (2.6 кЭ) больше, чем для двухсегментного Co/Ni стержня (2.1 кЭ). Мы предполагаем, что источником этого вклада являются межфазные границы композитных стержней. В этом случае больший вклад в $H_{\text{эф}}$ в стержнях типа ядро-оболочка объясняется большей площадью межфазной поверхности

в сравнении с аналогичной площадью мультисегментных стержней.

Неоднородность концентрации Co или Ni на границах слоев может вызвать эффекты градиентной анизотропии (то есть локальные изменения эффективной магнитной анизотропии вдоль оси стержня). Такие отклонения магнитной анизотропии могут приводить к варьированию резонансных полей для разных сегментов нитей и проявляться в увеличении ширины линии ФМР. Ширина линии ФМР для нитей Ni/Co, нитей Co@Ni и градиентных CoNi нитей действительно больше на 40, 60 и 55% соответственно, чем для однородных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения в поры ПКТМ получены массивы нитей с различными композиционными профилями: с коаксиальной (Co@Ni) и продольной (Co/Ni, Co/Fe/Ni) ступенчатой сегментацией, линейным изменением концентрации элементов вдоль продольной оси нити из CoNi сплава. Обнаружено, что при плотности пор в мембране ~18% массив градиентных нитей демонстрирует изотропное поглощение СВЧ. Продемонстрирована возможность управления характеристиками спектров ФМР композиционных материалов посредством варьирования архитектуры нитей (градиентные, ядро-оболочка или мультисегментные) и морфологических особенностей матрицы (пористость).

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pereira A., Palma J.L., Vázquez M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 5033.
2. *Rial J., Proenca M.P. // Nanomaterials.* 2020. V. 10. P. 2403.
3. *Darques M., Spiegel J., De la Torre Medina J. et al. // J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. P. 2055.
4. *Parkin S.S., Hayashi M., Thomas L. et al. // Science.* 2008. V. 320. No. 11. P. 190
5. *Wang D.-S., Mukhtar A., Wu K.-M., Gu L., Cao X. // Materials.* 2019. V. 12. P. 3908.
6. *Zeng M., Yang H., Liu J., Yu R. // J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. Art. No. 17B514.
7. *Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Каневский В.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 8. С. 1090; *Zagorskiy D.L., Doludenko I.M., Kanevsky V.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 8. P. 848.
8. *Yang H., Li Y., Zeng M. et al. // Sci. Reports.* 2016. V. 6. Art. No. 20427.
9. *Méndez M., Gonzalez S., Vega V. et al. // Crystals.* 2017. V. 7. No. 3. P. 66.
10. *Bran C., Ivanov Y.P., Kosel J. et al. // Nanotechnology.* 2017. V. 28. No. 9. Art. No. 095709.
11. *Denisova E.A., Chekanova L.A., Komogortsev S.V. et al. // IEEE Trans. Magn.* 2022. V. 58. No. 2. Art. No. 2300805.
12. *Iskhakov R.S., Chekanova L.A., Denisova E.A. // IEEE Trans. Magn.* 1997. v. 33. No. 5. P. 3730.
13. *Kittel C. // Phys. Rev.* 1948. V. 73. No. 2. P. 155.

Ferromagnetic resonance and magnetic anisotropy of 3-d metal wires with gradients of composition

E.A. Denisova^{1, 2, *}, L.A. Chekanova¹, S.V. Komogortsev^{1, 3}, R. S. Iskhakov¹, I. G. Vazhenina^{1, 2}, I. V. Nemtsev^{1, 2, 4}, O.A. Li^{2, 4}

¹*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

²*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

³*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

⁴*Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*e-mail: len-den@iph.krasn.ru

We discussed experimental results concerning the ferromagnetic resonance spectra characteristics of Co-Ni and Co-Fe-Ni wires arrays with different gradients of composition deposited into porous of track etched polycarbonate membranes. The influence of interfacial boundaries and concentration gradients on the effective field of the investigated wires has been studied. An anomalous angular dependence of the FMR resonance fields is observed for wires arrays with a membrane pore density of ~18%.

УДК 537.635

ИССЛЕДОВАНИЕ НАГРЕВА В РЕЖИМЕ ФМР ИЗОТРОПНОГО СУПЕРПАРАМАГНЕТИКА НА ПРИМЕРЕ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИГИДРИТА БИОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2024 г. С. В. Столяр^{1, 2, *}, О. А. Ли^{1, 2}, А. М. Воротынов³, Д. А. Великанов^{1, 3}, Н. Г. Максимов¹, Р. С. Исхаков³, В. П. Ладыгина¹, А. О. Шохрина^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия

³Институт физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

*E-mail: stol@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Получены и охарактеризованы наночастицы ферригидрита. Изучены зависимости нагрева порошков в режиме накачки высокочастотным электромагнитным полем в постоянном магнитном поле. Показано, что экспериментальная зависимость температуры частиц от напряженности постоянного поля находится в хорошем согласии с теорией ферромагнитного резонанса для изотропного суперпарамагнетика.

DOI: 10.31857/S0367676524040143, EDN: QNIXKQ

ВВЕДЕНИЕ

При перемагничивании ферромагнитных наночастиц в переменном магнитном поле их температура повышается, что может быть использовано для нагрева биологических тканей при гипертермии — вспомогательном методе лечения рака, заключающемся в нагреве тканей до 41–45°C [1]. В работах [2,3] предлагалось использовать явление ферромагнитного резонанса (ФМР) для нагрева магнитных порошков.

Движение вектора намагниченности M во внешнем магнитном поле H_{eff} описывается уравнением Ландау-Лифшица [4]:

$$\dot{M} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{\text{eff}} - \frac{\gamma \xi}{M} \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{\text{eff}}), \quad (1)$$

где γ — гиромагнитное отношение, ξ — параметр затухания.

Температурная зависимость намагниченности M_z суперпарамагнитных частиц описывается функцией Ланжевена [4]:

$$\langle M_z / M \rangle = L(\sigma) = \text{cth } \sigma - \sigma^{-1}, \quad (2)$$

где $\sigma = MVH/kT$, M — намагниченность при 0 К, V — объем частицы, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Если на намагниченность M кроме постоянного поля H действует высокочастотное СВЧ поле с частотой ω и амплитудой h ортогонально внешнему полю H , возможно резонансное поглощение СВЧ энергии (ферромагнитный резонанс ФМР). Резонансная частота ФМР изотропного суперпарамагнетика ω_0 зависит от эффективного параметра релаксации η [4]:

$$\omega_0 = \gamma H(1 + \eta^2), \quad \eta = \xi \cdot (L^{-1} - \sigma^{-1}). \quad (3)$$

Мощность высокочастотного поля, поглощаемая единицей объема изотропного суперпарамагнетика, в случае круговой поляризации описывается уравнением [4]:

$$P = \frac{L\eta\omega^2\gamma h^2 M}{(\gamma H - \omega)^2 + (\eta\gamma H)^2}. \quad (4)$$

Для линейно поляризованной электромагнитной волны поглощаемая мощность равна [4]:

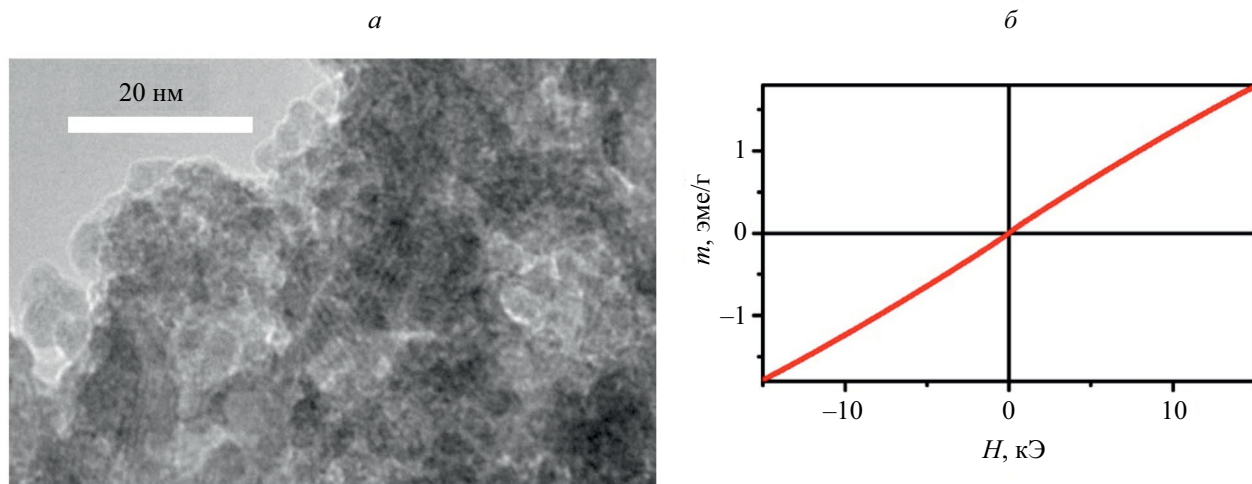


Рис. 1. Микрофотография частиц ферригидрита (а), зависимость $M(H)$, записанная при комнатной температуре (б).

$$P' = 1/2(P(\omega) + P(-\omega)), \quad (5)$$

где P определяется уравнением (4).

Ферригидрит является антиферромагнетиком, согласно результатам нейтронографии температура Нееля 350 К [5]. Величина намагниченности насыщения при 4.2 К составляет около 20 Гс [6]. В работе [7] из измерений температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ в режимах ZFC (zero field cooling) и FC (field cooling) получена температура блокировки 25 К. Согласно соотношению Нееля–Брауна, описывающего зависимости температуры блокировки от времени измерения, температура блокировки для резонансных исследований (X-band) должна составлять около 100 К. В работе [7] исследованы частотно-полевые зависимости $\nu(H)$ наночастиц ферригидрита при разных температурах. Зависимости носят линейный характер и описываются уравнением: $2\pi\nu/\gamma = H + H_A(1 - T/T^*)$, где H_A – поле анизотропии. При $T = 4.2$ К и $H = 0$ $2\pi\nu/\gamma = H_A$ (анизотропный суперпарамагнетик), $H_A = 7$ кЭ. При высоких температурах ($T > T^* = 50$ К при частоте СВЧ поля $f = 52$ ГГц) $H_A = 0$. Таким образом, частотно-полевая зависимость порошков ферригидрита при комнатной температуре описывается выражением $2\pi\nu/\gamma = H$, следовательно, ферригидрит является изотропным суперпарамагнетиком.

В данной работе на примере порошковых систем ферригидрита изучена зависимость температуры нагрева наночастиц в режиме ферромагнитного резонанса на частоте 8.9 ГГц и вполне сопоставление экспериментальных результатов с теоретическими зависимостями поглощенной мощности СВЧ поля для изотропного суперпарамагнетика [4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы ферригидрита были синтезированы биогенным способом бактериями *Klebsiella oxytoca* [7]. Фазовый состав, особенности распределения наночастиц по размерам изучены в работах [6–9]. Микрофотографии частиц были сделаны с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT7700. Измерения статических магнитных свойств частиц проводились на вибрационном магнитометре LakeShore VSM 8604 в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Кривые ФМР при разных температурах получены на ЭПР спектрометре Bruker ($f = 9.4$ ГГц) в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Измерения нагрева частиц в условиях накачки СВЧ полем при комнатной температуре проводились на ЭПР спектрометре SE/X-2544 (Radiopan) ($f = 8.9$ ГГц). Измерение температуры наночастиц производилось с помощью термопары Т-типа, электроды которой изготовлены из меди и константана, сигнал записывался двухкоординатным графопостроителем типа Н307/1. Изучаемый порошок насыпался в стеклянную пробирку с внутренним диаметром 2.5 мм. Масса порошка составляла около 10 мг. Рабочий спай термопары помещался непосредственно в порошок. Заметим, что в отсутствие образца при СВЧ накачке и развертке магнитного поля в диапазоне от 0 до 5 кЭ какого-либо изменения температуры не зафиксировано.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средний размер синтезированных частиц составил около 2–6 нм [8] (рис. 1а). На рис. 1б приведена зависимость намагниченности от напряженности

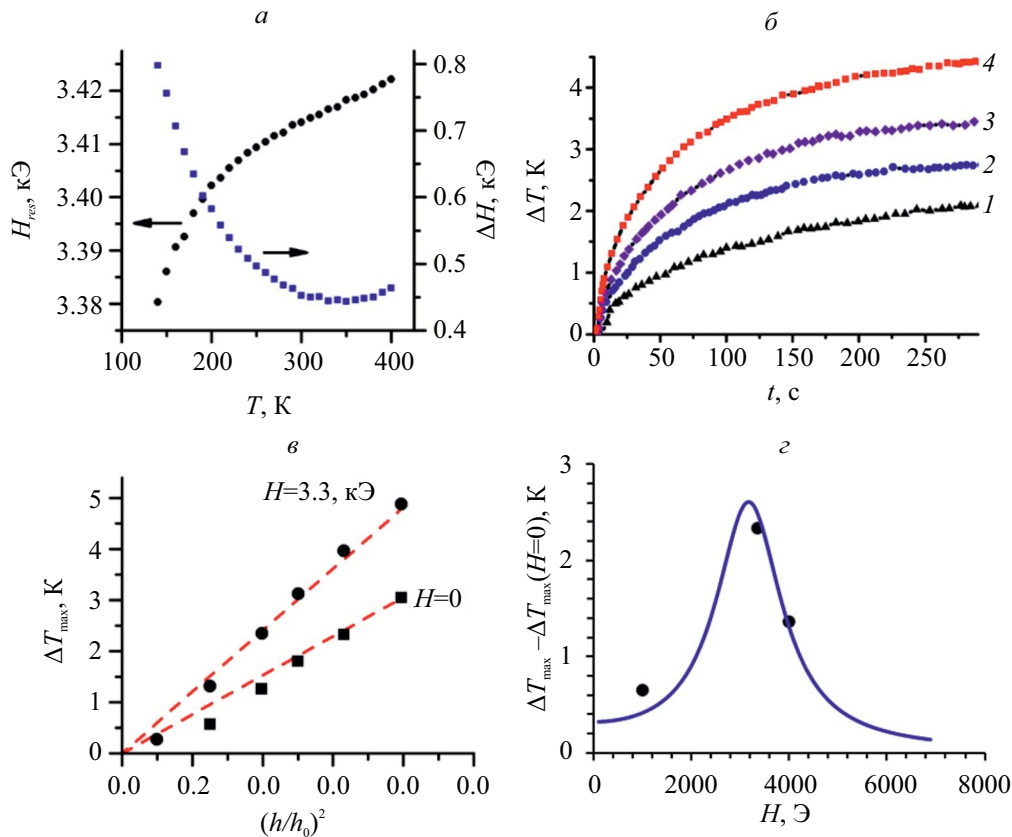


Рис. 2. Температурные зависимости резонансного поля H_{res} и ширины линии ΔH (а); изменение температуры порошков ферригидрита при СВЧ накачке в постоянном поле напряженностью (б): 1 – $H=0$, 2 – $H=1$ кЭ, 3 – $H=4$ кЭ, 4 – $H=3.3$ кЭ; зависимость максимального значения приращения температуры от квадрата амплитуды СВЧ (в); аппроксимация зависимости максимального нагрева от величины постоянного поля (г), и экспериментальные точки.

магнитного поля при комнатной температуре, которая является характерной для суперпарамагнитных порошков ферригидрита [6]. Намагниченность при 15 кЭ составила $1.78 \text{ эм} \cdot \text{г}^{-1}$.

На рис. 2а представлены зависимости резонансного поля H_{res} и ширины линии ΔH ФМР ($f=9.4$ ГГц) от температуры для высушенного золя, для изготовления которого биомасса культивировалась 5 дней [9]. Измерения были выполнены в температурном диапазоне от 140 до 400 К. При температуре 350 К зависимость $\Delta H(T)$ проходит через минимум, что может быть обусловлено температурой Нееля.

На рис. 2б представлены результаты исследований временной зависимости приращения температуры ΔT частиц при различных значениях постоянного магнитного поля H в СВЧ поле частотой $f=8.9$ ГГц. В поле, близком к резонансному ($H=3.3$ кЭ), наблюдается наибольший рост температуры (4.5 К) наночастиц, что свидетельствует о резонансном характере поглощения СВЧ энергии. В отсутствие постоянного магнитного поля

частицы нагреваются, по-видимому, вследствие воздействия электрической составляющей СВЧ излучения.

Считая, что поглощаемая мощность идет на нагрев частиц, можно записать $PVdt = cm\Delta T$, где P – мощность, поглощаемая единицей объема и определяемая уравнением (5), $c = 9.2 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – удельная теплоемкость ферригидрита, $m/V = \rho = 3.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ – его плотность [10]. Начиная с момента времени $t \approx 250$ с температура частиц перестает меняться, что свидетельствует о том, что мощность, поглощаемая порошком, становится равной мощности, рассеиваемой в окружающую среду. При установлении динамического равновесия с учетом нагрева только за счет воздействия магнитной составляющей СВЧ излучения:

$$\Delta T_{\text{max}} - \Delta T_{\text{max}}(H=0) = P\Delta t / (c\rho). \quad (6)$$

На рис. 2в показана зависимость максимального приращения температуры от квадрата амплитуды СВЧ поля. Зависимость имеет линейный характер, что находится в согласии с уравнением (4).

Таблица 1. Параметры подгонки.

M , Гс	d , нм	T , К	γ , Гц·Э ⁻¹	f , ГГц	ξ	h , Э
17	5.5	293	$1.76 \cdot 10^7$	8.9	0.015	2

На рис. 2г представлена аппроксимация зависимости ($\Delta T_{\max} - \Delta T_{\max}(H=0)$) от поля H уравнениями (4)–(6) при значении подгоночных параметров из табл. 1, полученные параметры (размер частиц, намагниченность, амплитуда СВЧ поля) согласуются с экспериментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биогенным способом синтезированы наночастицы ферригидрита, измерены зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля, получено значение намагниченности $1.78 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$ (при $H = 15 \text{ кЭ}$). Измерены зависимости резонансного поля ФМР H_{res} и ширины линии ΔH от температуры. При температуре $T = 350 \text{ К}$ на зависимости $\Delta H(T)$ наблюдается минимум. Измерены зависимости температуры частиц от времени в режиме накачки СВЧ полем в постоянном магнитном поле и показано, что наибольший нагрев наблюдается в условиях резонансного поглощения энергии СВЧ излучения. Показано, что экспериментальные результаты находятся в согласии с теоретическими зависимостями поглощенной мощности СВЧ поля для изотропных суперпарамагнитных систем [4].

Работа выполнена в рамках научной тематики государственного задания ФИЦ КНЦ СО РАН.

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ФИЦ КНЦ СО РАН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Obaidat I.M., Narayanaswamy V., Alaabed S. et al. // Magnetochemistry. 2019. V. 5. No. 4. P. 67.
2. Khmelinskii I., Makarov V.I. // J. Therm. Biol. 2018. V. 77. P. 55.
3. Lee J.-H., Kim B., Kim Y., Kim S.-K. // Sci. Reports. 2021. V. 11. No 1. Art. No. 4969.
4. Гехт Р.С., Игнатченко В.А., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 4. С. 1300; Gekht R.S., Ignatchenko V.A., Raikher Y.L., Shliomis M.I. // Sov. Phys. JETP. 1976. V. 43. No. 4. P. 677.
5. Seehra M.S., Babu V.S., Manivannan A., Lynn J.W. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. No. 5. P. 3513.
6. Balaev D.A., Stolyar S.V., Knyazev Y.V. et al. // Results Phys. 2022. V. 35. No. 10. Art. No. 105340.
7. Столяр С.В., Балаев Д.А., Ладыгина В.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. № 3–4. С. 197; Stolyar S.V., Balaev D.A., Ladygina V.P. et al. // JETP Lett. 2020. V. 111. No. 3. P. 183.
8. Stolyar S.V., Bayukov O.A., Balaev D.A. et al. // Adv. Powder Technol. 2022. V. 33. No. 8. Art. No. 103692.
9. Ладыгина В.П., Пуртов К.В., Столяр С.В. и др. Способ получения наночастиц ферригидрита Патент РФ № 2457074С1, 2011.
10. Дортман Н.Б. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика): Справочник геофизика. 2-е изд. Москва: Недра, 1984. 455 с.

Investigation of ferromagnetic resonance heating of isotropic superparamagnetic on the example of biogenic ferrihydrite nanoparticles

S. V. Stolyar^{1, 2, *}, O. A. Li^{1, 2}, A. M. Vorotynov³, D. A. Velikanov^{1, 3}, N. G. Maksimov¹, R. S. Iskhakov³, V. P. Ladygina¹, A. O. Shokhrina^{1, 2}

¹Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

³Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

*e-mail: stol@iph.krasn.ru

Ferrihydrite nanoparticles have been synthesized and characterized. The dependences of the temperature increment of powders in the pumping mode by a high-frequency electromagnetic field in a constant magnetic field are studied. It is shown that the experimental dependence of the particle temperature on the dc magnetic field strength is in good agreement with the theory of ferromagnetic resonance for an isotropic superparamagnetic.

УДК 537.622:538.958

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА В ВОДЕ

© 2024 г. И. О. Джунь¹, В. Ю. Нестеров^{2, 3, *}, Д. В. Шулейко², С. В. Заботнов², Д. Е. Преснов¹, Ю. А. Алехина², Е. А. Константинова², Н. С. Перов², Н. Г. Чеченин^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова”, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова”, Физический факультет, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Долгопрудный, Россия

*E-mail: nesterovvy@my.msu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Показана возможность синтеза наночастиц методом импульсной лазерной абляции тонких пленок кобальта в воде. Средний размер формируемых наночастиц варьируется в диапазоне 70–1020 нм в зависимости от толщины аблируемой пленки. При толщинах пленок менее 35 нм дисперсия наночастиц по размерам минимальна. Полученные наночастицы характеризуются магнитным откликом и по своим структурным свойствам наиболее близко соответствуют оксиду кобальта Co_3O_4 .

DOI: 10.31857/S0367676524040158, EDN: QNDWXU

ВВЕДЕНИЕ

Современные нанотехнологии позволяют создавать большое разнообразие магнитных наночастиц (МНЧ) на основе таких ферромагнитных металлов, как Fe, Co, Ni, Gd, и их сплавов, оксидов и карбидов [1]. Среди класса переходных металлов особый интерес представляют оксиды кобальта и железа из-за их относительно высокого магнитного момента, низкой стоимости и уникальных свойств, обусловленных типом катионов и распределением последних в характерной для данных материалов структуре шпинели [2]. Данные наночастицы находят свое применение в различных областях, таких как создание перспективных устройств аккумуляции энергии [3, 4], катализ [5], очистка воды [6], магнитная сенсорика [7] и биомедицина [8–10].

Функциональные свойства МНЧ в ряде случаев определяются их размерами [1, 11]. Так, для биомедицинских применений размер МНЧ определяет не только способность проникать в различные ткани и клетки живого организма, эффективность биodeградации, цитотоксичность, но и терапевтические возможности [12]. В частности, в работе

[13] показано, что оптимальный для применения в магнитной гипертермии размер МНЧ оксида железа составляет несколько десятков нанометров, поскольку такие частицы характеризуются относительно высокими значениями удельной поглощаемой мощности в достаточно широком диапазоне размеров в отличие от частиц со средним размером менее 25 нм, характеризующихся узким пиком зависимости удельной поглощаемой мощности от размера частиц. Важно, что для терапии опухолей могут использоваться МНЧ с относительно широким распределением по размерам, поскольку сосуды, окружающие опухоль и снабжающие ее кровью, подвержены быстрому росту, и поры этих сосудов, как правило, имеют значительно более крупный размер по сравнению с порами сосудов, снабжающих здоровые ткани [14]. Таким образом, для эффективного использования в магнитной гипертермии относительно крупных частиц не требуется их монодисперсность. Тем не менее, значительная часть биомедицинских приложений, например, адресная доставка лекарств требует монодисперсных МНЧ или частиц с относительно узким распределением по размерам.

Данное требование является критически важным с точки зрения распределения МНЧ в биотканях. Таким образом, задача синтеза МНЧ с заданным распределением по размерам является актуальной для их успешного использования в перечисленных приложениях.

Размер, форма и морфология МНЧ зависят от способа синтеза. На сегодняшний день подходы, позволяющие производить наночастицы в необходимых количествах для практического использования, можно разделить на химические (так называемые “снизу вверх” подходы, где МНЧ получаются путем синтеза из отдельных атомов) и физические (так называемые подходы “сверху вниз”, где МНЧ получаются путем измельчения массивного материала) [15]. К химическим подходам традиционно относят золь-гель технологию [16], восстановление [17], термолиз [18] и ультразвуковое разложение металлосодержащих соединений [19], метод электрохимического генерирования [20] и т.п. Существенным преимуществом данного подхода является возможность получения монодисперсных наночастиц, что обуславливает его широкое использование на практике. С другой стороны, специфика синтеза снизу вверх характеризуется наличием остаточных примесей после химических реакций как внутри, так и на поверхности МНЧ, что существенно затрудняет получение химически чистых МНЧ для каталитических и биомедицинских приложений. Данный недостаток является особенно существенным при получении относительно крупных МНЧ размерами в несколько десятков нм и более. Кроме того, химические методы имеют ограничения по набору синтезируемых наноматериалов.

Среди физических методов выделяются лазерное [21,22] и термическое [23] испарения мишеней, электрический взрыв металлической проволоки [24, 25], синтез искровым разрядом [21], электроэрозия [26], и т.п. Данные методы не требуют использования дополнительных химических реактивов. Кроме того, методы электрического взрыва проволоки и синтеза искровым разрядом позволяют получать относительно большие партии МНЧ, необходимые для создания феррожидкостей и феррогелей [21, 22]. Основным же недостатком физических методов является широкое распределение по размерам полученных наночастиц.

Отметим, что в целом получение порошков и коллоидных взвесей МНЧ в достаточных для применений количествах без содержания остаточных примесей с требуемым распределением по размерам в настоящее время является задачей, не имеющей универсального решения.

В связи со сказанным многообещающей альтернативой является метод импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости [27] — это так

называемый “зеленый” метод, позволяющий в один этап получить коллоидные взвеси не содержащих примеси оксидных наночастиц при абляции металлических мишеней в воде, поскольку в данной технологии не используются дополнительные химические реактивы, а также экстремальные внешние условия, такие как высокая температура и давление. Преимуществами метода ИЛА в жидкостях являются также возможность изменять размер частиц путем изменения параметров абляции, таких как величина плотности энергии, длина волны и длительность импульса. Также ИЛА позволяет изменять состав наночастиц путем подбора буферной жидкости: например, использования воды для получения оксидов [28], а спирта и ацетона — для получения карбидов [29, 30].

Обычно для ИЛА используются массивные мишени, в то время как абляция тонких пленок осуществляется существенно меньше. В то же время ИЛА тонких пленок представляет как фундаментальный интерес, поскольку толщина аблируемых пленок может влиять на свойства полученных МНЧ и механизмы абляции, так и практический, поскольку данная технология является перспективной для создания композитных магнито-плазмонных наночастиц при абляции многослойных мишеней, позволяя легко варьировать состав и стехиометрию мишени [31], а также открывает возможности для дизайна композитных наночастиц методом прецизионной лазерной печати [32].

В данной работе показана возможность создания МНЧ методом ИЛА пленок кобальта различной толщины в воде и возможность управления размером и дисперсией полученных МНЧ путем изменения толщины пленки. Ранее подобного рода исследования, насколько нам известно, проводились преимущественно для немагнитных металлических наночастиц, полученных методом ИЛА из тонких пленок алюминия и золота [33–35]. В нашей работе также проводится анализ магнитных свойств и состава полученных наночастиц методами вибрационной магнитометрии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коллоиды магнитных наночастиц были получены методом ИЛА. Мишени для абляции представляли собой пленки кобальта, осажденные на стеклянные подложки методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере аргона при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Торр на установке AJA ATC ORION-5 (США). В качестве стеклянных подложек использовались предварительно очищенные спиртом предметные стекла для микроскопических исследований марки Pearl. Толщины пленок составляли 5–500 нм (табл. 1). Данные толщины

Таблица 1. Нумерация образцов и толщины тонких пленок Со для ИЛА; концентрации по числу и массе МНЧ во взвесах; средние размеры и стандартные среднеквадратичные отклонения размеров МНЧ, полученные с помощью ДРС.

№ образца	Толщина слоя Со, нм	Концентрация числа наночастиц во взвеси, мл ⁻¹	Массовая концентрация наночастиц, мкг/мл	Средний гидродинамический размер, нм	Стандартное среднеквадратичное отклонение, %
1	5	2·10 ⁹	30	155	19
2	10	10 ⁸	60	550	19
3	15	2·10 ⁸	80	1020	19
4	25	4·10 ⁸	140	940	20
5	35	10 ¹¹	200	70	38
6	50	5·10 ¹⁰	180	95	37
7	100	10 ¹¹	180	70	39
8	150	6·10 ¹⁰	270	100	40
9	250	2·10 ¹¹	460	85	39
10	500	5·10 ¹¹	900	75	38

охватывают два характерных для ИЛА диапазона толщин: толщину скин-слоя, в которой происходит поглощение энергии лазерного излучения (~ 40 нм) [36] и глубину тепловой диффузии (~ 400 нм) [35, 37], на которую распространяется нагрев мишени под действием лазерного излучения.

Толщины слоев задавались временем осаждения пленок. Скорость осаждения рассчитывалась из толщины калибровочных образцов, измеренной методом резерфордовского обратного рассеяния.

Для получения коллоидов мишень погружалась в кювету на глубину 2 мм с дистиллированной деионизованной водой, полученной с помощью установки Milli-Q Integral 15. Выбор воды в качестве буферной среды был обусловлен причиной простоты и дешевизны реализации процесса ИЛА в ней, удобством последующего использования изготавливаемых таким образом взвесей. Отметим, что соответствующий подбор буферной жидкости может влиять на распределение наночастиц по размерам. Так, увеличение ее вязкости, например, в случае использования глицерина способствует уменьшению среднего размера частиц [38]. Однако, с другой стороны, высокая вязкость существенно осложняет последующее исследование и применение наночастиц, в частности, было бы практически невозможно использовать метод динамического рассеяния света для анализа размеров МНЧ, о чем будет написано ниже.

Выбор глубины слоя жидкости обусловлен тем, чтобы, с одной стороны, пленка не оголялась в процессе абляции из-за испарения и кавитации под действием лазерного излучения, а с другой — чтобы поглощение лазерного излучения сформированной взвесью наночастиц не препятствовало абляции пленки.

ИЛА осуществлялась при нормальном падении излучения пикосекундного лазера EKSPILA PL 2143A (Литва) на кристалле Nd: YAG (длина волны $\lambda = 1064$ нм, длительность импульса $\tau = 34$ пс, энергия и частота следования лазерных импульсов $E = 5$ мДж и $\nu = 10$ Гц соответственно). Пучок лазерного излучения фокусировался на поверхность пленки Со с помощью линзы с фокусным расстоянием 40 мм.

Облучение пленок производилось в абляционном режиме при плотности энергии лазерного импульса 7.0 Дж/см², значительно превышающей пороговую. Пороговая плотность энергии, необходимая для абляции изготовленных пленок кобальта, предварительно была определена следующим образом. Пленка облучалась единичными лазерными импульсами с различной энергией, ослаблявшейся с помощью нейтральных светофильтров от 2 до 100 раз, при неизменной фокусировке, и из зависимости квадрата радиуса сформированных кратеров от логарифма энергии лазерного импульса определялось значение пороговой плотности энергии, которое оказалось равным 1.2 ± 0.1 Дж/см², согласно методике, описанной в работах [39, 40].

Перемещение во время облучения осуществлялось в сканирующем режиме: кювета с водой и мишенью перемещалась в горизонтальной плоскости с помощью системы из двух механических трансляторов Standa (Литва), управляемых персональным компьютером. По одной оси непрерывно со скоростью 600 мкм/с, а в ортогональном направлении — дискретно с шагом 300 мкм, равным диаметру сфокусированного на поверхность пленки пятна лазерного излучения. Таким образом, в процессе облучения производилась полная абляция пленки,

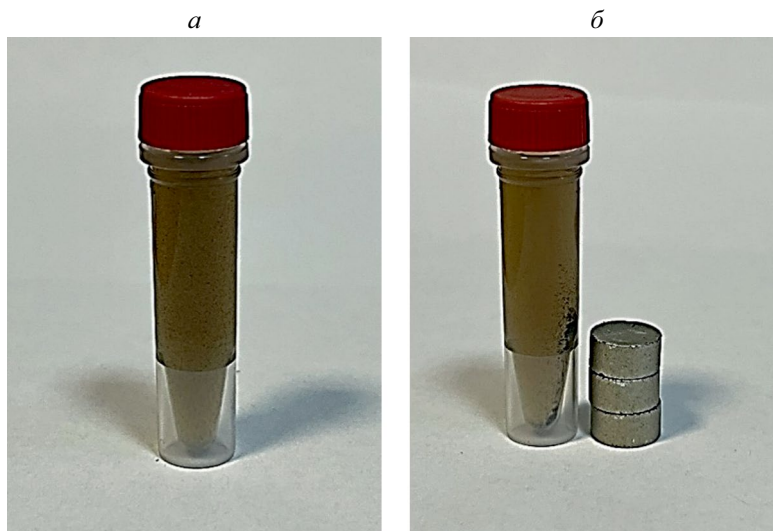


Рис. 1. Фотографии пробирки объемом 1.5 мл с коллоидным раствором МНЧ, изготовленным методом лазерной абляции пленки Со толщиной 500 нм, в (а) в отсутствие и (б) присутствии магнитного поля. Цилиндрические шайбы — постоянные магниты.

при этом пучок лазерного излучения проходил каждую точку пленки один раз.

Оценка концентрации наночастиц во взвесах по количеству и по массе после абляции пленок кобальта различной толщины производилась следующим образом: рассчитывался объем аблированной пленки на 1 мл жидкости, который затем делился на средний объем одной частицы для получения концентрации наночастиц; либо умножался на плотность кобальта (8.9 г/см^3) для получения массовой концентрации. Полученные значения концентраций представлены в таблице 1.

Магнитные свойства МНЧ были проанализированы с помощью вибрационного магнитометра Lakeshore 7407 (США) при комнатной температуре. Изготовленные коллоидные растворы были осушены для выделения частиц. Затем частицы собирались с помощью клейкой ленты, в результате чего фиксировались и не могли двигаться в процессе измерений. Получившаяся полиэтиленовая капсула фиксировалась на кварцевом держателе магнитометра с помощью тefлоновой ленты. Сигнал держателя, ленты и капсулы был вычтен из полного сигнала образца для получения чистого сигнала от магнитной компоненты.

Спектр ЭПР был измерен при комнатной температуре на ЭПР спектрометре Bruker Elexys E500 с частотой накачки 9.65 ГГц. Капля коллоида наночастиц высушивалась при комнатной температуре на кварцевом держателе, который далее помещался в резонатор.

Для изучения структурных свойств капли полученных суспензий МНЧ в дистиллированной воде осаждались на кремниевые подложки. После

высыхания МНЧ на подложках анализировались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40 (Германия).

Распределения по размерам МНЧ во всех изготовленных взвесах были получены методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью анализатора Malvern Zetasizer NANO-ZS (Великобритания). Хотя по данным ДРС рассчитывается так называемый гидродинамический размер, по величине коэффициента диффузии в буферной жидкости в предположении о сферической форме частиц, который может превышать истинный размер из-за агломерации МНЧ в кластеры, такие измерения позволяют относительно просто определить зависимости средних размеров и ширин распределения МНЧ по размерам в серии исследуемых образцов.

Для определения структурных изменений, происходящих в результате ИЛА, изготовленные МНЧ, а также исходные и облученные лазерным импульсами пленки Со были проанализированы методом спектроскопии КРС с помощью рамановского микроскопа Horiba Jobin Yvon HR800 (Франция) при возбуждении спектров лазерным излучением с длиной волны 633 нм и мощностью 10 мВт. Взвеси МНЧ для измерения спектров КРС предварительно осаждались на предметные стёкла Pearl, предназначенные для микроскопических исследований. Чтобы исключить вероятность возникновения дополнительных форм оксидов Со на воздухе, их трансформации, а также нагрева исследуемых образцов под действием возбуждающего излучения, был использован фильтр, ослабляющий возбуждающее излучение в 100 раз.

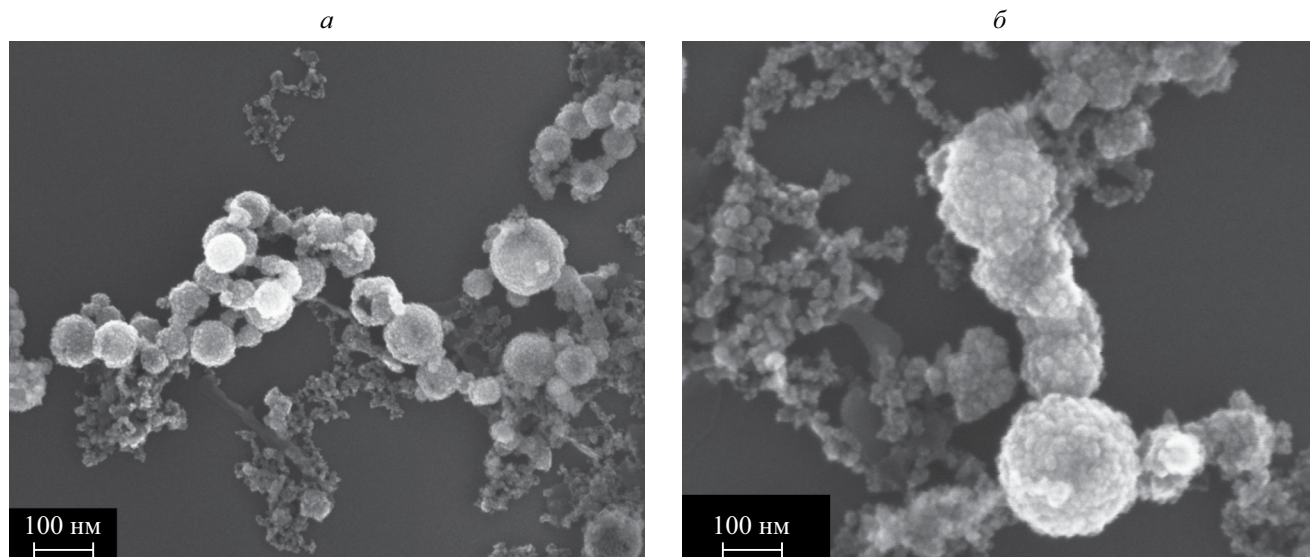


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии МНЧ, изготовленных методом лазерной абляции пленок Со толщиной 250 нм (а), (б) при различных увеличениях различных областей осажденных частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все изготовленные методом лазерной абляции коллоидные растворы представляли собой серо-бурые взвеси частиц в воде. Типичный пример полученного коллоида представлен на рис. 1а. Седimentация частиц в течение нескольких минут практически не наблюдалась, что позволяет предварительно говорить о малости их размера (не более 1 мкм). Действительно, по закону Стокса частицы с плотностью кобальта (оценка сверху для плотности сформированных частиц) диаметром 1 мкм должны оседать в воде при комнатной температуре со скоростью 4.3 мкм/с, что соответствует седimentации на 1 мм примерно за 4 минуты. Скорость оседания частиц меньшего размера еще меньше пропорционально квадрату их диаметра. При поднесении постоянных магнитов к кюветам с коллоидами частицы демонстрировали магнитный отклик, то есть перемещались в область концентрации магнитного поля (рис. 1б), что говорит о создании МНЧ.

Предположение о малости размеров частиц подтверждается данными РЭМ. Типичные изображения представлены на рис. 2. Частицы представляют собой как сферические агломераты размером порядка 100 нм, состоящие из компонентов меньшего размера или покрытые ими, так и агломераты фрактального типа из МНЧ меньшего размера.

Существование первого типа МНЧ может быть объяснено особенностями их формирования в результате лазерной абляции, когда возникновение наночастиц обусловлено торможением продуктов абляции (атомов и капель кобальта в расплаве при температурах выше температуры плавления $T_m =$

1768 К) в молекулярном окружении буферной среды (воды) с сопутствующими остыванием и агломерацией в наночастицы [41]. Появление фрактальных структур, вероятнее всего, связано с самоорганизацией МНЧ в условиях их ограниченной диффузии в жидкости [42, 43].

Таким образом, полученные МНЧ являются преимущественно сферическими и полидисперсными. С практической точки зрения важно знать их средний размер и стандартное среднеквадратичное отклонение. Анализ РЭМ-микрофотографий для решения такой задачи представляется трудоемким ввиду необходимости учета большого числа наночастиц и кластеров различной формы. В рамках настоящего исследования такой анализ будет проведен ниже на основании данных ДРС для коллоидных растворов МНЧ.

Обычно МНЧ, полученные в результате ИЛА кобальта в воде, представляют собой оксид кобальта Co_3O_4 [3, 44]. В детальном исследовании [45] показано, что сначала происходит формирование монооксида кобальта CoO , который при дальнейшем окислении трансформируется в Co_3O_4 .

С учетом вероятного окисления МНЧ в процессе формирования в воде их магнитные свойства дополнительно были подтверждены и проанализированы методами вибрационной магнитометрии и спектроскопии ЭПР. На рис. 3 представлены результаты для МНЧ, полученных при абляции пленки кобальта толщиной 500 нм. Хотя магнитные свойства наночастиц во многом зависят от их размера, в данной работе изменения среднего размера и дисперсии МНЧ происходят при абляции пленок толщиной 25 нм и менее (рис. 4). Коллоиды

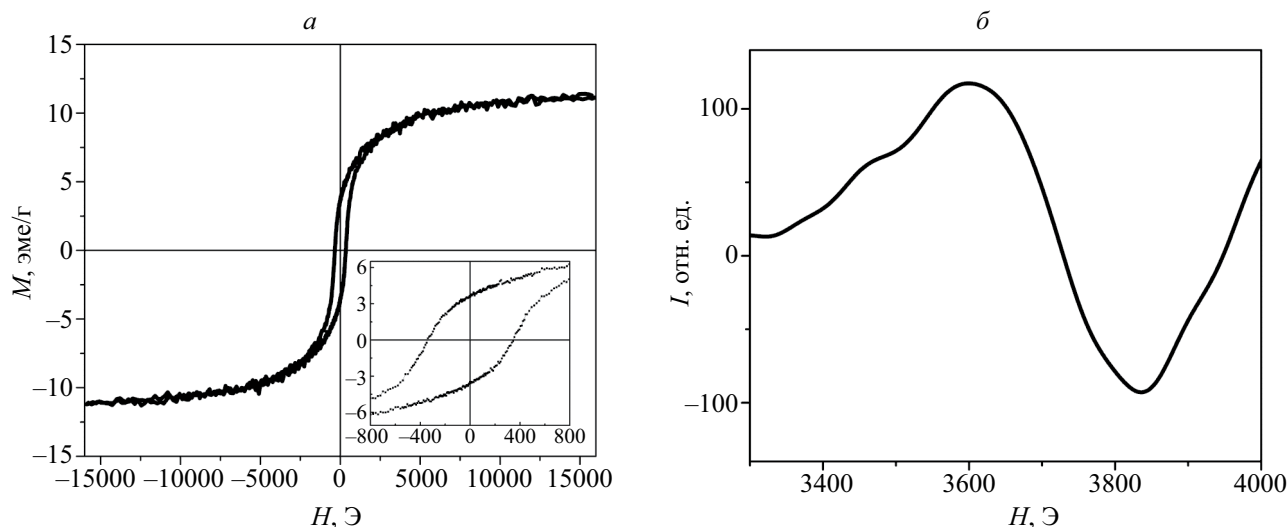


Рис. 3. Петля гистерезиса (а) и спектр ЭПР (б) для МНЧ, полученных при ИЛА пленки кобальта толщиной 500 нм.

таких МНЧ характеризуются малой концентрацией (табл. 1) из-за малого количества аблизуемого вещества, и чувствительности вибрационного магнетометра и ЭПР спектрометра оказываются недостаточными для исследования таких МНЧ с удовлетворительной погрешностью измерений. При толщине 35–500 нм формирование МНЧ происходит без изменений в режиме абляции и характере тепловой диффузии (см. ниже). Поэтому из-за отсутствия причин изменения не только структурных, но и магнитных свойств МНЧ, формируемых при абляции пленок толщиной более 35 нм, на рис. 3 представлены характерные кривая намагничивания и спектр ЭПР для наночастиц, полученных при абляции пленки кобальта толщиной 500 нм и характеризующихся максимальной массовой концентрацией среди остальных взвесей (табл. 1).

Магнитополевая зависимость намагниченности (рис. 3а) представляет собой типичную ферромагнитную петлю гистерезиса. Величина намагниченности насыщения составляет 10.4 ± 1.0 эме/г, коэрцитивная сила – 350 ± 30 Э, остаточной намагниченности – 3.6 ± 0.3 эме/г.

Массивный оксид кобальта Co_3O_4 представляет собой антиферромагнетик с температурой Нееля ~ 40 К, ниже которой наночастицы Co_3O_4 могут проявлять слабый ферромагнетизм [11, 46, 47]. Обычно антиферромагнитные наночастицы, в отличие от массивного антиферромагнетика, проявляют ферромагнитные или суперпарамагнитные свойства [1, 11], что объясняется наличием у МНЧ поверхностных нескомпенсированных спинов, приводящих к появлению ненулевого полного магнитного момента у антиферромагнитной наночастицы.

Так, в работе [11], где были исследованы магнитные свойства МНЧ Co_3O_4 различных размеров,

было показано, что наибольшее значение намагниченности насыщения и температуры блокировки характерно для меньших частиц с размером менее 10 нм, что объясняется большим соотношением поверхность/объем, т.е. большим количеством некомпенсированных поверхностных спинов по отношению к скомпенсированным объемным. В то же время, как в работе [11], так и в работах [46, 47] ферромагнитные свойства МНЧ Co_3O_4 наблюдались при температурах ниже 50 К, при более высоких температурах наночастицы становились парамагнитными. В нашей же работе ферромагнитный гистерезис наблюдается при комнатной температуре.

Следует отметить, что в упомянутых выше работах [11, 46, 47] наночастицы были получены методами химического синтеза, и их свойства могут отличаться от аналогичных частиц, полученных методом ИЛА за счет отсутствия примесей на поверхности МНЧ [27]. С другой стороны, в работе [48] для МНЧ Co_3O_4 , полученных методом ИЛА, так же, как и в наших результатах, наблюдался ферромагнитный гистерезис при комнатной температуре. Возможно, это связано с тем, что при измерении кривых намагничивания полученные МНЧ еще представляли собой монооксид кобальта (антиферромагнетик с температурой Нееля 291 К) и, следовательно, обладали ненулевым магнитным моментом за счет большого количества поверхностных нескомпенсированных спинов. Кроме того, в полученном коллоиде могут также оставаться неокисленные частицы кобальта [5].

Достаточно высокое значение коэрцитивной силы может быть связано как с размером, так и с составом полученных МНЧ. Например, в работах [49, 11] для МНЧ оксидов железа и кобальта

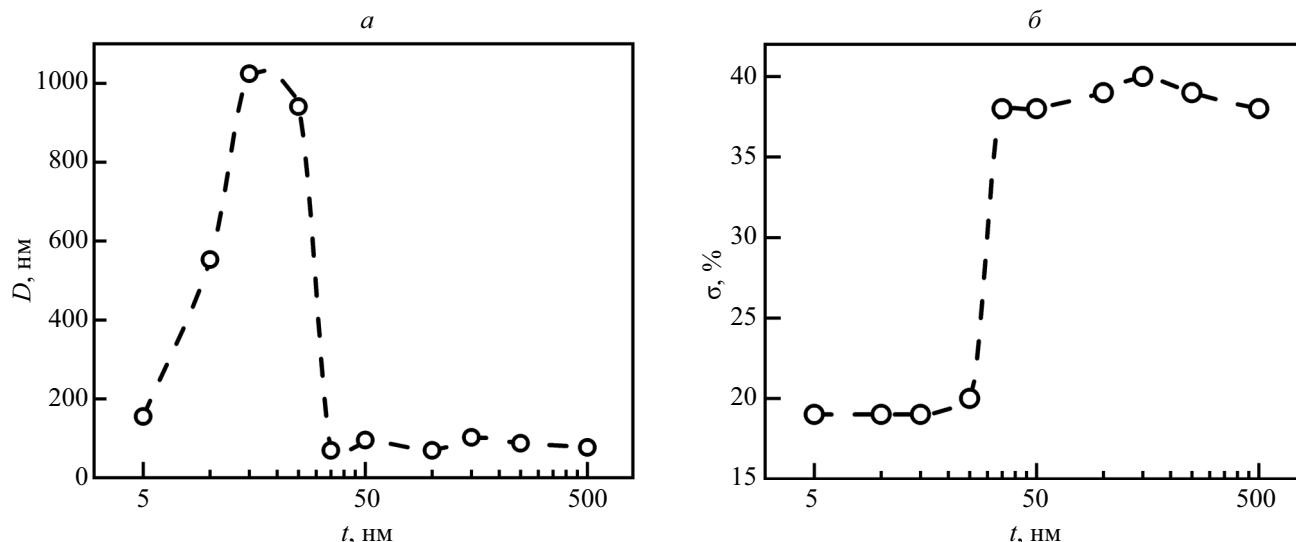


Рис. 4. Зависимости (а) среднего размера D и (б) стандартного среднеквадратичного отклонения размеров σ изготовленных МНЧ от толщины t используемой в качестве мишени для абляции пленки Со. Зависимости получены на основании данных ДРС в коллоидных растворах МНЧ.

наблюдается увеличение коэрцитивной силы при увеличении размера частиц. Отметим, что такая зависимость наблюдается только для монодоменных частиц, переключение намагниченности в которых происходит путем когерентного вращения вектора намагниченности. В более крупных частицах, состоящих из доменов, переключение намагниченности осуществляется путем движения доменной стенки и значения коэрцитивной силы уменьшаются при увеличении размера частиц [50]. Максимальное значение коэрцитивная сила достигает при так называемом критическом размере МНЧ, соответствующем ее переходу в монодоменное состояние, и увеличение коэрцитивности при размерах, близких к критическому, может быть больше, чем на порядок. Так, в работе [50] для наночастиц $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ значение коэрцитивной силы при размере, близком к критическому, при комнатной температуре составило 440 Э, что близко к полученному нами значению в 350 Э. Согласно данным, приведенным в работе [1], критический размер сферических наночастиц неокисленного кобальта составляет 15 и 7 нм для гексагональной плотной упаковки и гранецентрированной кубической фазы, соответственно. Как будет показано ниже, средний размер полученных нами МНЧ существенно превышает данные значения, что может косвенно указывать на наличие в полученных МНЧ неокисленного кобальта в виде небольших включений.

В дифференциальном спектре ЭПР (рис. 3б) присутствует пик поглощения при значении резонансного поля 3700 Э, что близко к типичному значению для наночастиц Co_3O_4 при температурах выше температуры Нееля ($\sim 40\text{K}$), когда Co_3O_4 находится

в парамагнитной фазе [51] и косвенно указывает на наличие Co_3O_4 в полученных нами МНЧ.

Таким образом, на основании анализа литературных данных и магнитных свойств наших образцов мы можем предположить, что полученные МНЧ, вероятнее всего, представляют собой оксид кобальта Co_3O_4 с небольшими включениями неокисленного кобальта.

Для подтверждения и уточнения полученных результатов структурные свойства МНЧ дополнительно были проанализированы методами ДРС и спектроскопии КРС. Так, методом ДРС были найдены значения средних гидродинамических размеров D для ансамблей МНЧ (табл. 1, рис. 4а).

Данные размеры варьируются в широком диапазоне от 70 нм до 1 мкм в зависимости от толщины t используемой для абляции пленки кобальта. Поведение соответствующей зависимости (рис. 4а) носит немонокотонный характер. При минимальной толщине пленки 5 нм размер составляет около 150 нм, затем повышается приблизительно до 550 нм при использовании слоя Со толщиной 10 нм, при толщинах 15 и 25 нм существенно увеличивается до 1 мкм, после чего снижается до 70–100 нм при дальнейшем увеличении толщины слоя от 35 нм до 500 нм.

Как было сказано выше при анализе данных РЭМ, распределения МНЧ по размерам являются полидисперсными, что подтверждается данными ДРС. Полученные МНЧ характеризуются следующими значениями стандартного среднеквадратичного отклонения (табл. 1, рис. 4а): $\sim 40\%$ для частиц, полученных из пленок толщиной 35–500 нм

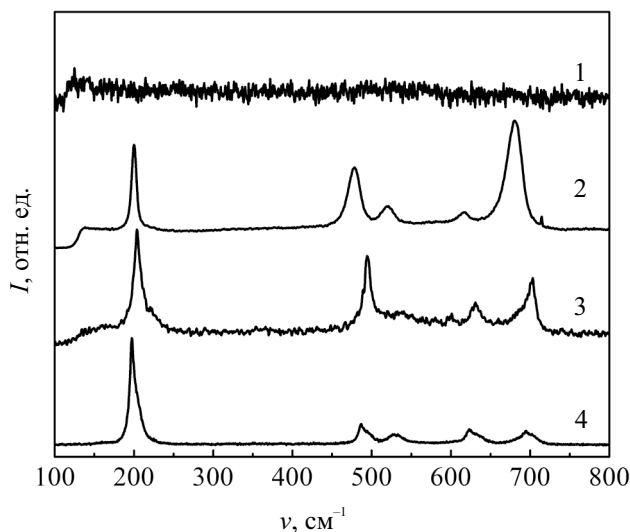


Рис. 5. Спектры КРС образцов: 1 — исходная пленка Co толщиной 250 нм до облучения; 2 — подложка после ИЛА пленки Co толщиной 35 нм; 3 — МНЧ, полученных в результате ИЛА пленки Co толщиной 150 нм; 4 — спектр КРС для Co_3O_4 [55]. ν — волновое число, I — интенсивность стоксовой компоненты сигнала КРС.

и $\sim 20\%$ для пленок с меньшими толщинами, сравнимыми с глубиной скин-слоя, который по проведенной согласно [36, 52] оценке составляет ~ 38 нм для тонкой пленки кобальта.

Наблюдаемые на рис. 4 тенденции ранее описывались в работе [33] для наночастиц, формируемых методом ИЛА из тонких пленок алюминия, никеля и золота различной толщины. В этой статье экспериментально показано, что для всех трех используемых металлов при толщинах пленок не более 25 нм наблюдается уменьшение средних размеров и дисперсий наночастиц за счет локализации поглощаемой лазерной энергии в пределах объема материала, что приводит к более равномерному распределению энергии и, соответственно, минимальным различиям условий формирования для всех наночастиц. При этом размеры наночастиц при толщинах 75 нм в несколько раз меньше размеров, соответствующих пленкам меньшей толщины, то есть немонотонность зависимости на рис. 4а коррелирует с данными из работы [33]. В работе [34] была предложена эвристическая модель увеличения размеров золотых наночастиц в результате ИЛА при уменьшении толщины облучаемых пленок особенностями термодиффузии на границе пленка — подложка и повышении нагрева окружающей жидкой среды, приводящими к увеличению эффективности агломерации продуктов абляции в наночастицы. Позднее были проведены расчеты карт нагрева лазерными импульсами золотых пленок различной толщины [35], позволяющие

объяснить увеличение размера наночастиц при уменьшении толщины пленки удержанием плазменного факела в абляционном кратере. Однако в данной работе стандартное среднее квадратичное отклонение размера золотых наночастиц практически не менялось с толщиной мишени, то есть на кинетику образования частиц не влиял градиент температуры внутри металлической мишени. В проведенных нами экспериментах, наоборот, при уменьшении толщины пленки кобальта с 35 нм до 25 нм наблюдается резкий двукратный спад значения стандартного среднее квадратичного отклонения МНЧ, что может свидетельствовать не только о более равномерном и большем по площади перераспределении температуры, но и об изменении механизма абляции, например, с фазового взрыва [53] на откольную абляцию [54].

В результате мы предполагаем следующие механизмы, объясняющие зависимости на рис. 4. При толщинах пленок кобальта более 35 нм размеры МНЧ и их стандартное среднее квадратичное отклонение практически не изменяются, что свидетельствует об отсутствии существенных изменений в режиме абляции и характере тепловой диффузии. Относительно высокое значение стандартного среднее квадратичного отклонения обусловлено неравномерным распределением энергии фокусируемого лазерного пучка с гауссовым профилем в объеме пленки, что приводит к ее неравномерному нагреву в плоскости и по глубине, различной скорости продуктов абляции и, соответственно, существенным вариациям эффективности их агломерации в МНЧ. Для пленок толщиной 15 нм и 25 нм наблюдается резкое увеличение размеров МНЧ и уменьшение дисперсии за счет локализации лазерного излучения фактически в пределах толщины скин-слоя пленки, соответствующем повышению нагрева пленки и воды при одновременном относительно равномерном увеличении нагреваемой площади пленки. Дальнейшее уменьшение толщины пленки приводит к уменьшению массового выхода продуктов абляции, переходу большей части тепла в подложку и воду, что в результате обуславливает спад эффективности агломерации в МНЧ и их меньший размер.

Методом спектроскопии КРС было дополнительно проанализировано присутствие оксидных форм кобальта в МНЧ, сформированных в результате ИЛА в воде, и проведено сравнение со спектрами КРС для исходных и облученных пленок Co , и известным спектром для Co_3O_4 из работы [55]. Результаты представлены на рис. 5.

Как видно, в спектре исходной пленки Co отсутствуют какие-либо характерные линии, что характерно для полностью металлической структуры. В спектрах КРС подложки, оставшейся после ИЛА, наблюдается ряд узких линий при 200, 480, 520, 619 и 681 см^{-1} . Аналогичные линии наблюдаются

и в спектре КРС взвеси МНЧ. При этом некоторые линии смещены, и их соответствующие положения составляют 204, 494, 530, 631 и 702 см^{-1} . Указанный набор линий КРС хорошо согласуется с табличными данными, полученными при возбуждении 633 нм, для минерала гуита [55, 56], который, согласно указанным работам, представляет собой оксид кобальта Co_3O_4 с кубической кристаллической решеткой пространственной группы $\text{Fd}3\text{m}$ со структурой шпинели. В составе указанного оксида атомы Co проявляют степени окисления $2+$ и $3+$ (соответствующая идеализированная формула $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$) и координированы различным числом атомов кислорода: последние образуют тетраэдры вокруг Co^{2+} и октаэдры вокруг Co^{3+} . Co_3O_4 характеризуется линиями КРС, расположенными при 197, 487, 530, 625–630 и 693–697 см^{-1} . Указанные линии соответствуют продольным колебательным модам связей $\text{Co}-\text{O}$ (500–700 см^{-1}), а также поперечным колебаниям связей $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$) в тетраэдрах CoO_4 и октаэдрах CoO_6 , соответственно [55]. Как видно, положение всех линий КРС в наших образцах смещено на величины до $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, что может быть связано с характерными для наночастиц механическими напряжениями, обуславливающими пропорциональный изменению постоянной решетки оксида Co_3O_4 сдвиг линии КРС [57, 58].

Тем не менее, чтобы достоверно утверждать о наличии структуры шпинели в наших образцах требуется проведение дальнейших рентгеноструктурных исследований.

Таким образом, результаты анализа взвесей МНЧ методом спектроскопии КРС свидетельствуют о наличии в их составе оксида кобальта Co_3O_4 . При этом наблюдение линий, соответствующих Co_3O_4 , в спектрах КРС подложек, оставшихся после облучения, объясняется осаждением части сформированных МНЧ из буферной среды на подложку. Отметим также, что кобальт является металлом, поэтому наше предположение о содержании неокисленных частиц кобальта не может быть проверено методом КРС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенном исследовании показана возможность синтеза МНЧ со средним размером 70–1020 нм в результате ИЛА тонких пленок кобальта в воде путем использования мишеней для абляции толщиной 5–500 нм. Наблюдается немонотонная зависимость размеров МНЧ от толщины пленки с максимумом регистрируемого гидродинамического размера $\sim 1 \text{ мкм}$ при толщине аблируемой мишени 15 нм. При толщинах пленок кобальта более 35 нм, соответствующих превышению толщины скин-слоя, средние размеры МНЧ и их стандартное среднеквадратичное отклонение практически не изменяются, свидетельствуя об аналогии с абляцией объемной

мишени. При меньших толщинах мишени эффективность агломерации продуктов абляции в МНЧ зависит от степени локализации лазерного излучения в пленке и тепловых процессов на границах раздела с подложкой и водой. Одновременно при толщинах мишеней менее 35 нм достигается минимальная дисперсия МНЧ по размерам $\sim 20\%$, что существенно расширяет перспективы их дальнейшего использования в приложениях.

Исследование МНЧ методами визуального наблюдения поведения во внешнем магнитном поле и вибрационной магнитометрии показало, что данные частицы демонстрируют выраженный магнитный отклик во внешнем поле и характеризуются ферромагнитной петлей гистерезиса, соответственно.

Анализ структуры МНЧ методом спектроскопии КРС показал хорошее соответствие измеренных спектров с характерными для оксида кобальта Co_3O_4 (минерала гуита) линиями КРС. Измеренные ЭПР-спектры также характерны для данного материала.

Изготовление тонких пленок кобальта было выполнено в рамках приоритетного научного направления № 8 НИИЯФ МГУ, проект № 122081700088-9. Изготовление МНЧ методом ИЛА, измерения ДРС, спектров ЭПР и КРС выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование” МГУ имени М. В. Ломоносова. Получение изображений методом РЭМ выполнено на базе Центра коллективного пользования “Учебно-методический центр литографии и микроскопии” МГУ имени М. В. Ломоносова.

В. Ю. Нестеров благодарит за финансовую поддержку научный фонд “Базис” (грант № 23-2-10-5-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. No. 8. P. 1222.
2. Long N.V., Yang Y., Teranishi T. et al. // *Mater. Des.* 2015. V. 86. P. 797.
3. Liu X.Y., Gao Y.Q., Yang G.W. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. P. 4227.
4. Alonso-Domínguez D.D., Alvarez-Serrano I.I., Pico M.P. // *J. Alloys. Compounds*. 2017. V. 695. P. 3239.
5. Blakemore J.D., Gray H.B., Winkler J.R., Mueller A.M. // *ACS Catalysis*. 2013. V. 3. No. 11. P. 2497.
6. Li L.H., Xiao J., Liu P., Yang G.W. // *Sci. Reports*. 2014. V. 5. Art. No. 9028.
7. Kunitsyna E.I., Allayarov R.S., Koplak O.V. et al. // *ACS Sensors*. 2021. V. 6. No. 12. P. 4315.

8. *Abdulwahid F.S., Haider A.J., Al-Musawi S.* // Nano Rev. 2022. V. 17. No 11. Art. No. 2230007.
9. *Papis E., Rossi F., M. Raspanti M. et al.* // Toxic. Lett. 2009. V. 189. P. 253.
10. *Périgo E.A., Hemery G., Sandre O. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. Art. No. 41302.
11. *Ichiiyanagi Y., Yamada S.* // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 2813.
12. *Mehdaoui B., Meffre A., Carrey J. et al.* // Adv. Funct. Mat. 2011. V. 21. Art. No. 4573.
13. *Usov N.A., Gubanov E.M., Wei Z.H.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1439. Art. No. 012044.
14. *Мельников Г.Ю., Лепаловский В.Н., Сафронов А.П. и др.* // ФТТ. 2023. Т. 65. № 7. С. 1100; Melnikov G. Yu, Lepalovskij V.N., Safronov A.P. et al. // Phys. Sol. St. 2023. V. 65. No. 7. P. 1100.
15. *Sánchez-López E., Gomes D., Esteruelas G. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. Art. No. 292.
16. *Bose P., Bid S., Pradhan S.K. et al.* // J. Alloys Compounds. 2002. V. 343. P. 192.
17. *Sun S., Murray C.B.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 4325.
18. *Mathur S., Veith M., Sivakov V. et al.* // Chem. Vap. Depos. 2002. V. 8. P. 277.
19. *Yin J.S., Wang Z.L.* // Nanostruct. Mater. 1999. V. 10. P. 845.
20. *Becker J.A., Schafer R., Festag J.R. et al.* // Surf. Rev. Lett. 1996. V. 3. P. 1121.
21. *Kurlyandskaya G.V., Portnov D.S., Beketov I.V. et al.* // Bioch. Biophys. Acta. 2017. V. 1861. P. 1494.
22. *Blyakhman F.A., Buznikov N.A., Sklyar T.F. et al.* // Sensors. 2018. V. 18. Art. No. 872.
23. *Li X.G., Chiba A., Takahashi S. et al.* // Materials. 1997. V. 173. Art. No. 101.
24. *Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I. et al.* // AIP Advances. 2012. V. 2. Art. No. 022154.
25. *Курляндская Г.В., Архипов А.В., Бекетов И.В. и др.* // ФТТ. 2023. Т. 65. № 6. С. 861; Kurlyandskaya G.V., Arkhipov A.V., Beketov I.V. et al. // Phys. Sol. St. 2023. V. 65. No. 6. P. 861.
26. *Hansen M.F., Vecchio K.S., Parker F.T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 1574.
27. *Semaltianos N.G., Karczewski G.* // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. P. 6407.
28. *Amendola V., Riello P., Polizzi S. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 18665.
29. *Zhang H., Liang C., Liu J. et al.* // Carbon. 2013. V. 55. P. 108.
30. *Franzel L., Bertino M.F., Huba Z.J., Carpenter E.E.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 261. P. 332.
31. *Amendola V., Scaramuzza S., Carraro F., Cattaruzza E.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 489. P. 18.
32. *Zograf G.P., Zuev D.A., Milichko V.A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 741. Art. No. 012119.
33. *Haustrup N., O'Connor G.M.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 12. No. 11. P. 8656.
34. *Bubb D.M., O'Malley S.M., Schoeffling J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 565. P. 65.
35. *Scaramuzza S., Zerbetto M., Amendola V.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. No. 17. P. 9453.
36. *Александров В.А.* // Междунар. научн. журн. Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 11. С. 160.
37. *Matthias E., Reichling M., Siegel J.* // Appl. Phys. A. 1994. V. 58. P. 129.
38. *Perminov P.A., Dzhan I.O., Ezhov A.A. et al.* // Laser Phys. 2011. V. 21. No. 4. P. 801.
39. *Liang J., Liu W., Li Y. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 456. P. 482.
40. *Zabotnov S.V., Skobelkina A.V., Kashaev F.V. et al.* // Sol. St. Phenom. 2020. V. 312. P. 200.
41. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. Москва: Наука, 1986.
42. *Santillán J.M.J., van Raap M.B.F., Zelis P.M. et al.* // J. Nanopart. Res. 2015. V. 17. No. 2. Art. No. 86.
43. *Santillán J.M.J., Arboleda D.M., Coral D.F. et al.* // ChemPhysChem. 2017. V. 18. No. 9. P. 1192.
44. *Ghaem E.N., Dorrnanian D., Sari A.H.* // Physica E. 2020. V. 115. Art. No. 113670.
45. *Hu S., Melton C., Mukherjee D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. Art. No. 24034.
46. *Zhu H.T., Luo J., Liang J.K. et al.* // Physica B. 2008. V. 403. P. 3141.
47. *Makhlof S.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 246. P. 184.
48. *Ghaem E.N., Dorrnanian D., Sari A.H.* // Opt. Quantum Electron. 2021. V. 53. Art. No. 36.
49. *Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 462. P. 226.
50. *Luna C., del Puerto Morales M., Serna C.J., Vázquez M.* // Nanotech. 2003. V. 14. P. 268.
51. *Dutta P., Sehra M.S., Thota S., Kumar J.* // J. Phys. Cond. Matter. 2008. V. 20. Art. No. 015218.
52. *Pal A.K., Chaudhuri S., Barua A.K.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 1976. V. 9. P. 2261.
53. *Huang H., Zhigilei L.V.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. No. 24. P. 13413.
54. *Inogamov N.A., Zhakhovsky V.V., Petrov Y.V. et al.* // Contrib. Plasma Phys. 2013. V. 53. No. 10. P. 796.
55. *Zhilan L., Xinghai Ch., Jianxiong W. et al.* // Mineral. Mag. 2022. V. 6. No. 2. P. 346.
56. *Lei Z., Chen X., Wang J. et al.* // Mineral. Mag. 2022. V. 86. No. 2. P. 346.
57. *Wang R.-P., Zhou G.-W., Liu Y.-L. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. No. 24. P. 16827.
58. *Gao Y., Qin Y., Dong C., Li G.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 311. P. 413.

Magnetic nanoparticles produced by pulsed laser ablation of thin cobalt films in water

**I. O. Dzhun¹, V. Yu. Nesterov^{2, 3, *}, D. V. Shuleiko², S. V. Zaboltnov², D. E. Presnov¹,
Yu. A. Alekhina², E. A. Konstantinova², N. S. Perov², N. G. Chechenin^{1,2}**

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

²*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia*

**e-mail: nesterovvy@my.msu.ru*

The possibility of synthesizing nanoparticles by pulsed laser ablation of thin cobalt films in water is shown. The average size of the formed nanoparticles varies in the range of 70–1020 nm depending on the thickness of the ablated film. At film thicknesses less than 35 nm, the size dispersion of the nanoparticles is minimal. The produced nanoparticles are characterized by a magnetic response and their structural properties most closely correspond to cobalt oxide Co_3O_4 .

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТОВОГО ПОРОШКА

© 2024 г. Е. В. Николаев^{1, *}, Е. Н. Лысенко¹, С. Бобук¹, А. П. Суржиков¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

*E-mail: nikolaev0712@tpu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Изучено влияние дисперсности частиц синтезированного никель-цинкового ферритового порошка на его структурные и магнитные свойства. Ферритовый порошок изготавливался по керамической технологии. Средний размер частиц варьировался, используя метод механической активации. Методами рентгенофазового анализа, лазерной дифракции и термического анализа установлены закономерности формирования свойств никель-цинкового феррита в зависимости от режимов механической активации.

DOI: 10.31857/S0367676524040167, EDN: QHBPBD

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты, также известные как керамические оксидные материалы, являются одной из наиболее важных групп магнитных материалов, используемых в современной промышленности. В настоящее время магнитные элементы [1] на основе магнитомягких ферритовых материалов [2, 3] являются ключевыми компонентами для проектирования и изготовления современных электронных, магнитных и радиотехнических устройств [4]. К широкому классу магнитомягких ферритовых материалов относятся никель-цинковые феррошпинели с химической формулой $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Эти материалы обычно используются в различных электрических устройствах, таких как генераторы и сердечники трансформаторов, благодаря их превосходным магнитным и электрическим свойствам. Кроме того, в последнее время большое внимание уделяется применению данных материалов в медицине [5], в качестве переносчика лекарств [6], маркировке клеток и т.д. [7]. Еще одной перспективной областью применения таких порошков является их использование в качестве контрастного вещества в магнитно-резонансной томографии [8].

В настоящее время существует множество методов синтеза никель-цинковых ферритовых порошков. К современным методам получения ферритов относят золь-гель метод [9], методы химического соосаждения [10], самовозгорания [11, 12], керамический метод [13] и другие [14].

К одному из наиболее распространенных способов промышленного производства ферритовых порошков является керамический метод [15, 16]. Данный метод, как правило, представляет собой процесс смешивания исходных порошковых компонентов в необходимых пропорциях. Полученная шихта спекается в промышленных печах при заданном давлении и температуре. Кроме того, данный метод отличает дешевизна и доступность исходных реагентов, низкая токсичность, простота методики и широкий спектр получаемых материалов.

Однако стоит отметить, что способ синтеза ферритов может оказывать влияние на их характеристики, такие как структура, фазовый состав и средний размер частиц. Любое отклонение от стехиометрии во время синтеза и спекания образцов может приводить к изменению свойств ферритов. Кроме того, широко известно, что существует прямая взаимосвязь среднего размера частиц на структурные характеристики и магнитные свойства ферритовых порошков. В работах [17, 18], показано, что даже у ферритов одинакового химического состава может наблюдаться широкий разброс по значениям структурных и магнитных параметров.

Таким образом, в данной работе было изучено влияние степени дисперсности синтезированного порошка на микроструктурные и магнитные свойства никель-цинкового феррита с химическим составом $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

В качестве метода варьирования степени дисперсности ферритового порошка предлагается использовать метод механической активации. В настоящее время данный метод хорошо зарекомендовал себя, как способ повышения реакционной способности материалов, уменьшения размеров частиц, увеличения скорости протекания различных реакций [19]. Кроме того, механическая активация применима для получения оксидов [20], карбидов [21] и различных композиционных материалов [22].

Например, в работе [23], показано, что использование механической активации позволяет понизить температуру синтеза при получении фазы магниевого феррита. В работе [24], было показано, что длительный процесс механической активации влияет на магнитные свойства (температура Кюри) марганец-медных ферритов.

Кроме того, в наших предыдущих работах было показано влияние механической активации на процесс твердофазного синтеза литиевых и процесс спекания литий-замещенных ферритов [25]. Были установлены эффекты, вносимые механической активацией в процесс фазообразования ферритовой фазы в исследуемых ферритах.

Взаимосвязь свойств ферритовых порошков от дисперсности, фазового и химического составов требует осуществления строгого контроля структурных характеристик на всех этапах. Наиболее распространенным методом контроля фазового состава в промышленности является рентгенофазовый анализ (РФА) [26, 27]. Кроме того, в данной работе для оценки структурных характеристик предлагается использовать метод лазерной дифракции и метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). В качестве метода контроля магнитных фаз ферритового порошка предлагается использовать метод термомагнитометрического анализа (ТМ) [28], который основан на наблюдении изменения веса в постоянном магнитном поле в процессе термического анализа исследуемого вещества. Хорошо известно, что в процессе нагрева ферромагнитные материалы претерпевают магнитофазовый переход, вызванный разрушением доменной структуры. В области такого перехода, на термогравиметрических кривых (ТГ-кривые) наблюдается изменение веса образца в зависимости от взаимного расположения магнитов и образца.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

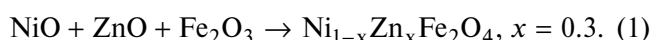
Порошок никель-цинкового феррита был получен методом твердофазного синтеза из химически чистых оксидов NiO, ZnO и Fe₂O₃. Порошки исходных оксидов были предварительно обожжены в лабораторной печи при температуре 200°C в течение 120 мин. После этого порошки оксидов взвешивались на аналитических весах Shimadzu

Таблица 1. Режимы механической активации экспериментальных образцов

Время, мин	Скорость вращения, об/мин		
	500	1000	1500
15	C1	C4	C7
30	C2	C5	C8
60	C3	C6	C9

C0 – образец без механической активации

AUW-D для получения необходимой пропорции согласно химической формуле (1):



Далее порошки оксидов смешивались в агатовой ступке. С целью увеличения гомогенности и реакционной способности смеси исходных реагентов был использован метод предварительной механической активации [29, 30]. В работе использовали высокоэнергетическую шаровую мельницу Retsch Emax. Механическая активация смеси исходных реагентов была проведена с использованием размольных стаканов и шаров из нержавеющей стали диаметром 5 мм. Весовое соотношение массы шаров к массе порошка составило 1:10. Скорость вращения размольных стаканов составила 1000 об/мин в течение 60 мин. После проведения данной операции механоактивированная смесь была синтезирована при температуре 900°C на воздухе в течение 240 мин.

Неоднократно было показано, что данный режим механической активации и температурно-временной режим синтеза является оптимальным для получения ферритовых порошков гомогенных по фазовому составу [28].

Синтезированный никель-цинковый порошок делился на несколько партий для дальнейшей обработки в шаровой мельнице, с целью получения экспериментальных образцов с различной степенью дисперсности. Режимы механической активации и обозначения образцов, введенные из-за большого количества режимов обработки, приведены в табл. 1.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки экспериментальных порошков на всех стадиях оценивали методом РФА на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария). Анализ проводили в диапазоне углов: $2\theta = 15-80^\circ$ со скоростью сканирования 0.02 град/с⁻¹. Экспериментальные дифрактограммы анализировались с помощью метода полнопрофильного фазового анализа, который был основан на использовании программного

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа экспериментальных образцов

Образец	Параметр решетки, Å	L , нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$
C0	8.3709	73	0.1
C1	8.3767	57	0.5
C2	8.3700	64	1.1
C3	8.3721	55	1.2
C4	8.3746	28	2.0
C5	8.3731	19	1.5
C6	8.3890	14	2.2
C7	8.3793	19	1.9
C8	8.3828	14	2.5
C9	8.3948	13	3.3

комплекса POWDER CELL 2.5. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Средний размер частиц и их распределение по размерам в неизмельченных и измельченных порошках изучали методом лазерной дифракции с использованием анализатора размера частиц Fritsch Analysette22 NanoТес. Удельная поверхность ферритовых порошков с различной степенью дисперсности оценивалась методом БЭТ с помощью анализатора удельной поверхности МЕТА СОР-БИ-М. Многоточечный метод БЭТ, используемый в данном приборе, позволяет получать данные о структурных свойствах пористых материалов. Средний размер частиц исследуемого образца определяется по формуле:

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S_{\text{ср.уд}}}, \quad (2)$$

где ρ — плотность образца, г·см⁻³; $S_{\text{ср.уд}}$ — среднее значение величины удельной поверхности по нескольким измерениям, м²·г⁻¹.

Термический анализ образцов проводили с помощью анализатора STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия). Измерения проводились в режиме линейного нагрева от комнатной температуры до 900°C. Образцы массой ~50 мг помещались в корундовые тигли и измерялись в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 50°C·мин⁻¹. Результаты термического анализа в виде термогравиметрических (ТГ-кривые) и дифференциальных термогравиметрических (ДТГ-кривых) кривых были обработаны с применением программного обеспечения "Netzsch Proteus Analysis". Детектирование магнитных фазовых переходов, происходящих в процессе нагрева, осуществлялось с помощью высокочувствительных весов термоанализатора и магнитной

сборки, состоящей из двух постоянных магнитов, прикрепленных с внешней стороны измерительной ячейки. Данная методика называется методом ТМ, которая подробно описана в наших предыдущих работах [13]. Кроме того, ТМ анализ позволяет определить положение перехода ферромагнетик-парамагнетик (ТГ-кривая) и температуру Кюри ферритового порошка (ДТГ-кривая).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы никель-цинкового ферритового порошка исследовались методом РФА с целью качественного и количественного определения фазового состава. РФА проводился для всех образцов, полученных при различных режимах механической активации. С помощью программы POWDER CELL 2.5 определены параметры решетки, размер кристаллитов и величины внутренних упругих микронапряжений экспериментальных образцов. Эти данные сведены в табл. 2.

Полученные рентгенограммы имеют качественный вид. В качестве примера на рис. 1 приведены рентгенограммы для образцов C0 (а), C3 (б), C6 (в), C9 (г). Данные РФА показали, что все образцы являются монофазным продуктом и соответствуют химической формуле никель-цинкового феррита Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄. При этом параметр решетки для образца без механической активации C0 равен 8.3709 Å. Данное значение хорошо коррелирует с литературными данными параметра решетки для никель-цинкового феррита [31]. На дифрактограммах для механоактивированных образцов наблюдается уширение интенсивностей пиков и уменьшение их высоты вследствие уменьшения размеров кристаллитов (L) и увеличения значения внутренних упругих микронапряжений ($\Delta d/d$) (табл. 2) в результате механического измельчения.

Стоит отметить, что данная зависимость характерна, как с увеличением скорости вращения барабанов, так и с временем механической активации. Так для образца C9 значения L , меньше в 5 раз, а значения $\Delta d/d$ в три раза по сравнению с образцом C0. Таким образом, согласно данным РФА, механическая активация ферритовых порошков значительно увеличивает их дисперсность.

На рис. 2а приведены зависимости значений площади удельной поверхности (S) от временно-энергетических режимов механической активации полученных методом БЭТ. Установлено, что для образцов (C1–C3) механоактивированных при скорости вращения барабанов 500 об·мин⁻¹ значения площади удельной поверхности частиц увеличивается с увеличением времени диспергирования, что говорит об увеличении общей дисперсности (уменьшении размера частиц) ферритового образца. Увеличение параметра скорости вращения барабанов до 1000 (C4–C6) и 1500 об·мин⁻¹ (C7–C9)

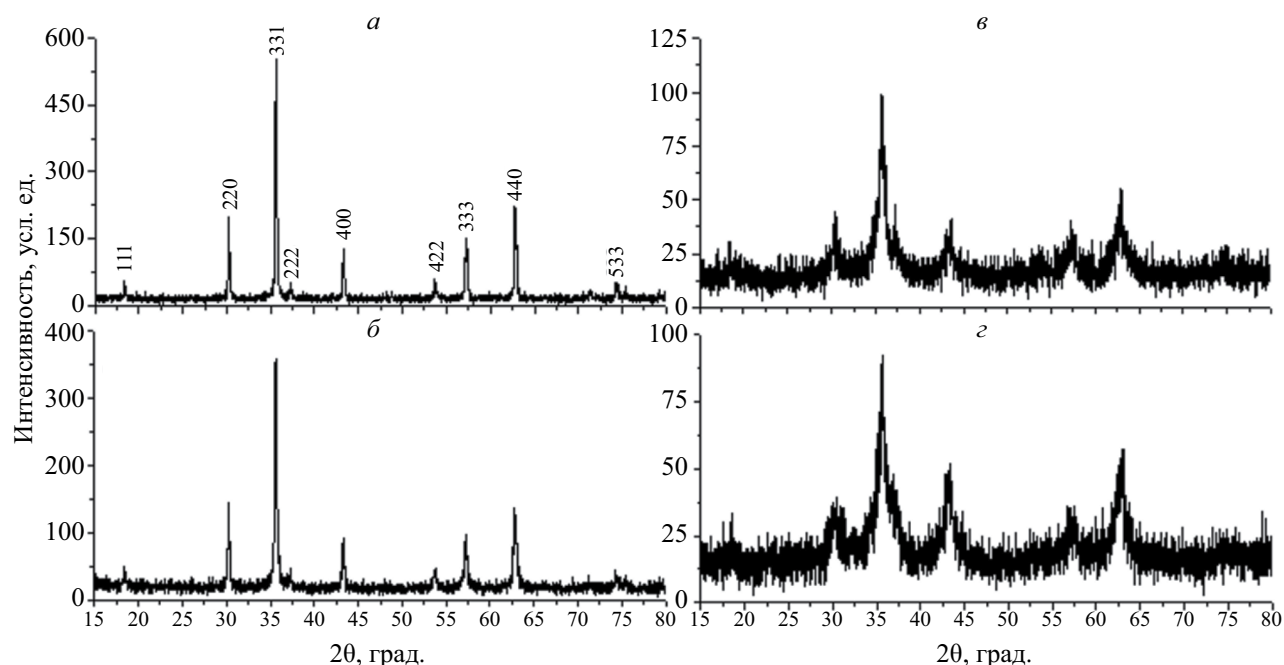


Рис. 1. Дифрактограммы для образцов никель-цинкового феррита, полученного при различных режимах механической активации: *a* – C0, *б* – C3, *в* – C6, *г* – C9.

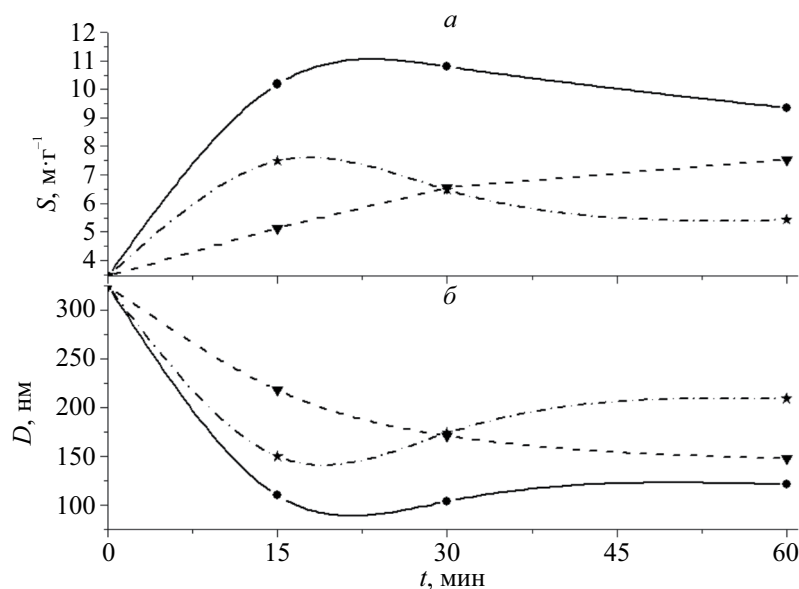


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности (*a*) и диаметра частиц (*б*) от времени механической активации: ∇ 500 об·мин⁻¹, $\bullet$ 1000 об·мин⁻¹, $\star$ 1500 об·мин⁻¹.

приводит к получению ферритового порошка с более высокой степенью дисперсности. Однако использование данных режимов при измельчении более 30 минут приводит к образованию крупных агломератов частиц, и как следствие к увеличению среднего размера частиц. Следовательно, для получения ферритового порошка с наименьшим

средним размером частиц нужно определить оптимальные временно-энергетические режимы механической активации. Например, образцы C1 и C9 имеют близкие значения площади удельной поверхности 5.14 и 5.41 м²·г⁻¹, соответственно, хотя имеют различные режимы механической обработки. Согласно формуле (2) был определен средний

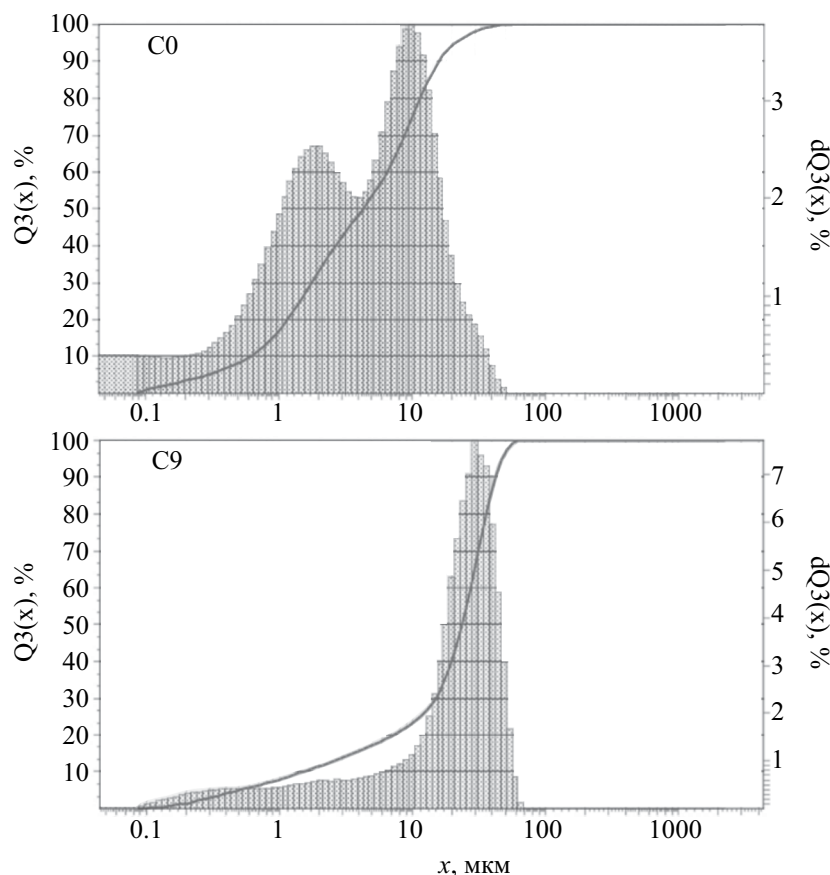


Рис. 3. Объемное дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам для образцов С0 и С9.

размер частиц в зависимости от режимов механической обработки (рис. 2б). Определено, что образец С5 имеет наименьшее значение среднего размера частиц (104 нм) по сравнению с другими образцами. Следовательно, данный режим механической активации ($1000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, 30 мин) является эффективным для получения ультрадисперсного порошка, без агломерации частиц в большом количестве. Кроме того, данные полученные методом БЭТ, хорошо согласуются с данными по лазерной дифракции. На рис. 3 приведены графики распределения частиц по размерам для образцов С0 и С9. Размеры частиц для образца С0 характеризуются бимодальным распределением пологим пиком в диапазоне 0.1–7 мкм и более узким пиком в диапазоне 7–50 мкм. Средний размер частиц составил 4.3 мкм. Однако для образца С9 распределение частиц характеризуется увеличением количества крупнодисперсных частиц и почти мономодальным распределением (рис. 3, С9) в диапазоне 10–70 мкм, что связано с образованием агломератов в результате механической активации. Средний размер частиц составил 23.7 мкм. Данный характер распределения частиц по размерам характерно для

всех механоактивированных образцов вне зависимости от режима обработки.

ТМ анализ проведен для всех экспериментальных образцов. На рис. 4 показаны ТГ/ДТГ кривые для образцов С0 (а), С3 (б), С6 (в), С9 (г), соответственно. На ТГ-кривых отчетливо наблюдается изменение веса (Δm) в диапазоне температур 390–450°C, вызванное магнитофазовым переходом ферромагнетик-парамагнетик. Увеличение временно-энергетических режимов механической активации приводит к уменьшению Δm от 0.20% (рис. 4а) до 0.07% (рис. 4г). Это связано с увеличением дефектности ферритового порошка, что может приводить к нарушению магнитной структуры. Кроме того, показано, увеличение температурного диапазона магнитофазового перехода с увеличением временно-энергетических режимов механической активации. Данная закономерность может быть связана с широким разбросом размеров частиц, получаемых при механической активации. Так же, обнаружено существенное уменьшение температуры Кюри для образцов С6 ($T_k=420.8^\circ\text{C}$) и С9 ($T_k=402.1^\circ\text{C}$) по сравнению с образцом С0 ($T_k=424.5^\circ\text{C}$) и С3 ($T_k=423.3^\circ\text{C}$).

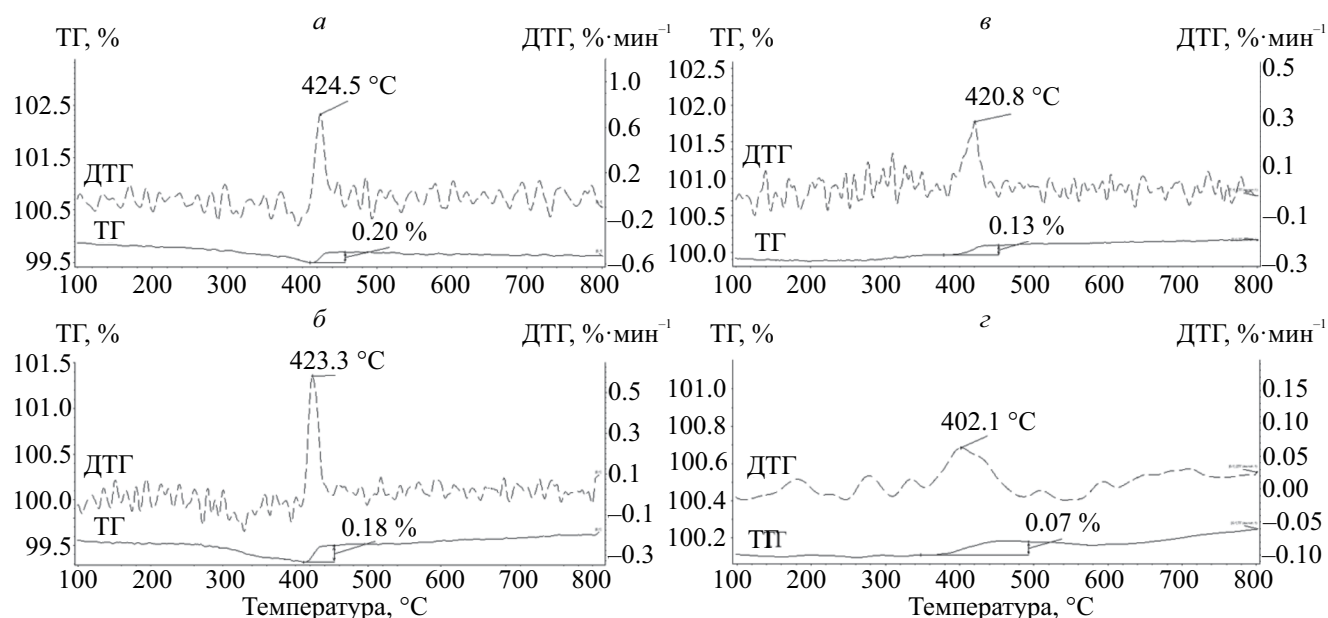


Рис. 4. Термомагнитометрический анализ для образцов никель-цинкового феррита, полученного при различных режимах механической активации: а – С0, б – С3, в – С6, г – С9.

Это так же связано с уменьшением размера частиц в таких образцах. Данные закономерности характерны, для всех экспериментальных образцов и хорошо коррелирует с полученными данными по структурному анализу. Кроме того, в табл. 3 приведены значения среднего размера частиц и температура Кюри для исследуемых образцов. Данная таблица позволяет более подробно отследить влияние дисперсности ферритового порошка на его магнитные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенофазового и термического анализов, БЭТ установлено влияние среднего размера частиц на структурные и магнитные характеристики никель-цинкового ферритового порошка. Данные РФА показали, что увеличение временно-энергетических режимов механической активации приводит к уменьшению размеров кристаллитов и увеличению величины внутренних упругих микронапряжений, что позволяет получать ультрадисперсный порошок с большой степенью дефектности. Данные закономерности хорошо согласуются с данными, полученными по методу БЭТ. Данным методом было показано, что происходит увеличение значений площади удельной поверхности частиц, и как следствие уменьшение среднего размера частиц с увеличением времени измельчения и скорости вращения барабанов. Однако при использовании высокоскоростных режимов (1000–1500 об·мин⁻¹, более 30 мин) происходит агломерация частиц, что

Таблица 3. Влияние среднего размера частиц на температуру Кюри экспериментальных образцов

Образец	$S_{уд}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$D, \text{нм}$	$T_K, ^\circ\text{C}$
C0	3.45	325	424.5
C1	5.14	219	424.1
C2	6.55	171	424.2
C3	7.54	148	423.3
C4	10.19	110	421.5
C5	10.79	104	422.1
C6	9.34	121	420.8
C7	7.48	150	420.2
C8	6.47	174	415.1
C9	5.41	209	402.1

приводит к увеличению среднего размера частиц. Установлено, что режим обработки 1000 об·мин⁻¹, 30 мин является эффективным для получения ультрадисперсного порошка, без агломерации частиц в большом количестве. ТМ анализ, основанный на термогравиметрии в магнитном поле, показал динамику изменения величины магнитофазового перехода и температуры Кюри экспериментальных образцов при изменении режимов механического измельчения. Результаты показали, что чем больше скорость вращения барабанов и время механического измельчения, тем интенсивнее идет уменьшение значений данных параметров. Это связано с увеличением удельной поверхности

исходной порошковой смеси и изменением дисперсности частиц, а также увеличением их дефектности при увеличении энергоёмкости помола. Этот вывод хорошо согласуется с данными, полученными методами РФА, лазерной дифракции и БЭТ-анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo J., Zhang H., He Z., Li S., Li Z. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. P. 2491.
2. Kurian M., Thankachan S. // Open Ceram. 2021. V. 8. Art. No. 100179.
3. Rani R., Mijasam Batoo K., Sharma P. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 30902.
4. Gauns Dessai P.P., Verenkar V.S. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2020. V. 142. P. 1399.
5. Kumar R., Barman P.B., Singh R.R. // Mater. Today Commun. 2021. V. 27. Art. No. 102238.
6. Bao Y., Wen T., Samia A.C. et al. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 513.
7. Mandle U.M., Tigote R.M., Lohar K.S., Shinde B.L. // Mater. Today. Proceed. 2021. V. 47. P. 1974.
8. Hergt R., Dutz S., Muller R., Zeisberger M. // J. Phys. Cond. Matter. 2006. V. 18. P. 2919.
9. Song J., Gao Yu., Tan G. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 22896.
10. Bajorek A., Berger C., Dulski M. // J. Phys. Chem. Solid. 2019. V. 129. P. 1.
11. Kaur H., Goyal V. Singh J. et al. // Micro Nano Lett. 2019. V. 14. No. 12. P. 1229.
12. Pedro V.V.R., Alves T.E.P., Swapnalin J. et al. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 284. Art. No. 126072.
13. Astafyev A.L., Lysenko E.N., Surzhikov A.P. et al. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2020. V. 142. P. 1775.
14. Yang P., Liu Zh., Qi H. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 13685.
15. Sherstyuk D.P., Starikov A. Yu., Zhivulin V.E. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 18124.
16. Hu J., Ma Y., Kan X. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 513. Art. No. 167200.
17. Kumar S., Kumar P., Singh V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 379. P. 50.
18. Abu-El-Fadl A., Hassan A.M., Mahmoud M.H. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 471. P. 192.
19. Filipović S., Obradović N., Marković S. et al. // Sci. Sinter. 2018. V. 50. P. 409.
20. Rauch H., Cui H., Knight K.P. et al. // Add. Manufact. 2022. V. 52. Art. No. 100179.
21. Roger J., Avenel M., Lapuyade L. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 1859.
22. Lopez G.P., Silvetti S.P., Urretaa S.E. // J. Alloys Compounds. 2010. V. 505. P. 808.
23. Sukmarani G., Kusumaningrum R., Noviyanto A. et al. // J. Mater. Res. Tech. 2020. V. 9. P. 8497.
24. Tanna A.R., Joshi H.H. // Indian. J. Phys. 2016. V. 90. P. 981.
25. Nikolaeva S.A., Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Ghyngazov S.A. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2023. V. 148. P. 1687.
26. Kulkarni A.B., Mathad S.N. // Int. J. Self. Propag. High Temp. Synth. 2018. V. 27. P. 37.
27. Nasrin S., Khan S.M., Matin M.A. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 10722.
28. Nikolaev E.V., Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Astafyev A.L. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2023. V. 148. P. 1455.
29. Hajalilou A., Hasim M., Abbasi M. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. V. 26. P. 7468.
30. Nikolaev E.V., Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Elkin V.D. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2023. V. 148. P. 1581.
31. Sherstyuk D.P., Starikov A. Yu., Zhivulin V.E. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 12163.

Influence of particle size on the microstructure and magnetic properties of nickel-zinc ferrite powder

E. V. Nikolaev¹*, E. N. Lysenko¹, S. Bobuyok¹, A. P. Surzhikov

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: nikolaev0712@tpu.ru

The influence of the dispersion of the particles of the synthesized nickel-zinc ferrite powder on its structural and magnetic properties is shown. Ferrite powder was produced using ceramic technology. The average particle size was varied using the mechanical activation method. According to X-ray diffraction analysis, laser diffraction and thermal analysis, regularities were established for the formation of the properties of nickel-zinc ferrite depending on the modes of mechanical activation.

УДК 538.913:537.632.5:537.622.4

ИК МАГНИТОПРОПУСКАНИЕ В ДВОЙНОМ МАНГАНИТЕ $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ УПОРЯДОЧЕНИЯ В А-ПОЗИЦИИ

© 2024 г. Е. В. Мостовщикова^{1,*}, Е. В. Стерхов², С. В. Пряничников², С. Г. Титова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

* E-mail: mostovsikova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Изучены структурные, магнитные и оптические свойства двойных манганитов $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ в зависимости от степени упорядочения атомов Nd и Ba в А-позиции. При анализе температурных зависимостей пропускания света обнаружены изменения в зарядовой подсистеме в области структурных и магнитных фазовых переходов. В случае наличия перехода металл-изолятор наблюдается эффект магнитопротекания вблизи температуры Кюри.

DOI: 10.31857/S0367676524040172, EDN: QHAXNB

ВВЕДЕНИЕ

Двойные манганиты с общей формулой RBaMn_2O_6 привлекают внимание с начала 2000 гг., когда было обнаружено, что послойное упорядочение ионов редкоземельных элементов R и бария (упорядочение в А-позиции) приводит к существенному изменению свойств манганитов по сравнению с неупорядоченными $\text{R}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ [1–3]. Упорядочение в А-позиции приводит к увеличению температур магнитных фазовых переходов, появлению структурных переходов, зарядового и орбитального упорядочения [2]. При этом в большинстве работ приводятся данные по структурным и магнитным свойствам, а особенности зарядовой подсистемы исследованы слабо, поскольку в основном изучаются порошковые образцы, для которых рассеяние носителей заряда на границах зерен может давать существенный вклад в электросопротивление, особенно при низких температурах. Кроме того, слабо изучено изменение свойств в зависимости от степени упорядочения по А-позиции. Оптические исследования в ближнем ИК диапазоне в области взаимодействия света с носителями заряда позволяют сделать выводы о характере проводимости, обнаружить переход металл-изолятор (если он есть) и установить взаимосвязь с изменениями в структурной, магнитной и орбитальной подсистемах [4].

Двойные манганиты представляют не только фундаментальный интерес в связи с богатыми

фазовыми диаграммами, но и рассматриваются с прикладной точки зрения, поскольку в них наблюдается эффект магнитосопротивления [1, 2, 5, 6], магнитокалорический эффект [7, 8], ферроэлектричество [9], а также они могут рассматриваться как электродные материалы для ТОТЭ [10]. Особый интерес вызывает обнаружение в $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ большого по величине эффекта “колоссального магнитосопротивления” в “слабых магнитных полях” ($\Delta\rho/\rho_H \sim 2300\%$, $H=7$ Тл) при комнатной температуре [5]. Для легированных неупорядоченных манганитов $\text{R}_{1-x}(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_x\text{MnO}_3$ было показано, что на колоссальное магнитосопротивление существует оптический отклик в виде магнитопротекания света в ближней ИК области (в области взаимодействия электромагнитного излучения с носителями заряда) [11], и это магнитопротекание может быть использовано для создания магнитооптических устройств, работающих на естественном свете [12]. При этом, поскольку магнитосопротивление в легированных манганитах обычно наблюдается вблизи температуры Кюри (как правило, ниже комнатной температуры) в довольно узком температурном интервале, существовал вопрос расширения температурного интервала или управления температурой, при которой наблюдается магнитопротекание. Для неупорядоченных в А-позиции манганитов, в частности, это достигалось переходом к наноструктурированным образцам [13] или созданием материала, содержащего несколько фаз с разными T_C . Ранее при изучении

$\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ нами было показано, что и в двойных манганитах наблюдается эффект магнитопропускания [14]. При этом величина и температура максимума магнитопропускания меняется при изменении степени упорядочения в А-позиции, так же как это происходит с магнитосопротивлением [2], что позволяет предположить возможность управления техническими параметрами рабочего элемента магнитооптического устройства, работающего на магнитопропускании, путем варьирования степени упорядочения. В упомянутой выше работе [5] эффект магнитосопротивления скорее был связан с “плавлением” зарядового/орбитального упорядочения под действием магнитного поля (метаманнитный переход). В связи с этим возникает вопрос, возможно ли существование эффекта магнитопропускания в двойном манганите $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ и как он меняется в зависимости от степени упорядочения в А-позиции. В настоящее время в литературе имеется единственная работа [15], в которой рассматривается $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ с разной степенью упорядочения, и показано изменение структурных, магнитных свойств и магнитосопротивления.

Целью настоящей работы являлось изучение образцов манганита $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ с разной степенью упорядочения в А-позиции: исследование структурных и магнитных свойств для установления температур фазовых переходов и исследование оптических свойств в ближнем ИК диапазоне для определения особенностей зарядовой подсистемы и поиск эффекта магнитопропускания и изучение его эволюции в зависимости от упорядочения.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходный упорядоченный манганит $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ представлял собой порошок с размером кристаллитов ~ 1 мкм, полученный методом топотактической реакции, подробно описанной в [16]. Варьирование упорядочения в А-позиции производилось путем отжига исходных упорядоченных манганитов в атмосфере кислорода. В работе [2] показано, что отжиг исходного упорядоченного $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ при 1250°C в течение 24 ч приводит к уменьшению степени упорядочения до 85–90%, в течение 48 ч – к 70–75%, а отжиг при 1350°C в течение 24 ч – к 35–40%. Режимы отжигов для манганита с Nd были выбраны такими же, как и для манганита с Pr: исходный упорядоченный $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ был отожжен при температурах 1250 и 1350°C в течение 24 ч. При этом не происходило изменения содержания кислорода в манганитах, что контролировалось путем измерения веса образцов до и после отжигов. Далее по тексту образец упорядоченного $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ будем именовать как Nd-o (o = ordered – упорядоченный), образец после отжига при 1250°C как Nd-m (m = middle – промежуточное упорядочение), после отжига при

1350°C как Nd-l (l = low – низкая степень упорядочения).

Эксперименты по рентгеновской дифракции выполнены на аппарате Shimadzu XRD7000, Cu-K α -излучение, графитовый монохроматор, шаг 0.02° . Порошок кремния использовался в качестве внешнего стандарта. Съемки при комнатной температуре выполнены с выдержкой в точке ~ 7 с. Эксперименты с варьированием температуры выполнены с использованием температурной камеры Anton Paar ТТК-450, выдержка в точке ~ 1 с. Фазовый анализ выполнен с использованием кристаллографической базы данных PDF-2. Полнопрофильный анализ выполнен с помощью программного комплекса GSAS [17].

Магнитные свойства исследованы с использованием магнитометра Cryogenic CFS9T CVTI центра коллективного пользования ИМЕТ УрО РАН, а также магнитометра MPMS-XL-5 центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Температурные зависимости намагниченности измерены в поле 100 Э в стандартном режиме охлаждения без магнитного поля с последующим нагревом в магнитном поле (ZFC режим), а также в режиме охлаждения в магнитном поле 100 Э (FC режим).

Для анализа изменений в зарядовой подсистеме в ближнем ИК диапазоне измерены температурные зависимости пропускания света. Измерения проводились в диапазоне 0.09–0.54 эВ в температурном интервале 90–350 К с использованием автоматизированной криомагнитной установки на основе призмленного ИК спектрометра. Установка включает источник некогерентного ИК излучения ЛК4–12 с температурой 1100°C , заливной оптический криостат с окнами из KRS-5, помещенный в электромагнит, монохроматор с диспергирующими элементами в виде призм из NaCl и стекла (Ф1) и приемник излучения – висмутовый болометр с чувствительностью 10^{-11} Вт. Разрешающая способность установки составляет 0.01 эВ, минимальный регистрируемый сигнал пропускания света – 10^{-4} . Температурные зависимости пропускания света исследуемых манганитов измерялись в режиме нагрева с предварительным охлаждением без магнитного поля; скорость изменения температуры составляла ~ 1 К/мин. Пропускание света также измерялось при приложении внешнего магнитного поля 8 кЭ.

Для проведения оптических исследований из порошков изучаемых манганитов и CsI, используемого в качестве прозрачной в ИК области матрицы, были приготовлены оптические композиции. Порошки манганита и CsI массой 3 мг и 300 мг тщательно перетирались в агатовой ступке, затем прессовались под давлением 0.5 МПа. В результате получались полупрозрачные таблетки диаметром ~ 10 мм и толщиной ~ 1 мм. Оптическое

пропускание манганита рассчитывалось как $t=I/I_0$, где I и I_0 — интенсивности света, прошедшего через композит манганит/CsI и таблетку CsI без манганита, приготовленную по той же технологии. Для большей наглядности обсуждаемые в настоящей работе температурные зависимости пропускания света, измеренные при разных энергиях, нормированы на значение пропускания при $T=350$ К.

Магнитопротекание рассчитывалось по формуле $MT(T)=(t_H(T)-t_0(T))/t_0(T)$, где t_H — пропускание света при приложении внешнего магнитного поля, t_0 — пропускание света без магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны дифрактограммы исследуемых манганитов, а также на вставке показана часть дифрактограммы в малоугловой части для исходного образца Nd-o, в которой наблюдается сверхструктурный пик при $\sim 11.5^\circ$, подтверждающий упорядочение в А-позиции. После отжига в дифрактограммах появляются пики, связанные с BaMnO_3 , примерная доля этой фазы составляет до 5% для Nd-m и до 8% для Nd-l.

По данным рентгеноструктурного анализа все исследуемые манганиты характеризуются тетрагональной структурой $P4/mmm$ при комнатной температуре. Параметры решетки незначительно меняются с увеличением степени разупорядочения по А-позиции: $a=3.8976(1)$ Å, $c=7.7282(2)$ Å для Nd-o, $a=3.8862(1)$ Å, $c=7.7258(2)$ Å для Nd-m и $a=3.8920(1)$ Å, $c=7.7777(2)$ Å для Nd-l.

Измерения дифрактограмм в интервале температур 80–370 К позволяют обнаружить структурные фазовые переходы (рис. 2). Для упорядоченного манганита Nd-o структурный переход происходит при 270–300 К, при этом тетрагональная структура с пространственной группой $P4/mmm$ сохраняется, но меняется соотношение параметров a и c . После разупорядочивающих отжига происходят следующие изменения. В образце Nd-m появляется вторая фаза с тетрагональной структурой, сосуществующая с фазой, которая была при комнатной температуре. При этом параметры высокотемпературной фазы меняются незначительно. В образце Nd-l структурный фазовый переход не обнаружен, происходит лишь незначительное уменьшение параметров решетки при охлаждении.

На рис. 3а представлены температурные зависимости намагниченности образцов $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ до и после различных отжига. Магнитные свойства упорядоченного манганита $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ детально исследованы в работах [2, 18, 19] и др. На зависимости $M(T)$ образца Nd-o наблюдается узкий пик с максимумом при ~ 280 К, который в ряде работ связывается с близко расположенными по температуре фазовыми переходами из парамагнитного

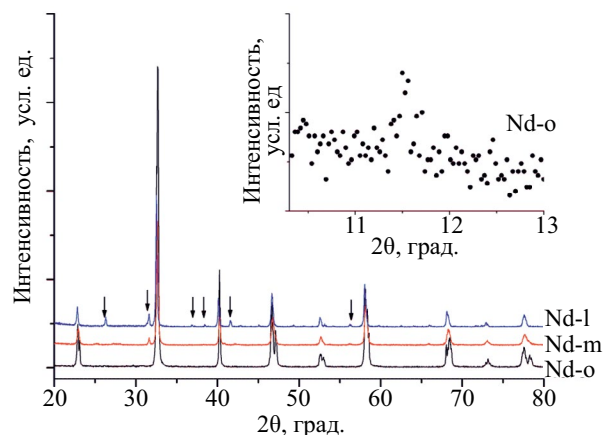


Рис. 1. Дифрактограммы манганитов $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре. Стрелками показаны пики BaMnO_3 . На вставке — малоугловая часть дифрактограммы для Nd-o.

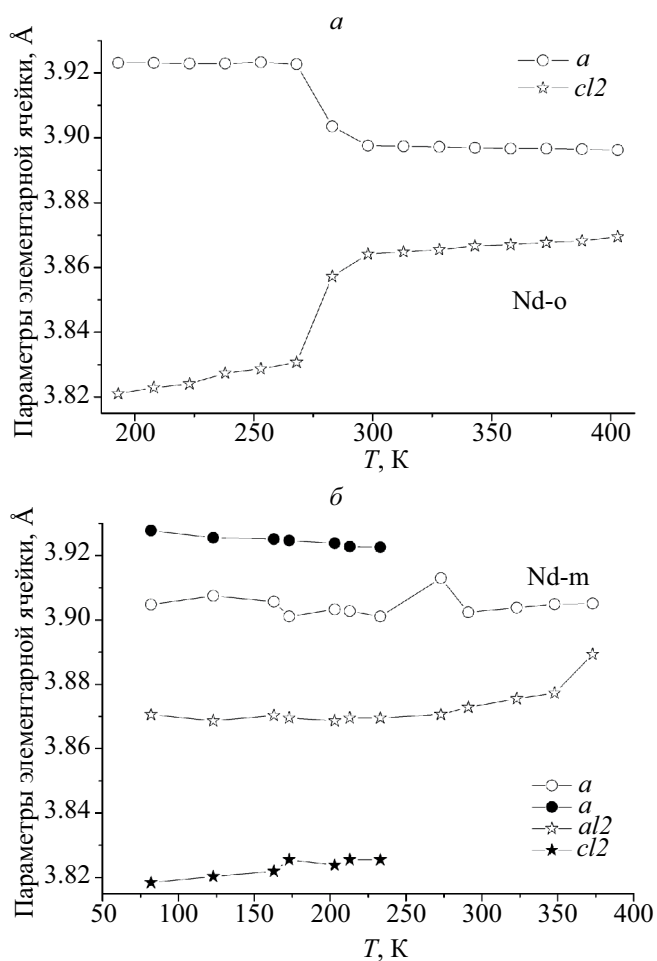


Рис. 2. Температурные зависимости параметров решетки манганита Nd-o (а), Nd-m (б). Светлые символы соответствуют высокотемпературной фазе, темные — низкотемпературной.

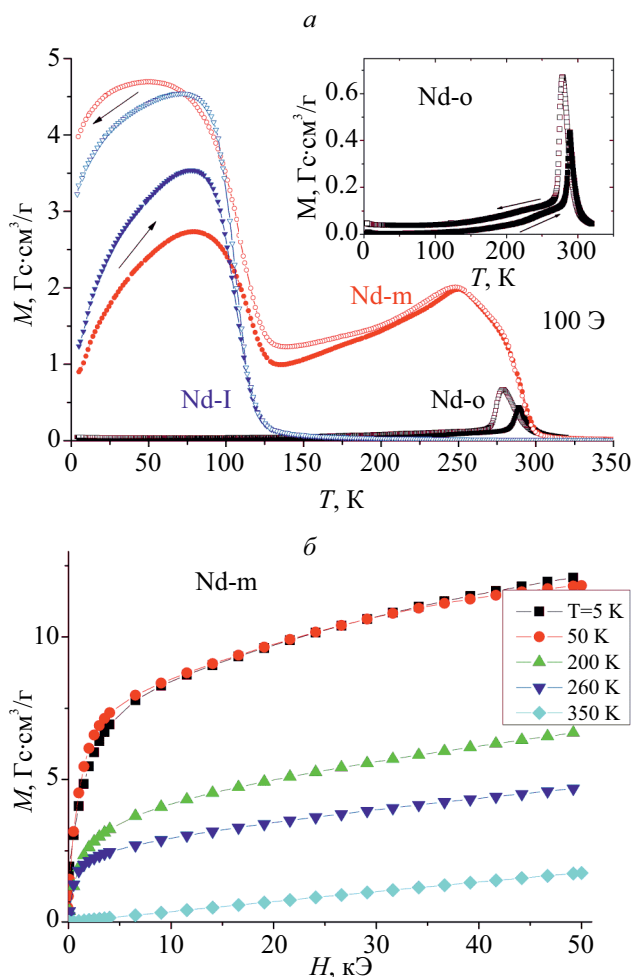


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности манганитов $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ в поле 100 Э (а). Светлые символы соответствуют режиму FC, темные — ZFC. На вставке высокотемпературный пик для Nd-o в увеличенном масштабе. Полевые зависимости намагниченности Nd-m при различных температурах (б).

состояния с развивающимися ферромагнитными взаимодействиями в антиферромагнитное и переходом металл-диэлектрик [2, 18, 19, 20]. С разупорядочением в А-позиции происходит следующее изменение магнитного состояния. Для образца Nd-m высокотемпературный пик становится более широким, и величина намагниченности в максимуме увеличивается. На кривой $M(T)$ наблюдается два широких максимума при 250 и 70 К, которые могут быть связаны с сосуществованием двух фаз, которые были обнаружены при структурных исследованиях (рис. 2б). Каждая из этих фаз характеризуется переходом из парамагнитного в ферромагнитное состояние, а затем в антиферромагнитное; фаза с более низкими температурами магнитных переходов соответствует меньшей степени

упорядочения по А-позиции, как это имеет место в манганитах $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ [2]. Это предположение согласуется с тем, что значения T_C , определенные по минимуму на кривой dM/dT , для низкотемпературной фазы в Nd-m и Nd-l близки (115 К для Nd-m и 105 К для Nd-l), а начало роста намагниченности в Nd-m ($T_C = 289$ К) в области высоких температур близко к Nd-o. Для сильно разупорядоченного образца Nd-l высокотемпературный максимум на зависимости $M(T)$ исчезает, остается лишь намагниченность при температурах ниже 100 К.

Обращает на себя внимание тот факт, что в интервале температур $T < T_C$ кривые $M(T)$ в режимах FC и ZFC расходятся. Наиболее заметно это расхождение проявляется при низких температурах и уменьшается с уменьшением степени упорядочения в А-позиции. Для выяснения характера магнитного состояния в области максимумов при 70 К и 250 К для образца Nd-m были измерены кривые намагничивания при различных температурах (рис. 3б). Видно, что при 350 К образец находится в парамагнитном состоянии. При понижении температуры ниже 300 К появляется резкий рост намагниченности с увеличением магнитного поля до $H \approx 2$ кЭ, затем намагниченность растет медленнее и практически линейно и не выходит на насыщение вплоть до $H = 50$ кЭ. Такой характер $M(H)$ указывает на суперпозицию ферромагнитного и антиферромагнитного вклада, причем ферромагнитный вклад усиливается при понижении температуры. Менее резкий рост намагниченности в области слабого магнитного поля ($H < 2$ кЭ) при $T = 5$ К согласуется с температурной зависимостью $M(T)$, измеренной при $H = 100$ Э (рис. 3а). Полученные нами результаты об изменении магнитного состояния $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ при уменьшении упорядочения в А-позиции согласуются с данными работы [15]. В этой работе показано, что разупорядочение до 60% приводит к сдвигу температуры Кюри в область низких температур до ~ 270 К и появлению низкотемпературного ферромагнитного вклада ниже 40 К, а уменьшение упорядочения до 28% снижает T_C до 76 К. В то же время, в работах [2, 6, 19] для полностью разупорядоченного $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ указываются более высокие температуры магнитного фазового перехода. Сравнивая магнитные данные для образцов $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, можно сделать вывод, что в случае слабого разупорядочения в А-позиции (образец Nd-m) мы имеем дело с двухфазным состоянием, при котором сосуществует высокоупорядоченная фаза с высокой T_C и слабо упорядоченная с низкой T_C .

Для анализа изменений, происходящих в зарядовой подсистеме исследованных манганитов, были измерены температурные зависимости пропускания света $t(T)$ в спектральном интервале между краем фундаментального поглощения и началом фоновых полос. В этой области спектра

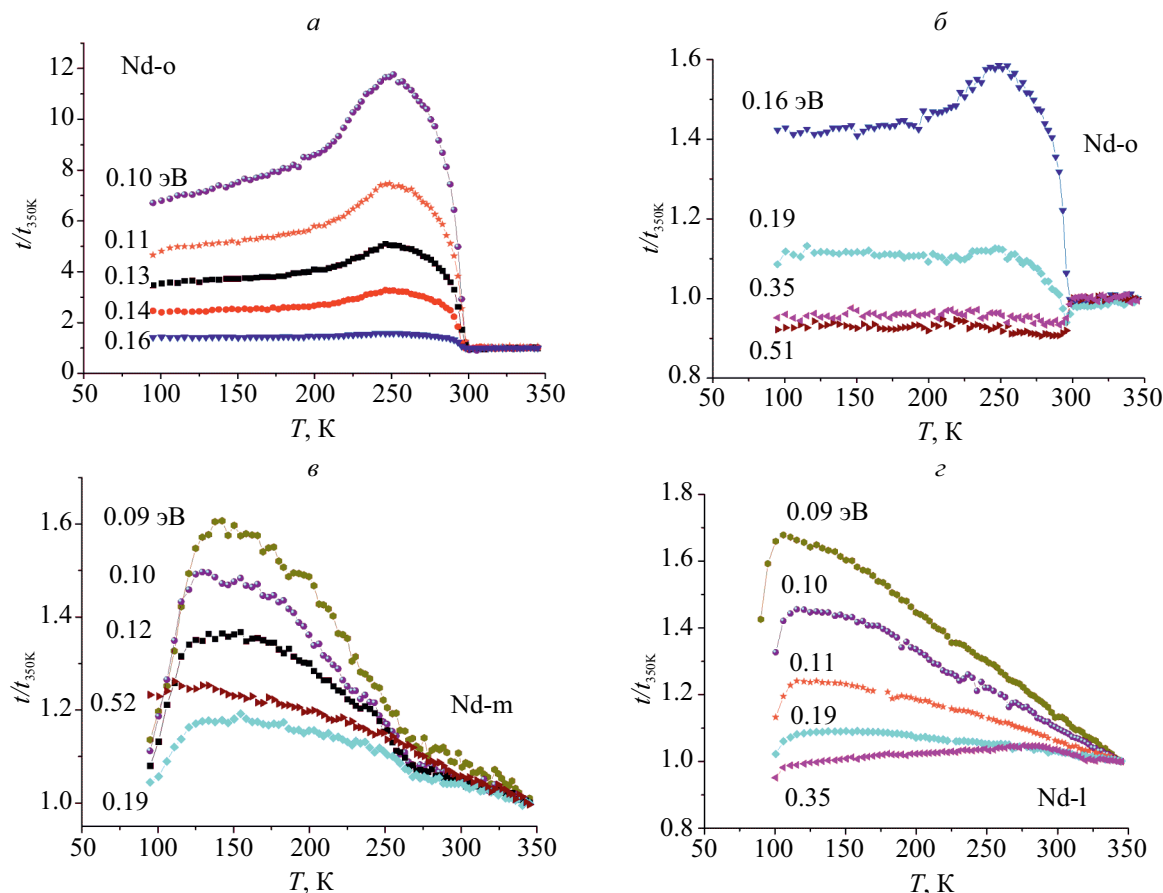


Рис. 4. Температурные зависимости пропускания света, нормированные на пропускание при 350 К, для Nd-o (а, б), Nd-m (в) и Nd-l (г), измеренные при различных энергиях.

преимущественно происходит взаимодействие света с носителями заряда. Ранее в работах [4, 19, 20] мы показали, что из характера температурной зависимости пропускания света можно сделать вывод об особенностях проводимости в материале, наличии перехода “металл-изолятор” и их взаимосвязи с фазовыми переходами в структурной, орбитальной и магнитной подсистемах. Как показано в работах [18, 21], самая низкоэнергетическая полоса фундаментального поглощения, связанная с d-d переходами, в $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ находится при энергии ~ 0.88 эВ, а фоновые полосы в манганитах начинаются вблизи 700 см^{-1} [21]. Следовательно, из измерений $t(T)$ в интервале энергий 0.09–0.6 эВ можно получить информацию об особенностях проводимости и ее изменении от степени упорядочения в А-позиции для рассматриваемых двойных манганитов.

На рис. 4 представлены зависимости $t(T)$ (нормированные на значение пропускания света при 350 К) для $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ с разной степенью упорядочения в А-позиции. Видно, что кривые $t(T)$ имеют немонотонный характер. Важно отметить, что

наиболее сильные изменения в зависимостях $t(T)$ наблюдаются в области низких энергий вблизи начала фонованного поглощения, что позволяет предположить связь наблюдаемых особенностей пропускания света с изменениями в системе носителей заряда.

Для исходного Nd-o при $T=300$ К происходит резкое изменение пропускания (более чем в 10 раз в узком температурном интервале) и переход металл-изолятор при 250 К, т.е. вблизи температуры появления антиферромагнитного состояния А-типа, при котором формируется дальний ферромагнитный порядок в плоскостях, что объясняет металлический ход $t(T)$ (положительный знак dt/dT) при $T < 250$ К. Как видно из рис. 4б, в области вблизи края поглощения (0.35 эВ и 0.5 эВ) переход металл-изолятор не наблюдается при 250 К, однако особенность при 300 К сохраняется, что свидетельствует об отсутствии в этой энергетической области вклада от взаимодействия света с носителями заряда, и позволяет предположить, что особенность при 300 К связана с перестройкой зонной структуры вследствие структурного перехода.

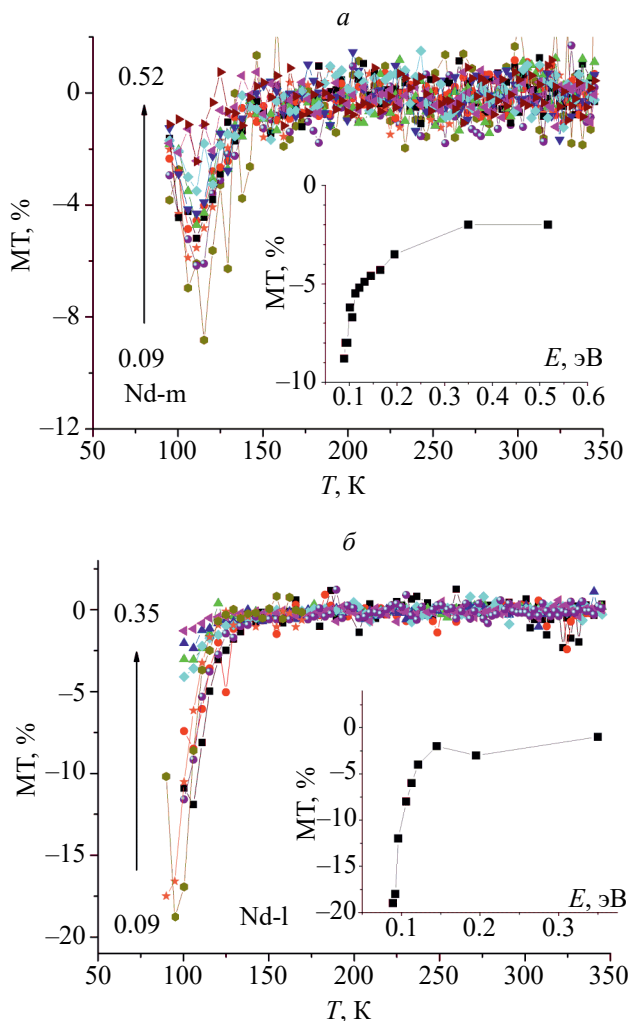


Рис. 5. Температурные зависимости магнитопротекания света образцов манганита Nd-m (а), Nd-l (б) в магнитном поле 8 кЭ, измеренные при различных энергиях. На вставке зависимость магнитопротекания от энергии электромагнитного излучения.

В образце Nd-m, который по магнитным данным характеризуется появлением заметного ферромагнитного вклада (большого, чем в исходном Nd-o), происходят следующие изменения в температурных зависимостях пропускания света. Резкое изменение $t(T)$ в области начала роста намагниченности отсутствует, наблюдается лишь изгиб при температуре $T=270$ К, вблизи которой происходит структурный переход (рис. 2б), и полупроводниковый характер пропускания света ($dt/dT < 0$) вплоть до $T=140$ К. Отсутствие “металлического” характера пропускания света в области 250–300 К, где наблюдается заметная намагниченность для Nd-m, вероятно, связано с тем, что каналы проводимости в виде зигзага, формирующиеся при орбитальном упорядочении x^2-y^2 , разрушаются при создании

беспорядка. Авторы работы [22] отмечают, что хотя в орбитально упорядоченном $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ для А-АФМ состояния характерна металлическая проводимость в ab плоскости вдоль x^2-y^2 упорядоченных орбиталей, в двойниковом монокристалле обнаружить металлический характер проводимости не удастся. Таким образом, формирование орбитального упорядочения в двойных манганитах, в частности в $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, оказывается фактором, который делает металлическую проводимость слабо устойчивой относительно структурного разупорядочения. Ниже 140 К в образце Nd-m наблюдается “металлический” ход $t(T)$, который связан с фазой с ферромагнитным порядком. Для сильно разупорядоченного в А-позиции образца Nd-l характер $t(T)$ в целом такой же, как для Nd-m, изменяется только температура перехода металл-изолятор до 115 К.

На рис. 5 показаны температурные зависимости магнитопротекания образцов Nd-m и Nd-l, измеренные при различных энергиях. В упорядоченном манганите Nd-o эффект магнитопротекания отсутствует. Однако в случае частичного разупорядочения наблюдается магнитопротекание величиной до 7% и 18% при $T \sim 110$ и ~ 100 К в образцах Nd-m и Nd-l, соответственно. При этом магнитопротекание имеет наибольшее значение вблизи области фононного поглощения, где наблюдались наибольшие изменения пропускания света (рис. 4), и уменьшается с ростом энергии.

Ранее для дырочно-легированных манганитов на основе LaMnO_3 было показано, что магнитопротекание обычно существует вблизи перехода металл-изолятор, который наблюдается при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное, и имеет наибольшее значение при $T \approx T_C$ [23]. Эффект магнитопротекания, как и магнитосопротивления вблизи температуры Кюри, обычно объясняется уменьшением магнитных флуктуаций вблизи T_C при приложении магнитного поля и, как следствие, уменьшением локализации носителей заряда [24] и/или изменением соотношения металлической и полупроводниковой фаз [23]. В обоих случаях результатом будет увеличение концентрации делокализованных носителей заряда, что приводит к увеличению поглощения света и, следовательно, уменьшению прозрачности образца (уменьшению пропускания света). Аналогичная ситуация, как мы видим, имеет место и в двойных манганитах: эффект магнитопротекания наблюдается вблизи T_C при переходе металл-изолятор. Отсутствие магнитопротекания в манганите Nd-m в области 290 К связано с отсутствием перехода металл-изолятор в результате разрушения каналов для металлической проводимости при разупорядочении.

То, что магнитопротекание связано с изменением в системе носителей заряда, т.е. с увели-

чением концентрации делокализованных носителей заряда, а не с перестройкой зонной структуры, подтверждается зависимостью величины магнитопротекания от энергии. В области вблизи края поглощения магнитопротекание отсутствует или очень слабое, а при уменьшении энергии увеличивается.

Отсутствие эффекта магнитопротекания в упорядоченном Nd-о указывает на то, что заявленное в работе [5] “колоссальное магнитосопротивление” в монокристалле $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ более вероятно связано с “плавлением” зарядового/орбитального упорядочения под действием высокого магнитного поля (метамагнитный переход), а не с подавлением магнитных флуктуаций магнитным полем. Магнитосопротивление такого типа наблюдалось, например, в манганитах на основе CaMnO_3 [25]. Это также согласуется с “обратным” переходом металл-изолятор на кривых $\rho(T)$, при котором высокотемпературному состоянию соответствует более проводящее состояние, а ниже температуры перехода — полупроводниковое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассмотрена эволюция структурных, магнитных и оптических свойств двойных манганитов $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ в зависимости от степени упорядочения в А-позиции. Рентгеноструктурные данные свидетельствуют о структурном переходе в упорядоченном (Nd-о) и слабо разупорядоченном (Nd-m) образцах. При этом в случае слабого разупорядочения в А-позиции (Nd-m) структурный переход происходит не во всем объеме образца, а возникает сосуществование двух фаз с разными параметрами решетки, которое наблюдается вплоть до 100 К. Магнитные данные также свидетельствуют о сосуществовании в образце Nd-m высоко упорядоченной и низко упорядоченной фазы. В случае сильного разупорядочения (образец Nd-l) структурный переход не обнаружен, а магнитные данные указывают на однофазность образца.

Обнаружено, что эффект магнитопротекания в двойных манганитах $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ наблюдается только при частичном упорядочении в А-позиции в случае существования перехода металл-изолятор вблизи T_C , на который можно повлиять небольшим (менее 1 Тл) внешним магнитным полем, уменьшая флуктуации магнитных моментов и изменяя соотношение “металлической” и полупроводниковой фаз и, как следствие, увеличивая концентрацию делокализованных носителей заряда. При этом наибольшее значение магнитопротекания наблюдается в манганите с наибольшим разупорядочением, но температура существования эффекта ниже. Таким образом, варьируя степень упорядочения в А-позиции $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ можно управлять величиной или температурой эффекта магнитопротекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00507).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trukhanov S.V., Troyanchuk I.O., Hervieu M. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 184424.
2. *Nakajima T., Yoshizawa H., Ueda Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 2004. V. 73. P. 2283.
3. *Subías G., Blasco J., Cuartero V. et al.* // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. Art. No. 165133.
4. *Gan'shina E., Loshkareva N., Sukhorukov Yu. et al.* // JMMM. 2006. V. 300. P. 62.
5. *Yamada S., Abe N., Sagayama H. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. P. 126602.
6. *Троянчук И.О., Труханов С.В., Шимчак Г.* // Кристаллография. 2002. Т. 4. С. 716; *Troyanchuk I.O., Trukhanov S.V., Szymczak G.* // Crystallography Rep. 2002. V. 47. P. 658.
7. *Aliiev A.M., Gamzatov A.G., Kalitka V.S., Kaul A.R.* // Solid State Commun. 2011. V. 151. P. 1820.
8. *Zhang Q., Guillou F., Wahl A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 242506.
9. *Sagayama H., Toyoda S., Sugimoto K. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. Art. No. 241113(R).
10. *Afroz S., Karim A.H., Cheok Q. et al.* // Front. Energy. 2019. V. 13. P. 770.
11. *Юрасов А.Н., Борискина Ю.В., Ганьшина Е.А. и др.* // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 1066; *Yurasov A.N., Boriskina Yu.V., Gan'shina E.A. et al.* // Phys. Solid State. 2007. V. 49. P. 1121.
12. *Сухоруков Ю.П., Лошкарёва Н.Н., Телегин А.В. и др.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. С. 55; *Sukhorukov Yu.P., Loshkareva N.N., Telegin A.V. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2003. V. 29. 2003. P. 904.
13. *Mostovshchikova E.V., Loshkareva N.N., Telegin A.V. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V.113. Art. No. 043503.
14. *Mostovshchikova E.V., Sterkhov E.V., Naumov S.V. et al.* // JMMM. 2021. V. 538. Art. No. 168247.
15. *Khatuna A., Aicha P., Schoedel A. et al.* // JMMM. 2023. V. 568. Art. No. 170367.
16. *Titova S.G., Sterkhov E.V., Uporov S.A.* // J. Supercond. Novel Magn. 2020. V. 33. Art. No. 1899.
17. *Larson A.C., Von Dreele R.B.* GSAS — General Structure Analysis System LANSCE MS-H805. NM 87545. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1986.
18. *Akahoshi D., Okimoto Y., Kubota M. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. Art. No. 064418.
19. *Мостовщикова Е.В., Стерхов Е.В., Пыжьянов Я.Я., Тумова С.Г.* // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. С. 58; *Mostovshchikova E.V., Sterkhov E.V., Pyzhyanov Ya. Ya., Titova S.G.* // J. Exp. Theor. Phys. 2023. V. 136. P. 46.

20. Sterkhov E.V., Chitchev N.M., Mostovshchikova E.V. et al. // J. Alloys. Compounds. 2021. V. 892. Art. No. 162034.
21. Mero R.D., Ogawa K., Yamada S. et al. // Sci. Reports. 2019. V. 9. Art. No. 18164.
22. Yamada S., Sagayama H., Higuchi K. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. Art. No. 035101.
23. Сухоруков Ю.П., Лошкарева Н.Н., Ганьшина Е.А. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1203; Sukhorukov Yu.P., Loshkareva N.N., Gan'shina E.A. et al. // Phys. Solid State. 2004. V. 46. P. 1241.
24. Loshkareva N.N., Mostovshchikova E.V., Korolyov A.V. et al. // JMMM. 2013. V. 341. P. 49.
25. Loshkareva N.N., Gorbunov D.I., Andreev A.V. et al. // J. Alloys Compounds. 2013. V. 553. P. 199.

IR magnetotransmission in double $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ manganite with different degrees of ordering in A-position

E. V. Mostovshchikova^{a, *}, E. V. Sterkhov^b, S. V. Pryanichnikov^b, S. G. Titova^b

¹*Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

²*Institute of Metallurgy of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia*

*e-mail: mostovsikova@imp.uran.ru

The structural, magnetic, and optical properties of double manganites $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ have been studied depending on the degree of ordering of Nd and Ba atoms in the A-position. Analysis of temperature dependences of light transmission shows the changes of charge carrier subsystem in vicinity of structural and magnetic phase transitions. When the metal-insulator transition occurs the effect of light magnetotransmission near Curie temperature was found.

К ТЕОРИИ КИНЕТИКИ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2024 г. А. Ю. Зубарев¹, *, Л. Ю. Исакова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: A.J.Zubarev@urfu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Представлены результаты теоретического исследования кинетики перемангничивания ансамбля взаимодействующих ферромагнитных частиц, иммобилизованных в несущей немагнитной среде. Результаты показывают, что влияние межчастичного взаимодействия на кинетику перемангничивания частиц определяется амплитудой внешнего поля: оно замедляет перемангничивание композита в слабом поле, и ускоряет его в сильном поле. Взаимодействие частиц увеличивает обе компоненты комплексной магнитной восприимчивости композита.

DOI: 10.31857/S0367676524040188, EDN: QHAUVR

ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы, состоящие из немагнитной среды и внедренных в нее ферромагнитных наночастиц, привлекают большой интерес исследователей и инженеров благодаря богатому набору уникальных физических свойств, ценных для многих промышленных и биомедицинских приложений (см., например, [1–14]). Динамическая восприимчивость этих композитов является одной из важнейших характеристик их реакции на переменные внешние поля. Теоретически кинетика перемангничивания систем с невзаимодействующими однодоменными частицами рассматривалась в рамках феноменологического подхода Дебая в пионерской работе [15], также с использованием методов статистической физики в [16]. Однако приближение “идеального газа” невзаимодействующих частиц справедливо только тогда, когда их объемная концентрация очень мала и любым взаимодействием между ними можно пренебречь. Для многих приложений магнитный отклик композитов с низкой концентрацией частиц слишком слаб, чтобы представлять практический интерес. Увеличение концентрации частиц приводит к усилению влияния их взаимодействия на динамику перемангничивания композита (см., например, [17–23]). При синтезе магнитных композитов магнитные частицы обычно внедряются в жидкую несущую среду, после чего она отвердевается (полимеризуется) при помощи химических добавок. Известно, что магнитные частицы, при внедрении в жидкую

среду, могут либо агломерировать, либо находиться в одиночном состоянии, взаимодействуя друг с другом. Эксперименты [17–21] показывают, что особенности пространственного расположения частиц играют существенную роль в кинетике перемангничивания отвержденного композита.

Отметим, что учет взаимодействия многих частиц представляет собой одну из сложнейших задач статистической физики и теории композитных материалов, вообще говоря, не имеющую строгого математического решения. Часто математические сложности этой задачи обходятся при помощи различных интуитивных и эвристических конструкций, даже качественная адекватность которых заранее не известна. Чтобы избежать искусственных результатов и выводов, очень важно проверять теоретические результаты сравнивая их с экспериментами, либо разрабатывать математически регулярные подходы, свободные от необоснованных интуитивных построений. Для этого целесообразно рассматривать системы с неагрегированными и агрегированными частицами по отдельности. В этой работе мы рассмотрим системы с неагрегированными, но взаимодействующими частицами.

Теоретические модели динамической восприимчивости магнитных композитов с взаимодействующими частицами, хаотически (газоподобно) расположенными и иммобилизованными в несущей среде, предложены в [24, 25]. Эти модели основаны на математически регулярном приближении парного взаимодействия частиц. Обе работы

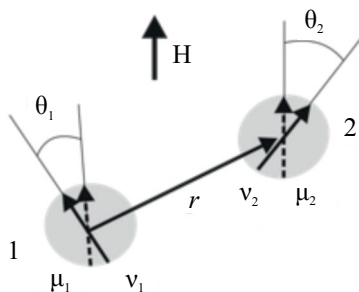


Рис. 1. Иллюстрация двух взаимодействующих частиц. Сплошные и прерывистые стрелки обозначают единичные вектора $\vec{v}_{1,2}$ и $\vec{\mu}_{1,2}$ соответственно. Азимутальные углы $\phi_{1,2}$ не показаны для краткости.

рассматривают системы однодоменных частиц с одной осью магнитной анизотропии, причем предполагается, что оси анизотропии всех частиц параллельны действующему переменному магнитному полю. Физически это соответствует предположению, что композиты были синтезированы в очень сильном магнитном поле, а направление переменного поля совпадает с направлением поля, в котором происходило отвердевание композита. Однако на практике такая ситуация имеет место весьма нечасто. Например, введение феррочастиц в биологические ткани для медицинских и биоинженерных целей (магнитная гипертермия; изготовление матриц для регенерации тканей; материалы для биосенсорики и адресной доставки лекарств), как правило, осуществляется без применения внешнего поля. В этом случае ориентация осей инжектируемых частиц должна быть хаотичной.

В предлагаемой работе представлены результаты теоретического исследования динамической восприимчивости магнитного композита с пространственно однородно расположенными сферическими однодоменными одноосными ферромагнитными частицами с хаотической ориентацией осей их легкого намагничивания. Предполагается сильная магнитная анизотропия частиц (т.е. частицы не суперпарамагнитны). При анализе динамики магнитного момента частицы мы будем пренебрегать гиромангнитными эффектами, которые существенны лишь при очень высоких частотах приложенного поля, что выходит за рамки многих приложений (в том числе биомедицинских технологий) магнитных композитов. Отметим, что в биологических тканях наночастицы, как правило, прочно связаны с окружающей средой и практически иммобилизованы [26, 27]. Это означает, что предложенные результаты могут быть, в частности, использованы для объяснения динамического отклика на переменное поле биологической ткани с неагрегированными магнитными частицами.

ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для того, чтобы получить математически определенные результаты и избежать интуитивных построений, мы будем использовать приближение парного взаимодействия частиц. С этой целью рассмотрим две одинаковые сферические ферромагнитные частицы с произвольной ориентацией осей их легкого намагничивания. Эти частицы схематично показаны на рис. 1.

Обозначим единичные векторы, направленные вдоль магнитных моментов частиц 1 и 2, как $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$, а единичные векторы, направленные вдоль осей их легкого намагничивания, как $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$ соответственно; нормализованную на единицу парную функцию распределения (плотность вероятности) по ориентациям $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$ при заданных $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$ обозначим $W_{II}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2 | \vec{v}_1, \vec{v}_2)$.

В рамках принятых приближений функция W_{II} может быть найдена как решение двухчастичного уравнения Фоккера–Планка:

$$2\tau_D \frac{\partial W_{II}}{\partial t} = -\frac{1}{\sin\theta_1} \left(\frac{\partial}{\partial\theta_1} J_{II\theta 1} + \frac{\partial}{\partial\phi_1} J_{II\phi 1} \right) - \frac{1}{\sin\theta_2} \left(\frac{\partial}{\partial\theta_2} J_{II\theta 2} + \frac{\partial}{\partial\phi_2} J_{II\phi 2} \right). \quad (1)$$

Здесь τ_D – характерное время вращательной диффузии магнитного момента иммобилизованной частицы относительно ее тела, J_{II} – плотность потока вероятности в двухчастичном пространстве векторов $(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2)$. Компоненты этого вектора:

$$J_{II\theta i} = -\sin\theta_i \left(W_{II} \frac{\partial U_i}{\partial\theta_i} + \frac{\partial W_{II}}{\partial\theta_i} \right),$$

$$J_{II\phi i} = -\frac{1}{\sin\theta_i} \left(W_{II} \frac{\partial U_i}{\partial\phi_i} + \frac{\partial W_{II}}{\partial\phi_i} \right), \quad i=1,2, \quad (2)$$

где θ_i и ϕ_i – полярный и азимутальный углы в координатных системах с полярными осями, направленными вдоль $\vec{v}_i$; U_i – безразмерная, отнесенная к тепловой энергии kT , энергия i -й частицы. Она может быть представлена в виде:

$$U_i = U_{ih} + U_{i\sigma} + U_{dd},$$

$$U_{ih} = -(\vec{\mu}_i \cdot \vec{h}), \quad U_{i\sigma} = -\sigma(\vec{\mu}_i \cdot \vec{v}_i)^2, \quad (3)$$

$$U_{dd} = -\lambda n \int_{r>1} \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) - (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2)r^2}{r^5} d\vec{r},$$

где

$$\vec{h} = \mu_0 \frac{m}{kT} \vec{H}, \sigma = \frac{Kv_p}{kT}, \lambda = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m^2}{d_p^3 kT}; n = \frac{N}{V} d_p^3. \quad (4)$$

Здесь μ_0 — магнитная восприимчивость вакуума; m — абсолютное значение магнитного момента частицы; K — параметр магнитной анизотропии частицы; v_p и d_p — объем и диаметр частицы соответственно; $\vec{r}$ — безразмерный, отнесенный к d_p , радиус-вектор, соединяющий центры частиц. Член U_{ih} — безразмерная энергия Зеемана взаимодействия частицы с полем $\vec{H}$; U_{is} — безразмерная энергия магнитной анизотропии частицы; U_{dd} — энергия диполь-дипольного взаимодействия между частицами в паре, усредненная по всем физически возможным взаимным расположениям частиц; нижний предел $r=1$ соответствующего интеграла означает, что частицы не могут перекрываться; N — число частиц в системе; V — объем этой системы. Отметим, что в рамках парного приближения плотность вероятности обнаружения частиц на расстоянии $r > 1$ друг от друга равна $\frac{N}{V}$. Это учитывается в соотношении для U_{dd} .

Вектор $\vec{h}$ может рассматриваться как безразмерное магнитное поле; σ и λ — безразмерные параметры магнитной анизотропии частицы и диполь-дипольного взаимодействия частиц соответственно. Отметим, что для одиночной частицы уравнение (1) совпадает с хорошо известной формой уравнения Фоккера—Планка для магнитного момента частицы в “негиротропном” приближении (см., например, [16] и ссылки в этой работе).

Для дальнейшего введем одночастичную функцию распределения

$$W_I(\vec{\mu}_1 | \vec{v}_1) = \int W_{II}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2 | \vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{\mu}_2 d\vec{v}_2. \quad (5)$$

Интегрируя (1–2) по всем ориентациям вектора $\vec{\mu}_2$ и всем физически возможным значениям радиуса-вектора $\vec{r}$, мы приходим к уравнению

$$2\tau_D \frac{\partial W_I(\vec{\mu}_1)}{\partial t} = -\frac{1}{\sin\theta_1} \left(\frac{\partial}{\partial\theta_1} J_{I\theta}(\vec{\mu}_1) + \frac{\partial}{\partial\varphi_1} J_{I\varphi}(\vec{\mu}_1) \right)$$

$$J_{I\theta}(\vec{\mu}_1) = \int J_{II\theta}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) d\vec{\mu}_2 d\vec{v}_2; \quad (6)$$

$$J_{I\varphi}(\vec{\mu}_1) = \int J_{II\varphi}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) d\vec{\mu}_2 d\vec{v}_2.$$

Для краткости векторы $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$ в уравнении (6) опущены, однако мы их будем иметь ввиду как аргументы фигурирующих там функций.

Общий анализ уравнений (1), (2), (6) представляет собой очень сложную, до сих пор строго не

решенную математическую задачу (см., например, [16]). Для того, чтобы получить результаты в прозрачном виде, удобном для использования, мы ограничимся исследованием систем с сильной магнитной анизотропией ($\sigma \gg 1$; $\sigma \gg h$) и предположим, что выполняется неравенство $\lambda\Phi < 1$, где

$\Phi = \frac{N}{V} v_p$ — объемная концентрация частиц. Отметим, что последнее неравенство соответствует

отсутствию агрегирования частиц под действием их магнитного взаимодействия в процессе синтеза композита до его отвердевания и обосновывает использование предположения об их “газообразном” пространственном расположении и приближения парного взаимодействия частиц.

В линейном по $\lambda\Phi$ приближении парную плотность распределения можно представить в виде

$$W_{II}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2 | \vec{v}_1, \vec{v}_2) = W_I(\vec{\mu}_1 | \vec{v}_1) w(\vec{\mu}_2 | \vec{v}_2), \quad (7)$$

где $w(\vec{\mu}_2 | \vec{v}_2)$ — плотность распределения одиночной частицы, не взаимодействующей с другими частицами. Определим вначале функцию w .

ОДИНОЧНАЯ ЧАСТИЦА

Рассмотрим одиночную частицу, скажем, первую из представленных на рис. 1. Введем декартову систему координат с осью Oz , направленной вдоль оси легкой намагниченности частицы (т.е. вдоль ее вектора $\vec{v}$), и осью Ox , расположенной в плоскости, образуемой вектором $\vec{v}$ и полем $\vec{H}$. Поскольку в этом разделе рассматривается только одна частица, индекс 1, обозначающий номер частицы в паре, будет опускаться для краткости. В выбранной системе координат компоненты векторов поля и магнитного момента могут быть представлены в виде

$$h_z = h \cos\alpha; h_x = h \sin\alpha; \mu_z = \cos\theta, \quad (8)$$

$$\mu_x = \sin\theta \cos\varphi, \mu_y = \sin\theta \sin\varphi.$$

Здесь α — угол между осью Oz (т.е. вектором $\vec{v}$) и вектором $\vec{H}$. Безразмерная энергия частицы может быть представлена в виде

$$u = u_h + u_\sigma,$$

$$u_h = -(\vec{\mu} \cdot \vec{h}) = -h(\cos\alpha \cos\theta + \sin\alpha \sin\theta \cos\varphi), \quad (9)$$

$$u_\sigma = -\sigma(\vec{\mu} \cdot \vec{v})^2 = -\sigma \cos^2\theta.$$

Уравнение Фоккера—Планка для функции w имеет вид [16]:

$$2\tau_D \frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{1}{\sin\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} j_\theta + \frac{\partial}{\partial\varphi} j_\varphi \right). \quad (10)$$

где:

$$j_{\theta}(\theta, \varphi) = -\sin\theta \left(w \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\partial w}{\partial \theta} \right); \quad (11)$$

$$j_{\varphi}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{\sin\theta} \left(w \frac{\partial u}{\partial \varphi} + \frac{\partial w}{\partial \varphi} \right).$$

В силу сильной магнитной анизотропии частицы ее энергия $u(\theta, \varphi)$ имеет высокий максимум при некотором угле θ_m , который может быть легко оценен из соотношений (9). Учитывая это, приближенное решение уравнения (11) может быть найдено при помощи классического метода Крамерса решения задачи о диффузии броуновской частицы через высокий потенциальный барьер.

Обозначим $\mu_h = \frac{(\vec{\mu} \cdot \vec{h})}{h}$ компоненту вектора $\vec{\mu}$ в направлении вектора $\vec{h}$. Статистически среднее (измеряемое) значение этой компоненты при заданной ориентации вектора $\vec{H}$ относительно вектора $\vec{v}$ (т.е. при заданном угле α):

$$\langle \mu_h \rangle^0(\alpha) = \frac{1}{h} \int (\vec{\mu} \cdot \vec{h}) w(\vec{\mu}|\vec{v}) d\vec{\mu}. \quad (12)$$

Компонента μ_h , усредненная по всем относительным ориентациям векторов $\vec{v}$ и $\vec{H}$, может быть вычислена так:

$$\langle \langle \mu_h \rangle \rangle^0 = \frac{1}{2} \int_0^\pi \langle \mu_h \rangle^0(\alpha, t) \sin(\alpha) d\alpha. \quad (13)$$

Напомним, мы предполагаем хаотическую ориентацию осей легкого намагничивания частиц. Верхний индекс 0 здесь и ниже означает приближение одиночной частицы.

Опуская, ввиду недостатка места, подробности, приведем уравнение для компоненты $\langle \mu_h \rangle^0$, получаемое в рамках асимптотического приближения Крамерса при $\sigma \gg 1$:

$$\frac{\partial \langle \mu_h \rangle^0}{\partial t} + \left(\langle \mu_h \rangle^0 \frac{s^0}{q_0^0} \frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{q_0^0}{s^0} \right) - \frac{s^0}{q_0^0} \frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{q_0^0 \eta_{\pi}^0}{s^0 q_{\pi}^0} \right) \right) \frac{\partial h}{\partial t} =$$

$$= \frac{1}{\tau^0} \left[\langle \mu_h \rangle_{\text{eq}}^0 - \langle \mu_h \rangle^0 \right],$$

$$\langle \mu_h \rangle_{\text{eq}}^0(\alpha) = \frac{\left[s^0 e^{u(\pi, 0)} + (q_{\pi}^0 e^{u(0, 0)} + q_0^0 e^{u(\pi, 0)}) \frac{\eta_{\pi}^0}{q_{\pi}^0} \right]}{(q_{\pi}^0 e^{u(0, 0)} + q_0^0 e^{u(\pi, 0)})}, \quad (14)$$

$$\tau^0(\alpha) = 2\tau_D q_0^0 \left[\left(e^{u(0, 0)} + \frac{q_0^0}{q_{\pi}^0} e^{u(\pi, 0)} \right) \times \right.$$

$$\left. \times \sqrt{\frac{\Omega}{\pi}} \int_0^{2\pi} e^{-u(\theta_m, \varphi)} d\varphi \right]^{-1}.$$

где

$$q_0^0(\alpha) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_m} e^{u(0, 0) - u(\theta, \varphi)} \sin(\theta) d\theta d\varphi,$$

$$q_{\pi}^0(\alpha) = \int_0^{2\pi} \int_{\theta_m}^{\pi} e^{u(\pi, 0) - u(\theta, \varphi)} \sin(\theta) d\theta d\varphi,$$

$$\eta_0^0(\alpha) = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_m} (\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta \cos \varphi) \times$$

$$\times e^{u(0, 0) - u(\theta, \varphi)} \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (15)$$

$$\eta_{\pi}^0(\alpha) = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{\theta_m}^{\pi} (\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta \cos \varphi) \times$$

$$\times e^{u(\pi, 0) - u(\theta, \varphi)} \sin \theta d\theta d\varphi,$$

$$s^0(\alpha) = \frac{\eta_0^0 q_{\pi}^0 - \eta_{\pi}^0 q_0^0}{q_{\pi}^0}, \quad \theta_m \approx \frac{\pi}{2} + \frac{h}{2\sigma} \cos \alpha.$$

Здесь $\langle \mu_h \rangle_{\text{eq}}^0$ имеет смысл равновесного, для данного мгновенного значения безразмерного поля $h(t)$, значения компоненты $\langle \mu_h \rangle^0$ при заданном угле α . Величина $\tau^0(\alpha)$ зависит от h и при постоянном значении поля (например, после его ступенчатого изменения), играет роль времени релаксации $\langle \mu_h \rangle(\alpha)^0$ к $\langle \mu_h \rangle_{\text{eq}}^0(\alpha)$. При переменном (например, осциллирующем) поле $\tau^0(\alpha)$ зависит от времени и не может рассматриваться как время релаксации. Отметим, что интегралы в (15) легко могут быть вычислены численно.

Дифференциальное уравнение (14) легко может быть решено стандартными методами, после чего из соотношения (13) может быть определено значение $\langle \langle \mu_h \rangle \rangle^0$ компоненты единичного вектора $\vec{\mu}$ вдоль приложенного поля, усредненное по всем ориентациям направления оси легкого намагничивания частицы. Некоторые результаты расчетов времени релаксации $\tau^0(\alpha)$ приведены на рис. 2.

Заметим, что, поскольку время релаксации $\tau^0(\alpha)$ зависит от угла α , усредненное значение $\langle \langle \mu_h \rangle \rangle^0$ не релаксирует к своему стационарному значению по простому экспоненциальному закону и ему нельзя поставить в соответствие определенное время релаксации.

ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИЕ ЧАСТИЦЫ

Вернемся теперь к уравнению (6) относительно одночастичной плотности распределения W_I , учитывающей магнитное взаимодействие частиц. Фигурирующие в этом уравнении компоненты $J_{I\theta}(\vec{\mu}_1)$ и $J_{I\varphi}(\vec{\mu}_1)$ плотности потока вероятностей были вычислены из второго соотношения (6) в линейном по $\lambda\Phi$ приближении (7) для бинарной плотности распределения W_{II} . В этом приближении, при использовании асимптотического, по отношению к большому параметру σ , метода

Крамерса для средней компоненты $\langle \mu_h \rangle(\alpha)$ магнитного момента частицы, получено уравнение

$$\frac{\partial \langle \mu_h \rangle}{\partial t} + \left(\langle \mu_h \rangle \frac{s}{q_0} \frac{\partial}{\partial h_{eq}} \left(\frac{q_0}{s} \right) - \frac{s}{q_0} \frac{\partial}{\partial h_{eq}} \left(\frac{q_0 \eta_\pi}{s q_\pi} \right) \right) \times \times \frac{\partial h_{eq}}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \left[\langle \mu_h \rangle_{eq} - \langle \mu_h \rangle \right], \quad (16)$$

математически аналогичное (14), но с заменой истинного безразмерного поля h на эффективное поле

$$h_{ef} = h \left(1 + \lambda \Phi \frac{\langle \mu_h \rangle^0}{h} \right).$$

Параметры $q_0, q_\pi, \eta_\pi, s, \tau$, и $\langle \mu_h \rangle_{eq}$ вычисляются, как и $q_0^0, \dots, \langle \mu_h \rangle_{eq}^0$, с заменой h на h_{ef} . После определения из (16) компоненты $\langle \mu_h \rangle(\alpha)$, легко определяется ее среднее, по направлениям оси легкого намагничивания, значение

$$\langle \mu_h \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi \langle \mu_h \rangle(\alpha, t) \sin(\alpha) \sin(\alpha) d\alpha. \quad (17)$$

РЕЛАКСАЦИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ ПРИ СТУПЕНЧАТОМ ИЗМЕНЕНИИ ПОЛЯ

Как отмечалось, релаксация средних $\langle \mu_h \rangle^0(t)$ и $\langle \mu_h \rangle(t)$ значений компонент вектора магнитного момента не может быть описана при помощи одного определенного времени релаксации. Чтобы характеризовать темп изменения этих компонент, введем эффективные времена релаксации:

$$T^0(h, t) = \frac{\langle \mu_h \rangle_{eq}^0 - \langle \mu_h \rangle^0(t)}{d\langle \mu_h \rangle^0 / dt},$$

$$T(h, t) = \frac{\langle \mu_h \rangle_{eq} - \langle \mu_h \rangle(t)}{d\langle \mu_h \rangle / dt} \quad (18)$$

$$\langle \mu_h \rangle_{eq}^0 = \langle \mu_h \rangle^0(t \rightarrow \infty);$$

$$\langle \mu_h \rangle_{eq} = \langle \mu_h \rangle(t \rightarrow \infty)$$

При стандартной экспоненциальной зависимости $\langle \mu_h \rangle^0$ и $\langle \mu_h \rangle$ от времени t и при постоянном h , параметры T^0 и T от времени не зависят и могут рассматриваться как обычные времена релаксации. Некоторые результаты расчетов времен T^0 и T при ступенчатом росте h от нуля до $h=3$ показаны на рис. 3.

Эти результаты показывают, что при $h>1$ межчастичное взаимодействие уменьшает эффективное время релаксации T , т.е. ускоряет процесс релаксации. Физической причиной такого ускорения является то, что в сильном поле частицы, в основном, ориентированы вдоль поля и это эффективно увеличивает поле, действующее на каждую из них. В соответствии с рисунком (2) рост поля,

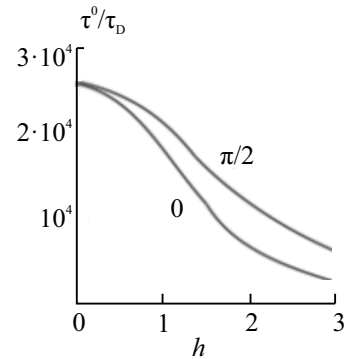


Рис. 2. Время релаксации $\tau^0(\alpha)$ магнитного момента одиночной частицы как функция постоянного безразмерного магнитного поля h для двух значений угла α (цифры возле кривых) между полем и осью легкого намагничивания частицы. Безразмерная энергия магнитной анизотропии частицы $\sigma=14$.

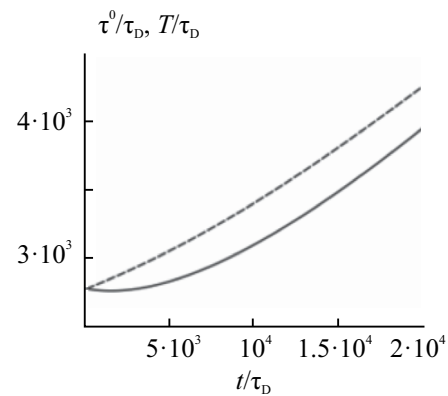


Рис. 3. Эффективные времена релаксации $T^0(h, t)$ (штриховая линия) и $T(h, t)$ (сплошная) невзаимодействующих и взаимодействующих частиц соответственно, как функции от времени t при изменении безразмерного магнитного поля h от 0 до 3. $\sigma = 14$, $\lambda = 8$, $\Phi = 0.05$

действующего на частицу, ускоряет релаксацию ее магнитного момента. Отметим, что при $t \rightarrow \infty$ времена T^0 и T выходят на некоторую горизонтальную асимптоту, не показанную здесь для краткости.

Анализ показывает, что при слабых полях реализуется другая тенденция влияния межчастичного взаимодействия на темп релаксации намагниченности. Решения уравнений (14) и (16) при изменении магнитного поля от нуля до $h = \text{const} \ll 1$ имеют вид:

$$\langle \mu_h \rangle^0(\alpha, t) = \chi_0^0 \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_0^0} \right) \right) h;$$

$$\langle \mu_h \rangle^0 = \frac{1}{3} \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_0^0} \right) \right) h \quad (18)$$

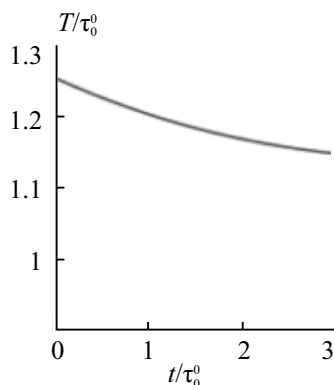


Рис. 4. Отношение эффективного времени релаксации T для частицы, взаимодействующей с другой частицей, к времени релаксации $\tau_0^0 = T^0$ одиночной частицы при $h \rightarrow 0$. Параметры системы: $\sigma = 14$, $\lambda = 8$, $\Phi = 0.05$.

и

$$\langle \mu_h \rangle = \frac{1}{3} \left[1 + \lambda \Phi - \left(1 + \lambda \Phi + \lambda \Phi (1 - g_0) \frac{t}{\tau_0^0} \right) \times \exp \left(-\frac{t}{\tau_0^0} \right) \right] h \quad (19)$$

соответственно. Здесь $\tau_0^0 = T^0$ при $h \rightarrow 0$. Результаты расчетов времени T при малых h приведены на рис. 4.

Соотношение (19) показывает, что межчастичное взаимодействие, характеризуемое комплексом $\lambda \Phi$, при $h \ll 1$ приводит к неэкспоненциальной зависимости $\langle \mu_h \rangle$ от времени. Как видно из рисунка 4, в случае взаимодействующих частиц эффективное время релаксации T больше, чем время релаксации одиночной частицы τ_0^0 . Физическая причина этого состоит в том, что до включения поля ориентация магнитных моментов частиц хаотична. При включении слабого поля каждой частице нужно релаксировать не только к внешнему полю, но и к моментам других частиц, что замедляет общий процесс релаксации. Таким образом, влияние межчастичных взаимодействий на релаксационный процесс определяют два механизма. При малых безразмерных полях h доминирует один механизм, при больших — другой.

При слабом осциллирующем поле $h \sim \exp(i\omega t)$ в линейном по полю приближении из уравнений (14) и (16) получаем

$$\langle \mu_h \rangle^0 = X^0 h, \quad X^0 = X^{0''} - iX^{0'} \quad (20)$$

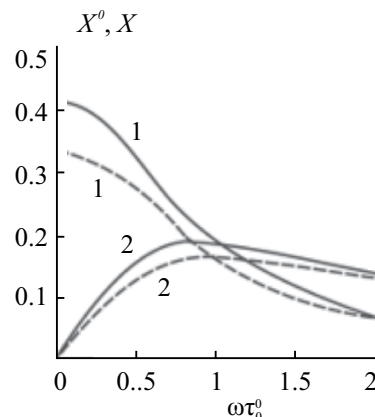


Рис. 5. Вещественные (1) и мнимые (2) компоненты комплексной восприимчивости одиночных (X^0 , штриховые линии) и взаимодействующих (X , сплошные линии) частиц как функции частоты осциллирующего поля. Параметры системы $\sigma = 14$, $\lambda = 8$, $\Phi = 0.05$.

и

$$\langle \mu_h \rangle = Xh, \quad X = X' - iX'' \quad (21)$$

соответственно. Результаты расчетов компонент эффективной комплексной восприимчивости композита приведены на рис. 5. Эти результаты показывают, что при слабых полях межчастичные взаимодействия увеличивают компоненты комплексной восприимчивости композита и уменьшают частоту максимума ее мнимой части.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически исследовано влияние межчастичного магнитного взаимодействия на динамическую восприимчивость композита, состоящего из немагнитной среды и иммобилизованных, хаотически распределенных в ней ферромагнитных частиц. Результаты, основанные на математически регулярном парном приближении, показывают, что взаимодействие частиц замедляет перемагничивание композита в слабом поле, и ускоряет его в сильном поле. Реальная и мнимая компоненты комплексной магнитной восприимчивости композита увеличиваются, благодаря взаимодействию частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 21-52-12013) и темы государственного задания FEUZ-2020-0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boczowska A., Awietjan S.F. // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 636–637. P. 766.
2. Lopez-Lopez M. T., Scionti G., Oliveira A.C. et al. // PLoS ONE. 2015. V. 10. No. 1. Art. No. e0133878.

3. *Bira N., Dhagat P., Davidson J.R.* // Front. Robot. AI. 2020. V. 7. Art. No. 588391.
4. *Kurlyandskaya G.V., Blyakhman F.A., Makarova E.B. et al.* // AIP Advances. 2020. V. 10. P. 12512.
5. *Rajan A., Sahu N.K.* // J. Nanopart. Res. 2020. V. 22. P. 319.
6. *Vilas-Boas V.* // Molecules. 2020. V. 25. P. 2874
7. *Lingbing Li.* // In: Handbook of materials for nanomedicine. eBook, 2020.
8. *Chung H-J., Parsons A, Zheng L.* // Adv. Intell. Syst. 2021. V. 3. Art. No. 2000186.
9. *Kaewruethai T, Laomeephon C., Pan Y., Luckanagul J.* // Gels. 2021. V. 7. P. 228.
10. *Sung B., Kim M-H., Abelman L.* // Bioeng. Transl. Med. 2021. V. 6. Art. No. e10190.
11. *Imran M., Affandi A.M., Alam M.M. et al.* // Nanotechnology. 2021. V. 32. No. 42. Art. No. 422001
12. *Naghdi M., Ghovvati M., Rabiee N. et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2022. V. 308. Art. No. 102771.
13. *Socoliuc V., Aydeev M.V., Kuncser V. et al.* // Nanoscale. 2022. V. 14. P. 4786.
14. *Schneider M., Martín M., Otarola J. et al.* // Pharmaceutics. 2022. V. 14. P. 204.
15. *Rosensweig R.E.* // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 252. P. 370.
16. *Poperechny I.S., Raikher Yu.L., Stepanov V.I.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. Art. No. 174423.
17. *Engelmann U., Buhl E.M., Baumann M. et al.* // Curr. Dir. Biomed. Eng. 2017. V. 3. P. 457.
18. *Coral D.F., Zélis P.M., Marciello M. et al.* // Langmuir. 2016. V. 32. No. 5. P. 1201.
19. *Branquinho L.C., Carriao M.S., Costa A.S. et al.* // Sci. Reports. 2013. V. 3. P. 2887.
20. *Mehdaoui B., Tan R.P., Meffre A. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. Art. No. 174419.
21. *Serantes D., Baldomir D., Martinez-Boubeta C. et al.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. Art. No. 073918.
22. *Valdés D.P., Lima E., Zysler J., De Biasi E.* // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 14. Art. No. 014023.
23. *Landi G.T.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. Art. No. 014403.
24. *Zubarev A. Yu.* // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. Art. No. 062609.
25. *Ambarov A.V., Zverev V.I., Elfimova E.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 497. Art. No. 166010.
26. *Dutz S., Kettering M., Hilger I. et al.* // Nanotechnology. 2011. V. 22. Art. No. 265102.
27. *Perigo E.A., Hemery G., Sandre O. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. Art. No. 041302.

To the theory of remagnetization kinetics of magnetic composites

A. Yu. Zubarev *, L. Yu. Iskakova

Ural Federal University, Ekaterinburg, 620000 Russia

**e-mail: A. J. Zubarev@urfu.ru*

Results of theoretical study of kinetics of the remagnetization of an ensemble of interacting ferromagnetic particles immobilized in a host non-magnetic medium are presented. The results show that the influence of interparticle interaction on the remagnetization is determined by the amplitude of the applied alternating field: it slows down this process in a weak field and accelerates it in a strong field. The interaction of particles increases both components of the complex magnetic susceptibility of the composite.

УДК 531/534:537.624.9

УПРУГИЕ СВОЙСТВА МАГНИТОАКТИВНОГО ЭЛАСТОМЕРА

© 2024 г. Г. В. Степанов^{1, *}, П. А. Стороженко¹

1Акционерное общество “Государственный Орден Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений” Москва, Россия

**E-mail: gstepanov@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Магнитоактивный эластомер или магнитореологический эластомер — композиционный материал, состоящий из упругой эластичной матрицы и магнитного наполнителя. Исследованы упругие свойства материала под воздействием внешнего магнитного поля. Под действием магнитного поля упругость композита возрастает в десятки раз. Упругие свойства материала в магнитном поле сильно зависят от величины деформации материала. Данный тип уникального магнитного композита является хорошим кандидатом для использования его в качестве рабочего тела в управляемых демпфирующих устройствах.

DOI: 10.31857/S0367676524040197, EDN: QGSBUH

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные гели и эластомеры — это многофункциональные, управляемые магнитным полем “интеллектуальные” материалы, состоящие из мелких магнитных частиц, распределенных в полимерной сетке. Эти системы вызывают значительный интерес исследователей благодаря богатому набору уникальных физических свойств, ценных для многих прогрессивных технологий. Одним из самых первых эффектов, который исследовали в магнитореологических (МРЭ), и в магнитоактивных эластомерах (МАЭ) был магнитореологический эффект. В дальнейшем были исследованы многие другие эффекты: магниторезистивный, пьезорезистивный, магнитодиэлектрический, деформационный, стрикционный, магнитооптический, магнитоакустический и такие материалы стали называть более расширенным термином — магнитоактивные эластомеры.

Значительная зависимость вязкоупругих свойств от магнитного поля открывает возможность управлять их поведением с помощью достаточно умеренного магнитного поля в диапазоне 50–500 мТл. Частично эти композиты используются в качестве магнитоуправляемых приводов, демпферов, вибро- и амортизаторов [1–17]. Рабочим элементом в управляемых шок адсорберах является МРЭ или МАЭ. После первых сообщений в 1983 г. о аномалии упругих свойств резины с магнитным наполнителем [18] последовали научные сообщения от японской корпорации “Тойота” в 1995 г. об изменении модуля упругости в магнитном поле

композита с железным порошком [19], патенты и ряд сообщений от научных групп фирмы “Форд” и “Лорд корпорейшен” [20–22].

Макроскопические свойства композитов и их зависимость от приложенного поля определяются внутренней архитектурой расположения частиц в исходном полимере, гетерогенными структурами, образуемыми частицами, различными структурными превращениями под действием поля и макроскопической деформацией композита, а также размером частиц, формой, их концентрацией, природой матричного полимера, его жесткостью [23–36]. Как можно заметить из литературы, среди материалов, которые могут быть использованы для изготовления экспериментальных образцов [23, 32, 34, 36], лидерство стабильно удерживается силиконовой резиной в различных модификациях и коммерчески доступным карбонильным железом (КЖ) со сферическими микрочастицами. Частично это обусловлено удобством управления степенью полимеризации и, следовательно, жесткостью матрицы [32] и хорошими магнитными свойствами железа. Поэтому основное исследование происходит в области упругости матрицы [29] и структурирования наполнителя внутри полимера [23, 24, 31, 32].

В предыдущих исследованиях были получены зависимости вязкоупругих свойств для различных составов МРЭ. МРЭ на основе силикона и изотропного КЖ (28 об. %), в магнитном поле 500 мТл, показал относительное изменение модуля накопления G' на 2317% по сравнению с начальным значением 0.12 МПа [23]. МРЭ на основе

термоэластомера (термочувствительного силиконового каучука) и наполнителей с различными размерами частиц дали более низкие значения относительного изменения модуля ($\Delta G'/G'_0$). Когда средний размер частиц наполнителя увеличивается с 3.5 до 13 и до 23 мкм, то $\Delta G'/G'_0$ растет с 34 до 253 и 900% для изотропного образца и с 125 до 945 и 1125% для анизотропного образца. Эти результаты сопоставимы с данными, приведенными в [25, 27] для аналогичных образцов.

Аналогичные анизотропные композиты, содержащие 10–30 об. % КЖ и под воздействием увеличения поля от 0 до 800 мТл при амплитуде деформации 1% и частоте 2 Гц показали значения $\Delta G'/G'_0$ в диапазоне 30–39%. В то же время значение коэффициента потерь (тангенса потерь) $\tan \delta$ уменьшается на 50% при изменении частоты от 2 до 20 Гц и увеличении амплитуды деформации от 1 до 10% [26]. Хорошие результаты по МР-эффекту получены в группе Босисса еще в 2002 г. Для структурированных образцов (заполимеризованных в магнитном поле) в области малых деформаций 0.01%, магнитное поле 42 кА/м приводит к увеличению модуля упругости с 4 до 8 МПа, тангенса потерь с 0.12 до 0.22. Интересно, что для неструктурированных образцов магнитореологический эффект практически отсутствовал [24].

Изменяя жесткость матрицы нашли, что образцы приготовленные на основе “мягких”, “средних” и “твердых” полимеров образцы (изотропные, 20 об. % Fe) в магнитных полях 0–650 мТл изменения модуля накопления ($\Delta G'/G'_0$) составляет 4800, 123 и 46% и для модуля потерь ($\Delta G''/G''_0$) – 1400, 77 и 37%. Магнитореологический эффект значительно снижается, когда, когда матрица становится более жесткой [29, 31]. На образцах магнетитом (размер частиц 8.4 мкм) получен незначительный МР-эффект [32], по-видимому, вследствие незначительных магнитных свойств магнетита.

Предложен способ модификации поверхности частиц сферического железа (размер 6.5 мкм) наночастицами железа (пластины с размером 10–100 нм), восстановленными из водного раствора FeSO_4 с помощью NaBH_4 . Для МРЭ с полиуретановой матрицей, 6% КЖ заменили на КЖ покрытое частицами наножелеза, при этом МР-эффект, коэффициент потерь и коэффициент магнитоиндуцированных потерь стал в 1.32, 1.45 и 1.56 раза больше, чем в образце с чистым КЖ [36]. Положительный эффект анизотропии проявляется в исследованиях довольно часто, но не всегда. Максимальный абсолютный МР-эффект для анизотропного эластомера составлял 0.8 МПа, а для изотропного 0.3 МПа, а относительный эффект 646 и 343% соответственно в поле 0.8 Тл. Тангенс механических потерь составлял 0.2 для анизотропного и 0.15 изотропного, причем с ростом поля тангенс рос [38]. В ряде исследований получен довольно

большой магнитореологический эффект. Так, в режиме растяжения образца МАЭ в магнитном поле, получено увеличение модуля упругости Юнга в 40 раз [41]. В режиме низкой постоянной деформации сдвига на реометре получено увеличение упругости до 100 раз [42]. Магнитоактивный эластомер, содержащий крупные частицы, увеличивает модуль Юнга в 100 раз в магнитном поле 290 Э в области деформаций 1–2%. Зависимость модуля Юнга от деформации носит экстремальный характер. При очень малых деформациях менее 0.5% и больших, более 2%, модуль упругости резко снижается [43]. Таким образом, в ходе многочисленных исследований в различных научных группах получено относительное увеличение модуля в интервале от 18 до 10000%. Возможно еще большее увеличение относительного эффекта (в 100000 раз) в гелях с модулем упругости менее 1 кПа [44]. Но это эффект больше математический для переходного состояния системы жидкость-гель. Получено относительное увеличение модуля в 90 раз или на 3 МПа в поле 700 мТл для силиконовой матрицы с концентрацией КЖ 30 %об., и исходным модулем сдвига 30 кПа [45]. Хорошие данные по магнитореологическому эффекту получены методом сдвига [46]. При сжатии образца увеличение модуля в магнитном поле достигало 10000% [47], а в работах [41, 48] предложен механизм значительного МР-эффекта на основании модели структурирования магнитных частиц внутри полимерной матрицы под действием магнитного поля. Значительные эффекты получены при бимодальном магнитном наполнителе включающий частицы 5 и 60 мкм, где относительное повышение модуля составляло 140 раз а абсолютное 4.6 МПа, в то время, как мелкого КЖ (5 мкм) эффект составлял только 65 раз [49]. В аналогичном исследовании при бимодальном наполнителе модуль упругости растет или в 50 раз и на 5.5 МПа, или в 180 раз или на 1.5 МПа [50].

Для КЖ в поле 650 мТл эффект составляет 62–390 раз и около 4.5 МПа [51]. Относительно новым направлением стало использование в качестве магнитного наполнителя магнито жестких порошков NdFeB . В таких предварительно намагниченных композитах модуль упругости может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от направления магнитного поля [52].

Анализ литературы показывает, что в ходе многочисленных исследований МР-свойств МРЭ получен большой массив данных. Авторы показывают или только высокий относительный эффект, или только абсолютный магнитореологический эффект. Нам представляется, что хороший МР-эластомер должен одновременно показывать высокий относительный и абсолютный МР-эффекты. Большинство исследований проведено на реометрах, реализующих напряжение сдвига в осцилляционном режиме, при этом получается среднее значение модуля

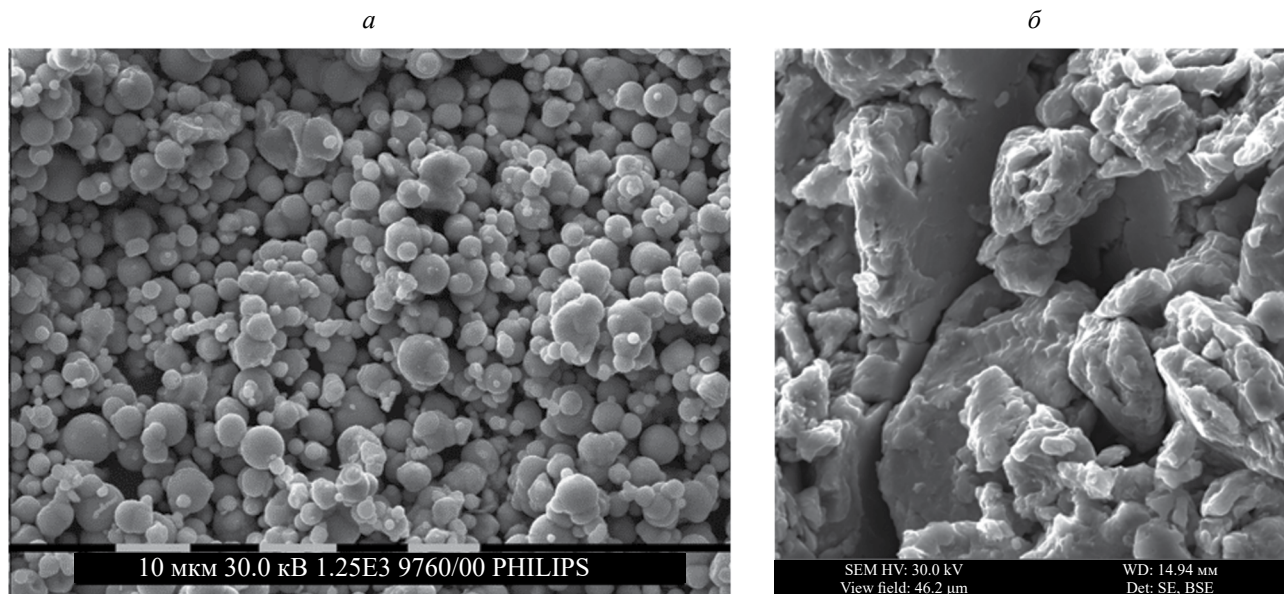


Рис. 1. Фотография карбонильного железа (а) и пермаллоя (б).

упругости, модуля потерь и тангенса механических потерь. Это нужная и важная информация, но при этом теряется информация, способствующая пониманию механизмов, происходящих внутри МАЭ, получаемая методом псевдостатического нагружения. Данная статья призвана показать комплексно все эффекты, возникающие в материале при деформации его в магнитном поле.

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ МАТЕРИАЛА

МАЭ получали смешением силиконового компаунда марки СИЭЛ с модифицированными магнитными порошками. Порошки были предварительно покрыты пленкой гидрофобизатора марки ГКЖ-94 и силиконового масла в количестве до 1% масс из раствора гексана. Жидкую композицию выливали в форму и полимеризовали в шкафу при температурах 100–150°C [52]. В качестве магнитного наполнителя использовали порошки КЖ и пермаллоя (FeNi, содержание никеля 25%), полученного методом механохимического сплавления порошков железа и никеля в планетарной мельнице, фотографии показаны на рис. 1. Средний размер КЖ 5 мкм, порошок пермаллоя полидисперсный с размером частиц до 50 мкм.

Измерение упругих свойств материала, в псевдостатическом режиме, проводили на разрывной машине марки ИИ158М-1-01-1, в которой измеряемый образец помещен внутрь электромагнитной катушки, магнитное поле в которой регулировалось величиной постоянного тока от блока питания.

Упругие свойства МАЭ исследовали на реометре Physica MCR302, который был оборудован электромагнитной катушкой, создающей магнитное поле до 600 мТл. Цилиндрический образец диаметром 14 мм и высотой 4 мм деформировался в реометре при круговой осцилляции ротора реометра. Магнитное поле было направлено перпендикулярно плоскостям цилиндрического образца. Точность полученных результатов мы оцениваем на уровне 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено исследование МАЭ с наполнителем КЖ на разрывной машине. Снята кривая зависимости напряжения от деформации образца без поля и в магнитном поле при циклическом растяжении и сжатии. Результаты представлены на рис. 3.

Как видно из рисунка, образец без магнитного поля 1 линейно деформируется под нагрузкой и после снятия нагрузки возвращается в исходное состояние. Выполняется закон Гука. Из этих данных был рассчитан модуль упругости Юнга, как отношение напряжения в образце к относительной деформации, и составлял для исходного образца 24 кПа. Кривые 2–4 показывают характер деформации в магнитном поле 110 мТл. Зависимость напряжения от деформации характеризуется значительным гистерезисом.

Для выявления области псевдостационарного характера измеряемых параметров материала растяжение проводили при разных скоростях растяжения образца. Петли гистерезиса практически повторяют друг друга при всех

скоростях деформации (2, 3, 4). Только при скорости 100 мм/мин начиналось значительное отличие. Поэтому проводили исследование при скорости деформации 20 мм/мин, в заведомо псевдостационарных условиях. Более низкие скорости сложно реализовывать в магнитном поле, поскольку за время эксперимента происходит значительный разогрев магнитной катушки. Рассмотрим и сравним кривые деформации в первой четверти диаграммы (рис. 3б). Мы видим, какое значительное различие в кривых деформации материала в магнитном поле и без магнитного поля. Кривая деформации в магнитном поле имеет значительную нелинейность, особенно сильную в области малых деформаций. Это указывает на значительную зависимость модуля упругости Юнга от величины деформации. Если построить зависимость модуля упругости Юнга от деформации, по данным рис. 3, мы видим значительное возрастание модуля Юнга в начале деформации и в начальный момент при изменении направления деформации, как показано на рис. 4.

Как видно из рисунка, модуль упругости сильно зависит от величины деформации. Это определяется процессами внутреннего структурирования магнитного наполнителя внутри эластомера. Модуль упругости при малых деформациях возрастает до 3–5 МПа, по сравнению с исходным модулем 24 кПа. Эффект возрастания упругости определяется процессами диполь-дипольного взаимодействия намагниченных частиц внутри полимерной

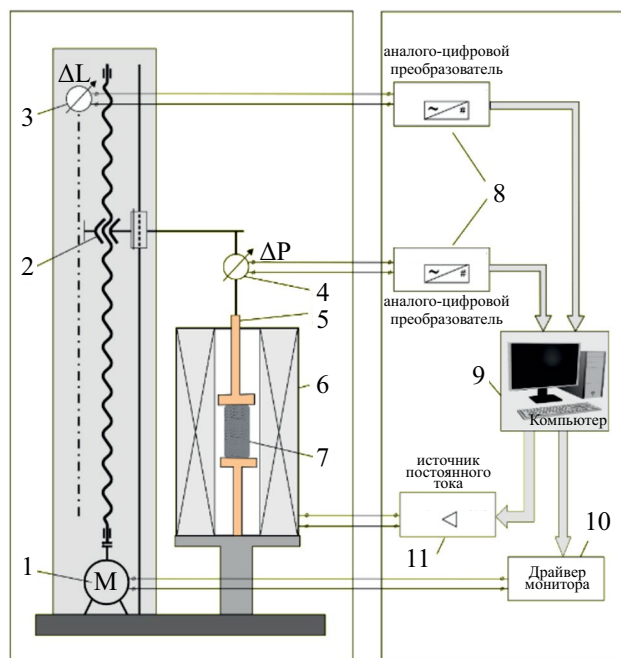


Рис 2. Схема установки измерения напряжения от деформации на базе разрывной машины марки ИИ158М-1-01-1, где: 1 – шаговый двигатель; 2 – винтовой механизм перемещения; 3 – датчик перемещения; 4 – датчик нагрузки; 5 – держатель образца; 6 – электромагнитная катушка; 7 – измеряемый образец; 8–11 – система компьютерного управления процессом измерения.

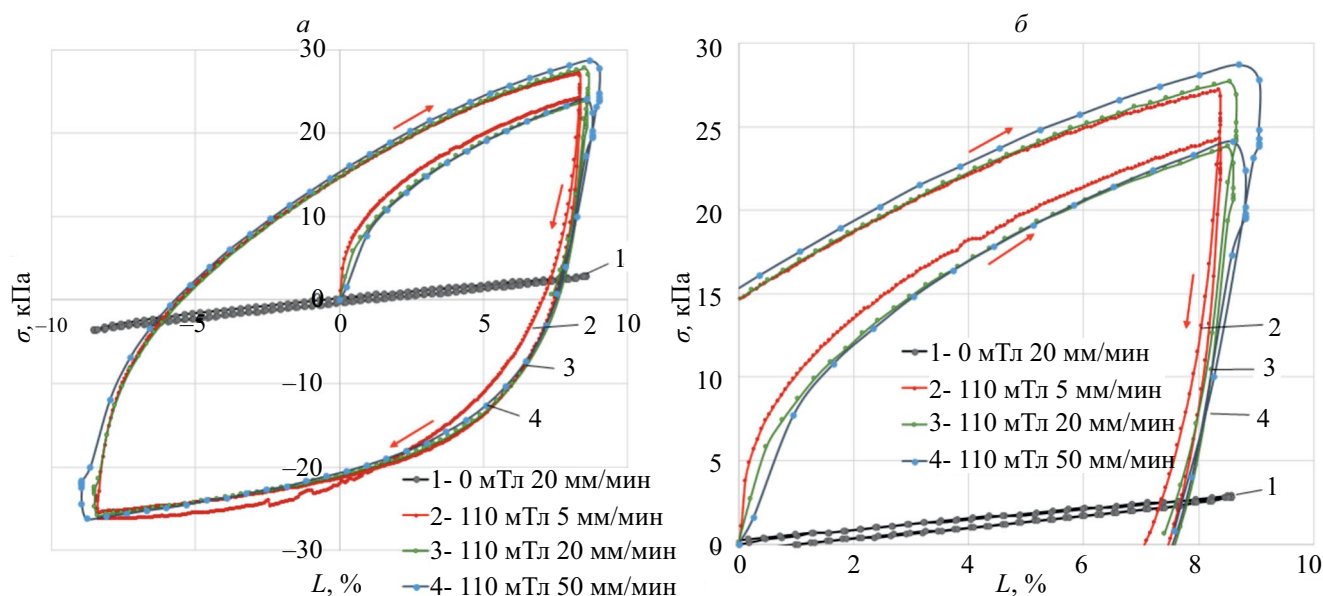


Рис. 3. Зависимость напряжения в образце от деформации: полная кривая гистерезиса (а), — укрупненная часть, четверть кривой гистерезиса (б), где: 1 – без магнитного поля; 2–4 – в магнитном поле 110 мТл и разных скоростях деформации: 2–5 мм/мин; 3–20 мм/мин, 4–50 мм/мин. Стрелками показано направление деформации.

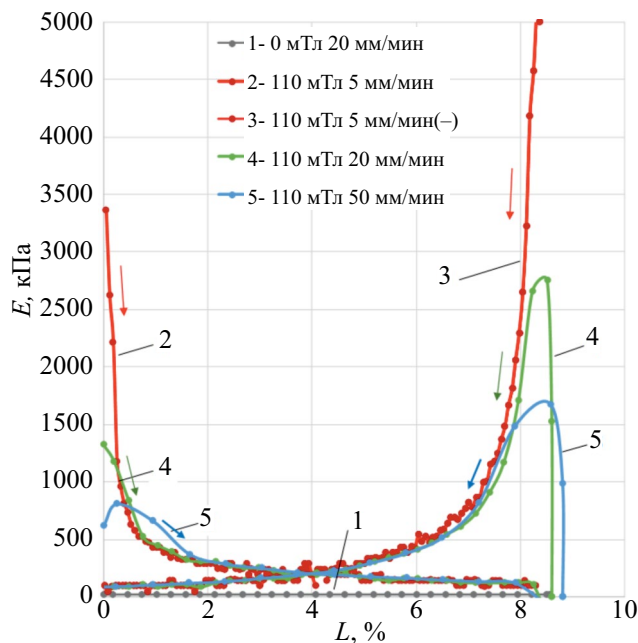


Рис. 4. Зависимость модуля упругости Юнга в магнитном поле от величины деформации при разных скоростях деформации. Стрелками показано направление изменения деформации. Здесь: 1 – магнитное поле равно 0; 2 – растяжение в поле 110 мТл при скорости 5 мм/мин; 3 – начало сжатия при скорости 5 мм/мин; 4–20 мм/мин; 5–50 мм/мин.

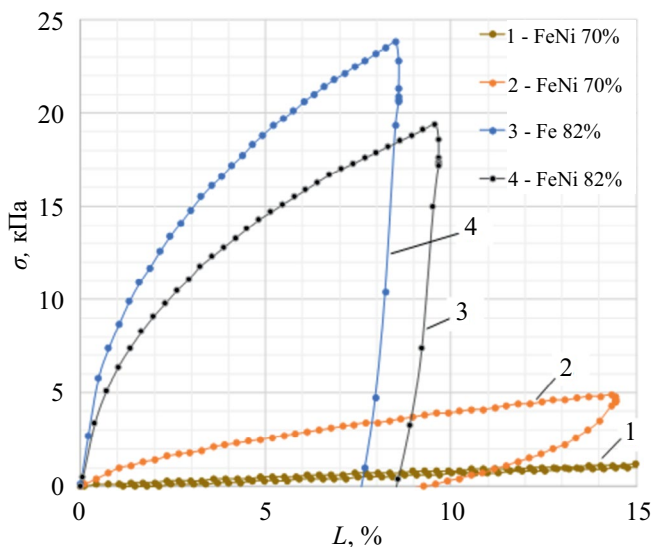


Рис. 5. Зависимость напряжения в образце от деформации для образцов с пермалловым наполнителем с разной концентрацией: 1 – FeNi(70%) поле 0 мТл; 2 – FeNi(70%) поле 110 мТл; 3 – Fe(82%) поле 110 мТл; FeNi(82%) поле 110 мТл.

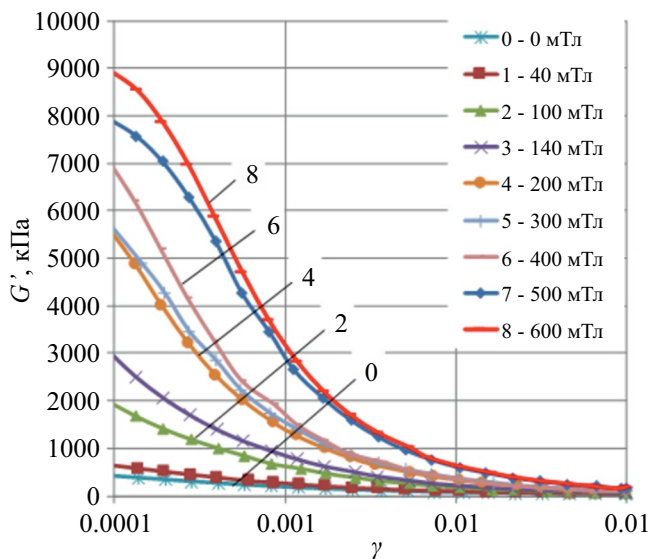


Рис. 6. Зависимость модуля сдвига от величины деформации при разных магнитных полях.

матрицы. При этом частицы перемещаются внутри полимерной матрицы, сближаются друг с другом образуя цепеподобные структуры [41]. Эти структуры пронизывают весь материал, скрепляя его как нитями. По мере растяжения образца частицы разделяются друг от друга силами упругости полимерной матрицы. Силы диполь-дипольного взаимодействия ослабевают и измеряемый модуль упругости образца уменьшается, как видно из рис. 3 и 4, до 140 кПа.

В заключение стоит отметить, что в магнитном поле при обратимой деформации, стандартный упругий эластомер будет деформироваться по кривой 1 (рис. 3а), а МАЭ будет деформироваться по кривым 2–4. Площадь под кривой – это величина механических потерь при демпфировании. Изменение упругости при демпфировании позволяет уходить от точки резонанса, что в целом решает проблему демпфирования.

Измерения образцов с пермалловым наполнителем

Аналогичные исследования проведены на разрывной машине с образцами с пермалловым наполнителем с двумя концентрациями магнитного наполнителя – 70 и 82% масс. Данные представлены на рис. 5.

Как видно из рисунка, деформация в магнитном поле характеризуется значительным гистерезисом. На величину магнитоэологического эффекта влияет концентрация магнитного наполнителя и величина магнитного поля. Если сравнить два образца с пермалловым наполнителем с концентрацией 82% и 70%, то видна эта значительная разница. Наклон

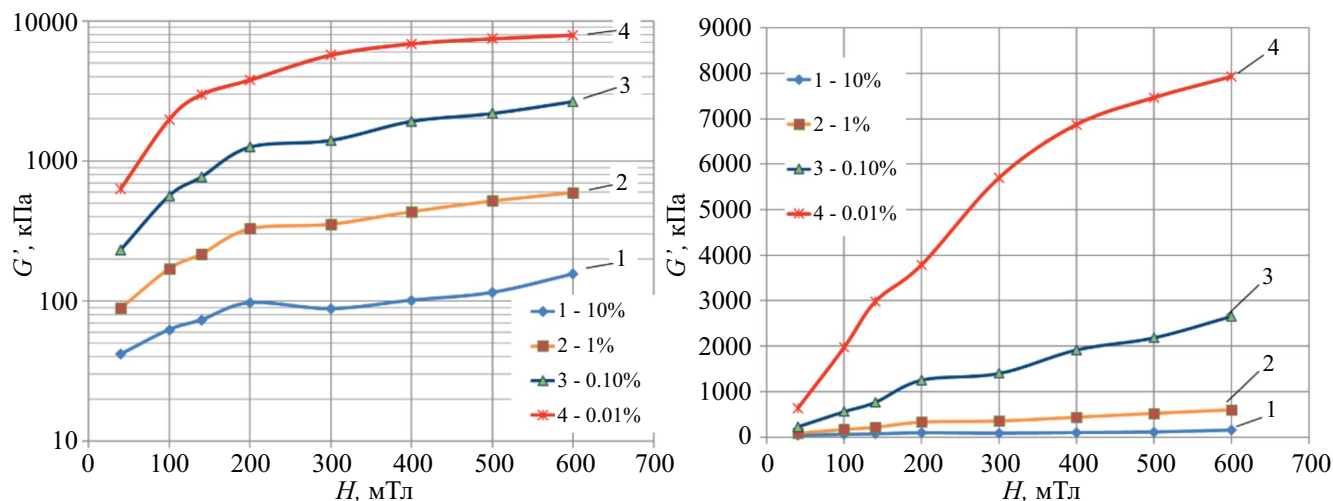


Рис. 7. Зависимость модуля сдвига от магнитного поля при различной величине деформации. Деформация: 1 – 10%; 2 – 1%; 3 – 0.1%; 4 – 0.01%. Наблюдается значительная зависимость модуля сдвига при увеличении магнитного поля до 600 мТл в области малых деформаций.

кривой 2 значительно меньше, чем для образцов 3 и 4 с концентрацией наполнителя 82%. При повышении концентрации магнитного наполнителя с 70 до 82% магнитореологический эффект увеличивается в 5–6 раз.

Общей особенностью для всех образцов в магнитном поле является высокая остаточная деформация после растяжения и снятия нагрузки. Как видно из рис. 3 и 5 наблюдается значительная остаточная деформация при нулевой нагрузке. Это связано с образованием внутренней цепеобразной структуры в магнитном поле. При деформации образца в магнитном поле, частицы притягиваются друг к другу вследствие диполь-дипольного взаимодействия, преодолевая силы упругости матрицы. Внешняя деформирующая нагрузка способствует этому притяжению. Силы магнитного притяжения сильно возрастают при уменьшении расстояния между частицами. Восстановить исходные размеры образца возможно или при сильном механическом воздействии на образец или выключением магнитного поля.

Упругие свойства при сдвиге

Аналогичные исследования вязкоупругих свойств проводили на реометре Physica MCR302 в режиме сдвига. Исследовали образец МАЭ с концентрацией пермаллоя 82%. Особенностью прибора является возможность регистрировать напряжение в образце при очень малой величине сдвига. На рис. 6 показана зависимость модуля сдвига (G') от величины деформации.

Как видно из рис. 6, наблюдается значительная зависимость модуля сдвига от магнитного поля

и величины деформации. При исходном модуле сдвига без магнитного поля в 38 кПа, в магнитном поле 600 мТл, при малых деформациях 0.01% модуль возрастает до 8 МПа, более чем в 200 раз. К сожалению, при больших деформациях модуль сдвига значительно уменьшается. На рис. 7 показана зависимость модуля сдвига от магнитного поля при разных деформациях.

Как видно из рис. 7, наблюдается значительная зависимость модуля сдвига при увеличении магнитного поля до 600 мТл в области малых деформаций. Значительное увеличение модуля сдвига объясняется процессами структурирования магнитного наполнителя внутри полимерной матрицы вследствие диполь-дипольного притяжения между намагниченными частицами. При больших деформациях возрастает напряжение в образце и силы упругости полимерной матрицы разрывают магнитные силы между частицами, частицы отходят друг от друга, цепеобразные структуры постепенно разрушаются, и модуль упругости материала снижается при общем возрастающем напряжении в образце МАЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные показывают, что магнитоактивные эластомеры обладают значительной зависимостью вязкоупругих свойств от магнитного поля. Данная зависимость характерна как для измерений методом растяжения, так и для измерений методом сдвига. Модуль упругости и модуль сдвига для такого материала сильно зависят от величины деформации. Механизм высокой зависимости упругости от величины магнитного поля определяется силами

диполь-дипольного взаимодействия между частицами магнитного наполнителя и процессами внутреннего структурирования магнитного наполнителя внутри полимерной матрицы под действием внешнего магнитного поля. Процесс структурирования определяется упругостью полимерной матрицы, которая позволяет силам диполь-дипольного притяжения между частицами преодолевать силы упругости полимерной матрицы и осуществлять такое структурирование. Процессы внутреннего структурирования значительно усиливают магнитореологический эффект. Зависимости упругих свойств от деформации и магнитного поля характеризуются значительной петлей гистерезиса, что определяется процессами внутреннего структурирования вследствие диполь-дипольного взаимодействия намагниченных частиц. Сильные эффекты получены на образцах с пермалоевым наполнителем, что определяется его повышенными средним размером и неправильной эллипсоидной формы по сравнению с КЖ. Такая форма позволяет частицам легче разворачиваться по полю и взаимодействовать друг с другом вследствие лучшей поляризации в магнитном поле. Модуль упругости МАЭ в магнитном поле может увеличиваться более чем в 200 раз, а абсолютное увеличение модуля упругости достигает 8 МПа. Такие материалы найдут применение в управляемых демпфирующих устройствах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-52-19039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liao G.J., Gong X.L., Xuan S.H. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2012. V. 23. No. 1. P. 25.
2. Liao G.J., Gong X.L., Kang C.J. et al. // Smart Mater. Struct. 2011. V. 20. Art. No. 075015.
3. Hu G., Guo M., Li W. et al. // Smart Mater. Struct. 2011. V. 20. No. 12. P. 1.
4. Sun S.S., Chen Y., Yang J. // Smart Mater. Struct. 2014. V. 23. No. 7. Art. No. 075009.
5. Li W.H., Zhang X.Z., Du H. Advances in elastomers I: blends and interpenetrating networks. Berlin: Springer, 2013. P. 357.
6. Ahamed R., Choi Seung-Bok, Ferdaus M.M. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2018. V. 29. No. 10. P. 2051.
7. Sun S., Deng H., Yang J. et al. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2015. V. 26. No. 14. P. 1757.
8. Kavlicoglu B., Wallis B., Sahin H., Liu Y. // Act. Pass. Smart Struct. Integr. Syst. 2011. V. 79. P. 770.
9. Kim H.K., Kim H.S., Kim Y.-K. // Smart Mater. Struct. 2016. V. 26. No. 1. Art. No. 015016.
10. Samir B., Kumbhara S.P., Chavana S.S., Gawad E.B. // Mech. Syst. Signal Process. 2018. V. 100. P. 208.
11. <https://ro.uow.edu.au/eispapers1/619>.
12. Du G., Huang X., Li Y. et al. // Smart Mater. Struct. 2017. V. 26. Art. No. 095024.
13. Kim Y.-K., Koo J.-H., Kim K.-S., Kim S. // IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics (Beijing, 2011). P. 1.
14. Fu J., Zheng X., Yu M. et al. // IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics (Wollongong, 2013). P. 1.
15. Xu Z., Yang J., Gu Y. et al. // J. Guid. Control Dyn. 2016. V. 39. No. 3. P. 677.
16. Yu G.-J., Wen X.-X., Du C.-B., Guo F. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2019. P. 1.
17. Boczkowska A., Awietjan S.F. // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 636–637. Art. No. 766.
18. Rigbi Z., Jilken L. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 37. P. 267.
19. Shiga T., Okada A., Kurauchi T. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 58. P. 787.
20. Stewart W.M., Ginder J.M., Elie L.D. Method and apparatus for reducing brake shudder. US. Patent 5816587, 1998.
21. Jolly M.R., Carlson J.D., Munoz B.C. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 1996. No. 7. P. 613.
22. Jolly M.R., Carlson J.D., Munoz B.C. // Smart Mater. Struct. 1996. V. 5. P. 607.
23. Demchuk S.A., Kuz'min V.A. // J. Eng. Phys. Thermophys. 2002. V. 75. No. 2. P. 396.
24. Bellan C., Bossis G. // Int. J. Mod. Phys. B. 2002. V. 16. No. 17–18. P. 2447.
25. Zhou G.Y. // Smart Mater. Struct. 2003. V. 12. P. 139.
26. Jolly M.R., Carlson J.D., Munoz B.C., Bullions T.A. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 1996. V. 7. P. 613.
27. Zhou G.Y. // Smart Mater. Struct. 2004. V. 13. P. 1203.
28. Coquelle E., Bossis G. // Adv. Science. 2005. V. 17. No. 1–2. P. 132.
29. Gong X.L., Zhang X.Z., Zhang P.Q. // Polym. Test. 2005. V. 24. P. 669.
30. Lerner A.A., Cunefare K.A. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2008. V. 19. No. 5. P. 551.
31. Böse H. // Int. J. Mod. Phys. B. 2007. V. 21. No. 28–29. P. 4790.
32. Schrittmesser B., Major Z., Filipcsei G. // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 149. Art. No. 012096.
33. Kchit N., Lancon P., Bossis G. // J. Physics D. 2009. V. 42. Art. No. 105505.
34. Picken An H., Mendes S.J. // Soft Matter. 2010. V. 6. P. 4497.
35. Hoang N., Zhang N., Du H. // Smart Mater. Struct. 2010. V. 20. Art. No. 015012.
36. Yu M., Zhu M., Fu J., Yang P.A., Qi S. // Smart Mater. Struct. 2015. V. 24. No. 11. Art. No. 115021.

37. Schubert G., Harrison P. // Polym. Test. 2015. V. 42. P. 122.
38. Khairi M.H.A., Fatah A.Y.A., Mazlan S.A. // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. No. 17. Art. No. 4085.
39. Sebald G., Nakano M., Lallart M. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2017. V. 18. No. 1. P. 766.
40. Winger J., Schümann M., Kupka A., Odenbach S. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 481. P. 176.
41. Stepanov G.V., Borin D. Yu., Raikher Yu.L. et al. // J. Phys. Cond. Matt. 2008. V. 20. Art. No. 204121.
42. Chertovich A.V., Stepanov G.V., Kramarenko E. Yu., Khokhlov A.R. // Macromol. Mater. Eng. 2010. V. 295. P. 336.
43. Stepanov G.V., Borin D. Yu., Odenbach S. // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 149. No. 1. Art. No. 012098.
44. Stoll A., Mayer M., Monkman G.J., Shamonin M. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. No. 2. Art. No. 39793.
45. Böse H., Röder R. // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 149. Art. No. 012090.
46. Molchanov V.S., Stepanov G.V., Vasiliev V.G. et al. // Macromol. Mater. Eng. 2014. V. 299. No. 9. P. 1116.
47. Abramchuk S.S., Grishin D.A., Kramarenko E. Yu., Stepanov G.V. // Polym. Sci. Ser. A. 2006. V. 48. P. 138.
48. Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A. et al. // Polymer. 2007. V. 48. P. 488.
49. Sorokin V.V., Stepanov G.V., Shamonin M. et al. // Polymer. 2015. V. 76. P. 191.
50. Sorokin V.V., Stepanov G.V., Shamonin M. et al. // Smart Mater. Struct. 2017. V. 26. Art. No. 035019.
51. Sorokin V.V., Ecker E., Stepanov G.V. et al. // Soft Matter. 2014. V. 10. P. 8765.
52. Stepanov G.V., Borin D. Yu., Kramarenko E. Yu. et al. // Polymer Sci. Ser. A. 2014. V. 56. No. 5. P. 603.

Elastic properties of a magnetic elastomer

G. V. Stepanov*, P. A. Storozhenko

State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia

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

Magnetoactive (aka magnetorheological) elastomer is a composite material consisting of an elastic matrix and magnetic filling substance. A study dedicated to the relationship between its viscoelastic parameters and the strength of the external magnetic field has been done. Under the influence of a field, the material can demonstrate elasticity and viscosity increased by ten folds. The elastic properties of the composite remaining under those conditions heavily depend on the degree of deformation of the sample. Thus, this type of magnetic composite is a prospective material for being used as the working body in controllable dampers.

УДК 53.043

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД – ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА

© 2024 г. В. В. Савин^{1, 2, *}, М. А. Керученко^{1, 2, 3}, П. А. Ершов¹, П. А. Воронцов¹, А. А. Игнатов¹, В. В. Родионова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

²Государственное бюджетное учреждение Калининградской области нетиповая образовательная организация
“Центр развития одаренных детей”, Ушаково, Россия

³Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение города Калининграда лицей № 23,
Калининград, Россия

*E-mail: savin_vv@bk.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Изучено влияние процентного содержания микрочастиц цирконат-титаната свинца в композитном материале на основе поливинилиденфторида на его механические, пьезоэлектрические и структурные свойства. Обнаружено, что добавление 10% частиц цирконат-титаната свинца приводит к усилению пьезоэлектрического отклика вследствие резкого роста степени кристалличности полимера для этой концентрации при сохранении предельных напряжений материала в диапазоне приемлемом для реализации датчиков механического воздействия.

DOI: 10.31857/S0367676524040209, EDN: QGRTVM

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) — полимер, активно используемый для изготовления “умных” материалов, поскольку он способен преобразовывать механическое воздействие в электрическую энергию, обладает высокой износостойкостью, химической инертностью, биосовместимостью и другими свойствами. ПВДФ активно используется при создании электрических датчиков, наногенераторов, сенсоров в медицинских устройствах [1–3]. Однако значения пьезоэлектрического сигнала, создаваемого в полимере, являются достаточно низкими в сравнении с керамическими пьезоэлектриками [4], поэтому в настоящее время ведется активный поиск способов усилить пьезоэлектрический отклик в полимерных материалах, среди которых создание многослойных композитов [5], а также создание композитов, содержащих пьезоэлектрические керамические частицы [6].

Пьезоэлектрические свойства ПВДФ можно улучшить с помощью длительной поляризации образца при высокой температуре (40–80°C) в электрическом поле напряженностью 30–100 кВ/см [7]. Однако, данная методика требует больших временных

затрат на проведение поляризации, а сам ПВДФ имеет ограничение в росте сигнала, которое определяется поляризацией насыщения диэлектрика. Также увеличить пьезоотклик у ПВДФ можно с помощью добавления включений в композит, которые становятся центрами кристаллизации электроактивной фазы ПВДФ. Одно из возможных включений — цирконат-титанат свинца (ЦТС).

В данной работе было исследовано влияние микрочастиц ЦТС, добавленных в полимерную матрицу ПВДФ, на пьезоэлектрический отклик полимера. Было обнаружено, добавление микрочастиц приводит к резкому росту степени кристалличности полимера. В полученных композитах ПВДФ/ЦТС удалось добиться увеличения значения пьезоэлектрической постоянной d_{33} на порядок, при этом значение предельных механических напряжений в композите осталось в диапазоне величин, приемлемых для создания сенсоров механического воздействия на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изготовлении композитных пленок использовали поливинилиденфторид производства

Sigma-Aldrich (Mw ~534.000, Франция) в виде белого порошка, который растворяли в N, N-диметилформамиде ($\geq 98\%$; Экос-1, Москва, Россия) с массовой концентрацией полимера 14.3%. В качестве наполнителя типа 0–3 использовали цирконат-титанат свинца производства Аврора-Элма (Волгоград, Россия).

Синтез образцов

Для синтеза пьезоэлектрических композитных пленок на основе поливинилденфторида с добавлением частиц ЦТС применяли метод формования пленки из раствора. Исходный материал ЦТС был подвергнут механическому измельчению для получения однородного порошкообразного состояния. Далее выполняли точную навеску ПВДФ и ЦТС при различных процентных соотношениях пьезо-частиц по массе: 0, 5, 10, 20 и 30%. Затем к полученной сухой смеси добавляли растворитель – диметилформамид (ДМФ) в пропорции 1:6 (ПВДФ: ДМФ). Стакан с реакционной смесью помещали на магнитную мешалку, смесь перемешивали в течение 1.5 ч до образования однородного раствора. После достижения гомогенности раствор наносили на стеклянную подложку и равномерно распределяли с помощью метода ракульного ножа [8]. Полученные композитные пленки помещали в сушижаровой шкаф при температуре 65°C и сушили в течение 20 ч до полного испарения растворителя. После завершения этапа высушивания полученные пленки охлаждали до комнатной температуры и с помощью дистиллированной воды отделяли от стеклянных подложек.

Морфология образцов

Для оценки равномерности распределения частиц ЦТС в полимерной матрице ПВДФ использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM4000Plus. На полученных фотографиях (рис. 1) видно, что на всех получившихся композитах частицы распределены равномерно. Средний размер частиц ЦТС не отличается от композита к композиту, 4.20 ± 1.03 мкм, агломератов частиц и больших микрочастиц обнаружено не было. Добавление частиц также не повлияло на пористость полимера: плотность распределения пор не изменилась, средний размер пор так же не изменился и остался равным 5.20 ± 1.55 мкм.

Структурные свойства

Степень кристалличности (см. табл. 1) полимера композитов определяли с помощью анализа кривых, полученных при помощи дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) (установка компании NETZSCH, 204 F1 Phoenix) при

Таблица 1. Степень кристалличности X_c , d_{33} константа и предельное напряжение σ в композитных пленках в зависимости от процента содержания частиц ЦТС.

ЦТС, %	X_c , %	d_{33} , пКл/Н	σ , МПа
0	36.3	0.30	35.0
5	37.3	0.60	25.0
10	45.9	1.91	19.0
20	43.0	2.12	12.5
30	46.9	2.51	10.5

скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Расчет выполняли по теплоте плавления образца E_{exp} в сравнении с теплотой плавления полимера со стопроцентной степенью кристалличности $E_{100\%}$ [9]:

$$X_c (\%) = E_{\text{exp}} / E_{100\%} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Из полученных данных видно, что степень кристалличности ПВДФ скачкообразно вырастает на 8.6% при увеличении массовой доли микрочастиц ЦТС до 10% и практически не меняется при дальнейшем увеличении доли частиц в композите. Такой скачкообразный рост может быть вызван тем, что частицы ЦТС внутри полимера выступают в роли зародышей твердой фазы в процессе высушивания полимера и образовании кристаллических фаз.

Исследования кристаллической структуры композита проводили при помощи рентгеновского дифрактометра PROTO AXRD Benchtop с медной рентгеновской трубкой без Ni-фильтра. На рентгеновской дифрактограмме (рис. 2) присутствуют пики от тетрагональной и ромбоэдрической фаз ЦТС, пики от альфа и бета фаз ПВДФ, а также аморфное гало, соответствующее аморфной фазе ПВДФ-полимера. По оценочной величине занимаемой площади под пиками, доля тетрагональной фазы ЦТС выше ромбоэдрической. Сосуществование фаз в ЦТС объясняется выбором температуры спекания и содержания исходных порошков при спекании [10].

На полученных дифрактограммах видно, что площадь аморфного гало на линии 20.2°C у образцов с 0, 5 и 10% содержанием ЦТС уменьшается с увеличением доли ЦТС, что согласуется с данными ДСК о степени кристалличности полученного композита. Тенденция увеличения степени кристалличности ПВДФ нарушается при достижении 10% содержания ЦТС, площади аморфных гало у 10, 20 и 30% массового содержания ЦТС близки по значению, что также согласуется с данными оценки степени кристалличности: степень кристалличности у этих образцов мало отличается друг от друга.

По данным XRD сложно установить соотношение между α , β , γ фазами ПВДФ из-за того, что

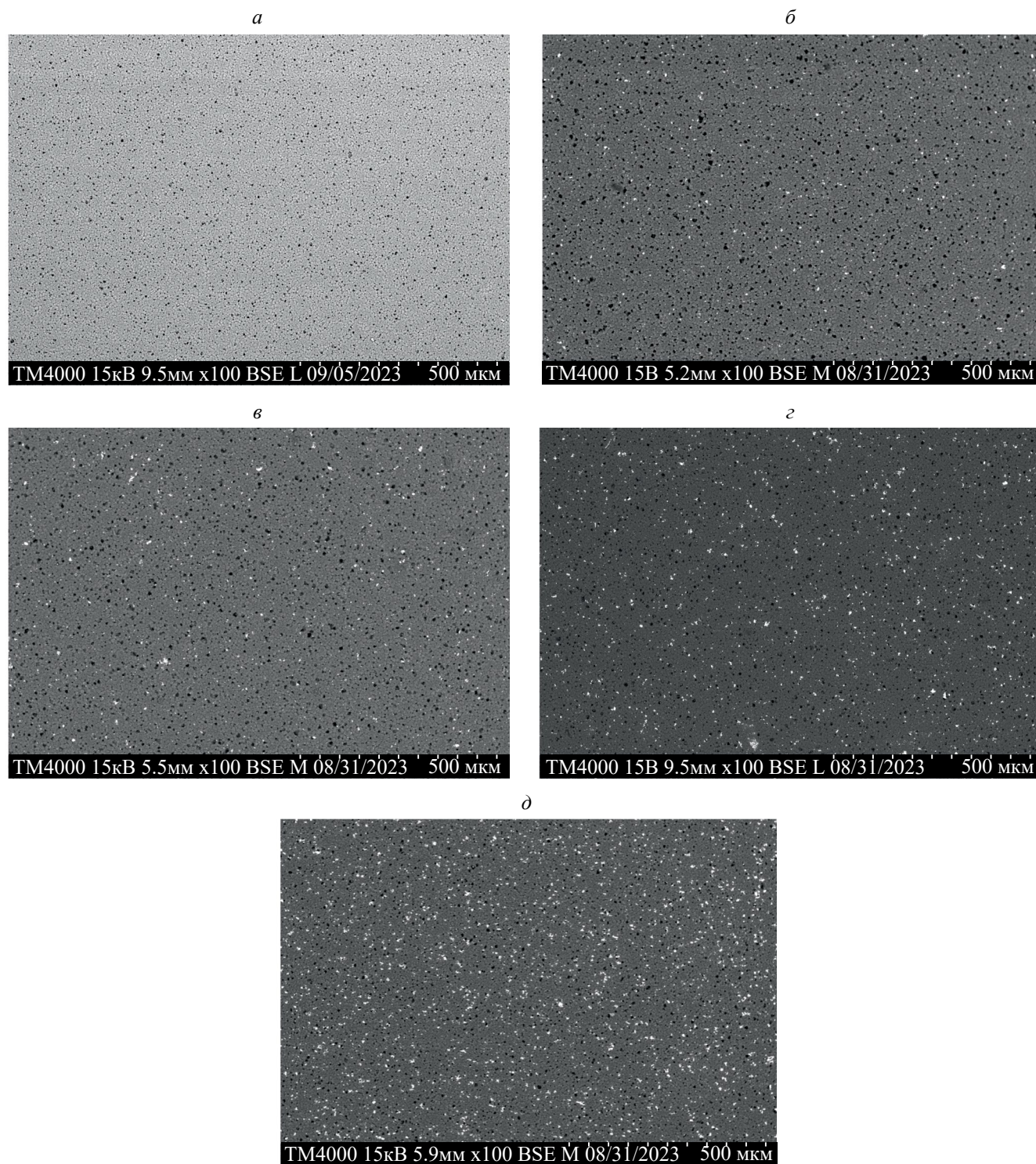


Рис. 1. Фотографии композитов ПВДФ/ЦТС, полученные на сканирующем электронном микроскопе при содержании ЦТС: 0 (а), 5 (б), 10 (в), 20 (г), и 30% (д).

наиболее интенсивные пики расположены в непосредственной близости друг от друга и находятся в области малых углов и плохо разрешимы. Однако большее значение интенсивности пика

на линии 20.2°С, по сравнению с пиком на линии 18.2°С, говорит о наличии электроактивной фазы в композите для всех образцов исследуемой серии [11].

Механические свойства

Механические свойства полученных пленок ПВДФ/ЦТС оценивались путем измерения кривых зависимости поперечного напряжения σ в композите от относительного удлинения ϵ (рис. 3) на измерительной установке Deben Microtest TM200.

Из полученных зависимостей видно, что добавление частиц ЦТС приводит к значительному уменьшению пиковых напряжений, возникающих в композите, с 35 МПа у чистого ПВДФ до 10 МПа у ПВДФ с 30% содержанием частиц ЦТС. Однако, несмотря на ослабление механических свойств, композитный материал с пиковым напряжением 10 МПа остается актуальным для создания сенсоров механического воздействия на его основе.

Для оценки величины пьезоэлектрического отклика исследуемых пленок были получены значения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} квазистатическим методом. Схема установки представлена на рис. 4.

На полученной зависимости величины d_{33} от процентного содержания частиц ЦТС в пленке (рис. 5) видно, что оптимальным процентным содержанием частиц ЦТС является 10%, поскольку при данном значении наблюдается рост величины d_{33} на порядок по сравнению с чистым неполяризованным ПВДФ. При дальнейшем увеличении процентного содержания частиц ЦТС рост величины d_{33} сильно замедляется. Степень кристалличности полимера так же скачкообразно вырастает на 8.6% у композита с 10% массовым содержанием частиц ЦТС и не меняется при дальнейшем увеличении числа частиц. Из этих данных следует, что основной вклад в рост значения d_{33} константы вносит рост степени кристалличности полимера, который вызван тем, что добавленные частицы ЦТС в состав композита являются центрами кристаллизации полимера в процессе его высыхания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами был изучен альтернативный поляризации метод усиления пьезоэлектрического сигнала в поливинилиденфториде – метод добавления микрочастиц ЦТС в полимер. Для композитных пленок с 5, 10, 20 и 30% массовым содержанием микрочастиц ЦТС было обнаружено, что рост массовой доли частиц ЦТС приводит к увеличению пьезоэлектрического отклика материала, однако, приводит к уменьшению значения предельных механических напряжений, которые способен выдержать композит. Рост значения d_{33} константы на порядок, связанный со скачкообразным ростом степени кристалличности полимера, наблюдается для 10% массовой доли частиц ЦТС в композите. Дальнейшее увеличение массовой доли частиц не приводит к значительному росту пьезоэлектрического

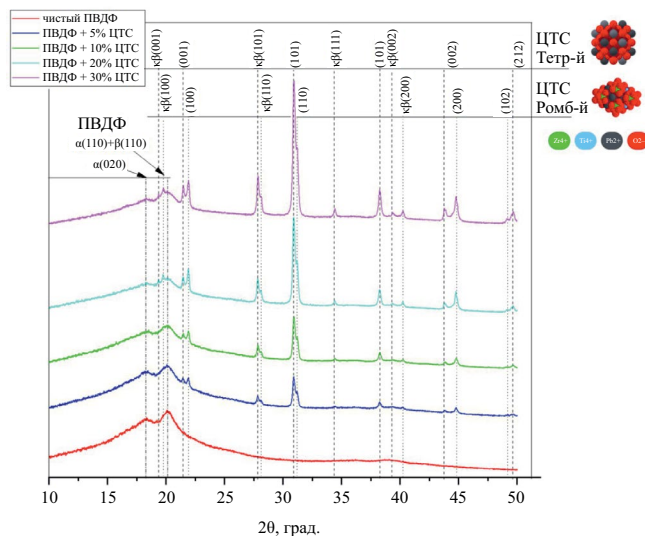


Рис. 2. Рентгенограммы композитов ПВДФ/ЦТС.

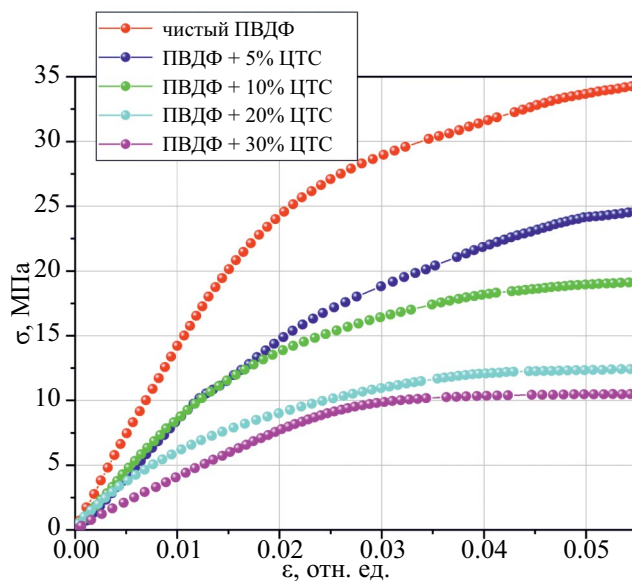


Рис. 3. График зависимости поперечного напряжения σ в композите от относительного удлинения образца ϵ .

отклика образца. Уменьшение пиковых напряжений с 35 МПа у чистого ПВДФ до 10 МПа у ПВДФ с 30% содержанием частиц ЦТС не является критичным для потенциальных приложений – значение предельных напряжений 10 МПа находится в диапазоне значений, характерных для материалов, которые используются при проектировании датчиков механического воздействия. Таким образом, в данной работе была определена оптимальная массовая доля частиц ЦТС в композите

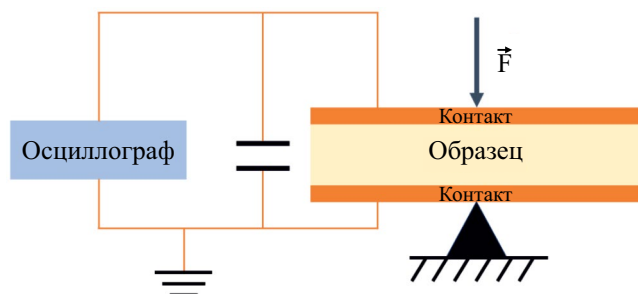


Рис. 4. Схематическое изображение установки по измерению d_{33} константы квазистатическим методом.

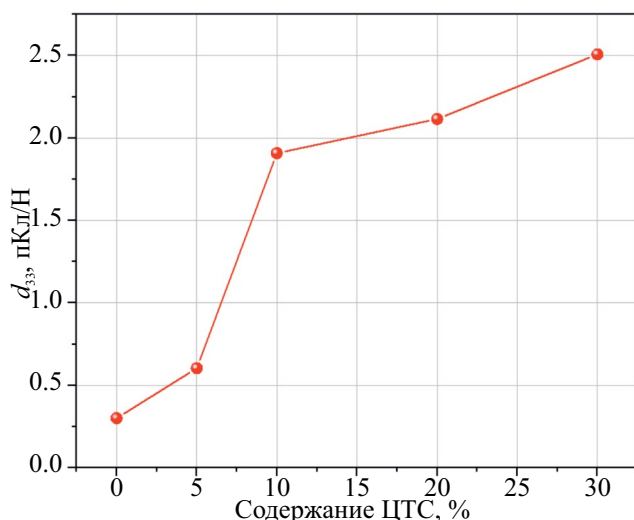


Рис. 5. График зависимости константы d_{33} от процентного содержания частиц ЦТС в композите.

ПВДФ/ЦТС, необходимая для увеличения пьезоотклика и сохранения механических свойств,

необходимых для создания датчиков механического действия.

Авторы выражают благодарность А. А. Амирову (НИЦ “Курчатовский центр”, Москва, Россия) за оказанное содействие в создании композитных материалов, исследуемых в данной работе, а также Центру развития одаренных детей (п. Ушаково, Калининградская область) за предоставленное для проведения измерений оборудование.

Все экспериментальные исследования в данной работе были выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-30032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Omelyanchik A., Antipova V., Gritsenko C. et al. // *Nanomaterials*. 2021. V. 5. No. 11. P. 1154.
2. Xia W., Zhang Z. // *IET Nanodielectr.* 2018. V. 1. No. 1. P. 17.
3. Du X., Zhou Z., Zhang Z. et al. // *J. Adv. Ceram.* 2022. V. 11. No. 2. P. 331.
4. Pei J., Zhao Z., Li X. et al. // *Mater. Exp.* 2017. No. 3 (7). P. 180.
5. Yuan C.X., Zhang C., Xiao et al. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. No. 17A. P. 28474.
6. Asghar A.H., Qaseem A., Alam W., Akhtar M. // *Proc. IBCAST 2022*. (Murree Hills, 2022). P. 1.
7. Li S., Bhalla A., Newnham R. Cross L. // *Mater. Lett.* 1993. V. 1–2. No. 17. P. 21.
8. Sobolev K., Kolesnikova V., Omelyanchik A. et al. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4807.
9. Maccone P., Brinati G., Arcella V. // *Polymer Eng. Sci.* 2000. V. 40. No. 3. P. 761.
10. Zhang Y., Xue D., Wu H. et al. // *Acta Mater.* 2014. V. 71. P. 176.
11. Janakiraman S., Surendran A., Ghosh S. et al. // *Solid State Ion.* 2016. V. 292. No. 9. P. 130.

Study of the physical properties of piezoelectric polyvinylidene fluoride – lead zirconate-titanate

V.V. Savin^{1, 2 *}, M.A. Keruchenko^{1, 2, 3}, P.A. Ershov¹, P.A. Vorontsov¹, A.A. Ignatov¹, V.V. Rodionova¹

¹Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia

²Center for Development of Gifted Children, Ushakovo, 238322 Russia

³Lyceum No. 23, Kaliningrad, 236000 Russia

*e-mail: savin_vv@bk.ru

We examined the impact of the percentage of lead zirconate-titanate microparticles as a filler in a polyvinylidene fluoride-based composite material on its mechanical, piezoelectric, and structural properties. Our findings revealed that the incorporation of 10% lead zirconate titanate particles resulted in an enhanced piezoelectric response due to a significant increase in the degree of polymer crystallinity for this concentration on the condition of conservation of the ultimate stresses value of the material in the acceptable range for the implementation of mechanical stress sensors.

УДК 538.9

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ИРИДАТА СТРОНЦИЯ

© 2024 г. И. Е. Москаль^{1, 2, *}, А. М. Петржик¹, Ю. В. Кислинский¹, А. В. Шадрин^{1, 2},
Г. А. Овсянников¹, Н. В. Дубицкий³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова Российской академии наук”, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Долгопрудный, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет” Москва, Россия

*E-mail: ivan.moscal@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Представлены результаты исследования эпитаксиальных тонких пленок SrIrO_3 , приведены данные по технологии роста, кристаллической структуре и электронному транспорту. В пленках SrIrO_3 , напыленных в смеси газов Ag и O_2 , зависимость сопротивления от температуры имеет металлический характер. Пленки, полученные в чистом аргоне, могут иметь как металлический, так и диэлектрический ход зависимости сопротивления от температуры при разных условиях напыления по давлению и температуре. Для диэлектрических образцов рассчитана энергия активации и проведено сравнение с энергией активации для пленок Sr_2IrO_4 .

DOI: 10.31857/S0367676524040211, EDN: QGROJC

ВВЕДЕНИЕ

Ириидаты семейства Раддлсдена-Поппера $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ интересны своими необычными свойствами, которые объясняют сильной спин-орбитальной связью, энергия которой составляет около $\lambda \approx 0.5$ эВ, и умеренным электрон-электронным взаимодействием, энергия которого равна $U \approx 2.0$ эВ. Пленки иридата стронция различного состава демонстрируют различные свойства, так, например, SrIrO_3 является парамагнитным металлом, а диэлектрический Sr_2IrO_4 демонстрирует антиферромагнитный порядок при температурах ниже 240 К.

Sr_2IrO_4 проявляет свои необычные свойства в контактах с другими материалами, в частности в гетероструктуре $\text{Nb/Sr}_2\text{IrO}_4/\text{YBa}_2\text{CuO}_x$ был зарегистрирован сверхпроводящий ток при толщинах промежуточного слоя из Sr_2IrO_4 $d = 5$ и 7 нм [1]. Для гетероструктур с толщиной Sr_2IrO_4 $d = 5$ нм был обнаружен пик проводимости при нулевом смещении “zero bias peak” и необычные ступени Фиске [2]. Парамагнитный металл SrIrO_3 обеспечил в гетероструктуре $\text{SrIrO}_3/\text{LaSrMnO}_3$ возникновение спинового тока на границе раздела [3].

Синтез тонких пленок иридата стронция имеет ряд особенностей, так из одной и той же мишени можно получить пленки различных фаз. В работе [4] были получены пленки составов SrIrO_3 , Sr_2IrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ из металлической мишени SrIrO_3 , а в работе [5] пленки этих же составов удалось синтезировать из диэлектрической мишени $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$.

Тонкие пленки SrIrO_3 обычно показывают металлическую зависимость сопротивления от температуры, однако при уменьшении толщины до 2 нм металлический ход сменяется на диэлектрический [6]. В работе [4] показаны изменения в характере зависимости сопротивления от температуры при различном давлении кислорода [4], с уменьшением рабочего давления кислорода сопротивление синтезированных тонких пленок SrIrO_3 увеличивается.

В данной работе обсуждаются эпитаксиально выращенные тонкие пленки SrIrO_3 , полученные методом катодного распыления на постоянном токе. В пленках, напыленных в смеси газов Ag и O_2 , зависимость сопротивления от температуры имеет металлический характер. В пленках, полученных в чистом аргоне, кривая зависимости сопротивления от температуры может приобретать различный характер, так при высокой температуре и низком

Таблица 1. Параметры напыления образцов и характер зависимости $R(T)$ для них.

Образец	P , мбар (атмосфера)	T , С	c -параметр, Å	Характер зависимости $R(T)$
N1	0.25 (7Ar/2O ₂)	770	4.04	металлический
SO1	0.6 (1Ar/1O ₂)	820	4.04	металлический
N2	1.3 (Ar)	750	3.98	металлический
SO2	0.4 (Ar)	820	4.07	диэлектрический

давлении Ag пленки SrIrO_3 приобретают диэлектрическую зависимость сопротивления от температуры, сравнимую с зависимостью сопротивления от температуры для диэлектрических тонких пленок Sr_2IrO_4 . Особенностью пленок, полученных в чистом Ar, является примесь поликристаллического иридия, которая отсутствует в пленках, полученных в смеси Ar и O_2 .

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ТОНКИХ ПЛЕНОК SrIrO_3

Тонкие пленки наносились на подложки (110) NdGaO_3 (NGO) и (100) SrIrO_3 (STO) методом катодного распыления на постоянном токе. Мишень изготавливалась из смеси порошков SrCO_2 и IrO_2 по стандартной керамической технологии [7], диаметр мишени – 1 дюйм, размер подложек $5 \times 5 \text{ мм}^2$. Для роста использовалась высоковакуумная установка Leybold Z400. Рабочее напряжение на катоде 400 В, ток катода 0.1 А, расстояние между мишенью и подложкой 20 мм. Рассмотрим ниже две серии полученных образцов: первая серия была напылена в смеси аргона и кислорода, образцы N1 и SO1, а вторая – в чистом аргоне, образцы N2 и SO2, см. табл. 1.

Пленки, полученные в чистом Ar, могут иметь как диэлектрическую зависимость сопротивления от температуры, так и характерную для SrIrO_3 металлическую. В пленке N2, синтезированной при температуре подложки $T = 750^\circ\text{C}$ и рабочем давлении 1.3 мбар, а также в пленке SO_2 , полученной при температуре подложки $T = 820^\circ\text{C}$ и рабочем давлении 0.4 мбар, наблюдается примесь металлического поликристаллического иридия. Обе пленки наносились на идентичные подложки (110) NdGaO_3 .

В пленках, напыленных в смеси Ar и O_2 , наблюдается типичное для SrIrO_3 сопротивление порядка 100–150 Ом/квadrat. Образец SO1 был напылен при рабочем давлении 0.4 мбар в смеси Ar и O_2 в пропорции 1:1, в пленке не обнаружено побочной фазы поликристаллического иридия. Образец N1, напыленный при давлении 0.25 мбар в смеси Ar и O_2 при пропорции 7/2, также не имеет примеси поликристаллического иридия. Образец SO1 был напылен на подложку SrTiO_3 , а образец N1 – на подложку NdGaO_3 .

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ
ТОНКИХ ПЛЕНОК SrIrO_3

Пленки напылялись на подложки (110) NdGaO_3 с a -параметром (при псевдокубическом представлении) решетки 3.85 Å и на подложки (001) SrTiO_3 , у которых $a = 3.90 \text{ Å}$. Для псевдокубического монокристаллического перовскита SrIrO_3 a -параметр равен 3.96 Å [8]. Значение c -параметра для эпитаксиально выращенных пленок SrIrO_3 варьируется от 3.96 до 4.04 Å, в зависимости от режимов напыления и используемой подложки [4, 9]. Наши данные, полученные с помощью рентгеновской дифракции, представлены на рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы снимались 3-кружным дифрактометром Rigaku на длине волны Cu K-альфа с использованием монохроматора. На рисунке показаны рентгеновские дифрактограммы для образцов, напыленных в чистом аргоне и в смеси аргон / кислород. Видно, что примесь поликристаллического иридия присутствует в пленках, синтезированных в чистом аргоне (образцы N2, SO2), причем c -параметр для этих пленок сильно отличается. Пленка N2 соответствует перовскитной фазе SrIrO_3 с c -параметром 3.98 Å.

Для образца SO2, зависимость сопротивления от температуры которого имеет диэлектрический ход, показанный на рис. 1 рефлекс от SrIrO_3 , однозначно не разрешается из-за наложения на пик от подложки, поэтому c -параметр, равный 4.07, для этого образца был определен по следующему рефлексу от SrIrO_3 при больших углах 2Θ .

Для образцов, напыленных в смеси газов, (образцы N1, SO1) c -параметр решетки равен 4.04 Å и соответствует перовскитной фазе SrIrO_3 .

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК SrIrO_3

Полученные пленки можно разделить на диэлектрические и металлические, см. рис. 2. SO_2 имеет сопротивление, сопоставимое с сопротивлением диэлектрических пленок Sr_2IrO_4 . Ранее уже сообщалось о диэлектрическом ходе сопротивления у пленок SrIrO_3 [6,9], однако сопротивление пленок, полученных в указанных работах, на несколько порядков меньше, чем у пленки SO_2 .

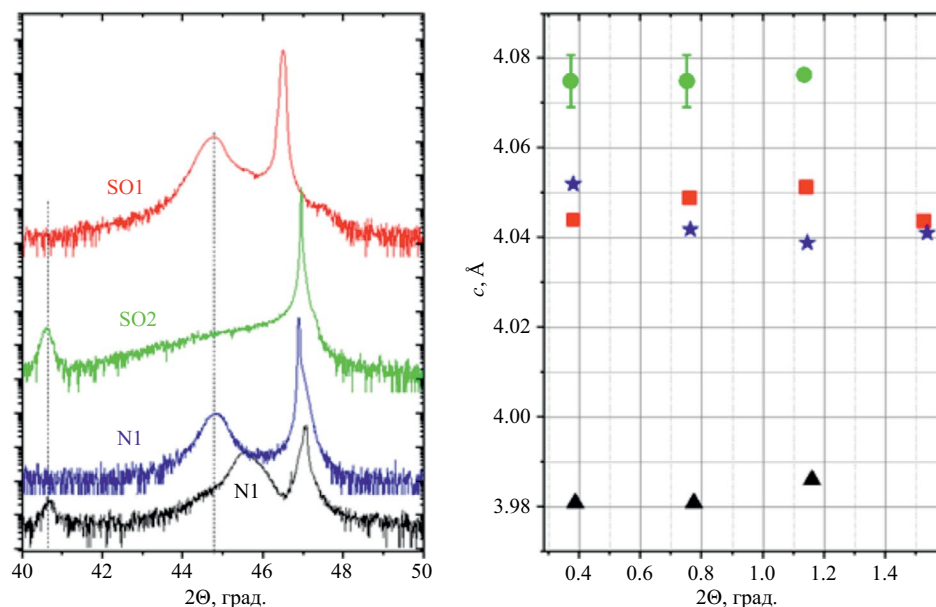


Рис. 1. Слева: участок рентгеновской дифрактограммы, на котором хорошо видно существенное различие в c -параметрах полученных образцов и наличие или отсутствие рефлекса от поликристаллического Ir. Справа: определенный из дифрактограмм c -параметр иридата стронция в зависимости от угла 2θ . Круг – образец SO2, квадрат – SO1, звезда – N1, треугольник – N2.

Такое высокое сопротивление сопровождается увеличенным c -параметром кристаллической структуры пленки и образованием поликристаллического иридия в пленке. Для пленок N1 и SO1, напыленных в смеси аргона и кислорода, наблюдалось металлическое поведение зависимостей сопротивлений от температуры: с понижением температур уменьшаются их сопротивления. Для образца N2 сопротивление имеет несколько необычный характер: при нагреве до $T = 250$ К оно падает, а далее начинает увеличиваться.

Для диэлектриков зависимость сопротивления от температуры описывается законом термической активации носителей и имеет вид:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E_A}{2kT}\right), \quad (1)$$

где ρ – удельное сопротивление, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Зависимость сопротивления от температуры для образца SO2 и для пленки Sr_2IrO_4 , полученной ранее, аппроксимированы по модели термической активации, как показано на рис. 3. Аппроксимация нашей экспериментальной зависимости дает значение ΔE_A около 100 мэВ для образца SO2. Из литературы известно, что энергия активации для пленок Sr_2IrO_4 составляет около 60 мэВ, а для пленки SrIrO_3 с толщиной 2 нм энергия активации составляла 6 мэВ [6]. Теоретическая ширина запрещенной зоны Sr_2IrO_4 приблизительно равна 620 мэВ

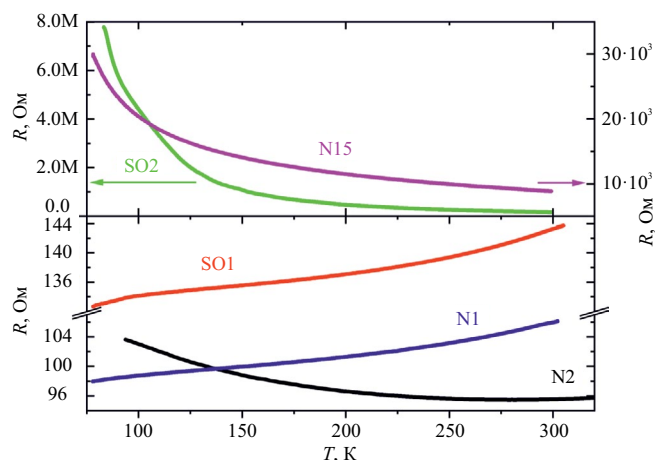


Рис. 2. Сравнение зависимостей сопротивления от температуры образцов с металлическим ходом кривой, сопротивление которых составляет порядка 100–150 Ом, и диэлектрического образца, сопротивление которого увеличивается до 8 МОм с уменьшением температуры до 77 К.

[10]. В экспериментальных работах значение варьируется от 60 мэВ в статье [6] до 200 мэВ в [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описана технология роста тонких пленок SrIrO_3 методом катодного распыления на постоянном токе, представлены рентгеновские

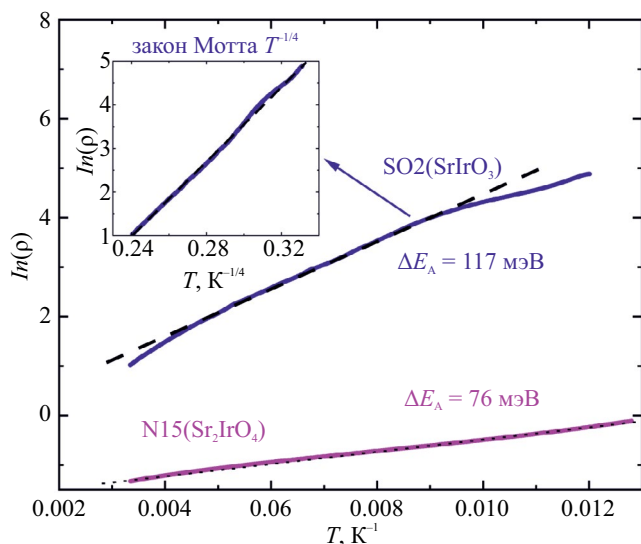


Рис. 3. Сравнение энергии активации от температуры для образца SO2 с диэлектрическим ходом сопротивления с диэлектрической пленкой Sr_2IrO_4 .

дифрактограммы и электрофизические характеристики полученных эпитаксиальных тонких пленок. В полученных пленках было обнаружено необычно высокое сопротивление для данного материала, сравнимое с диэлектрическими пленками Sr_2IrO_4 . У полученных диэлектрических пленок SrIrO_3 энергия активации $\Delta E_A \approx 100$ мЭВ, что даже превышает энергию активации некоторых образцов Sr_2IrO_4 , описанных в литературе, с $\Delta E_A \approx 60$ мЭВ. Для полученных высокорезистивных пленок SrIrO_3 интересной особенностью является увеличенный c -параметр кристаллической решетки, $c \approx 4.07$ Å, хотя, согласно, опубликованным

экспериментальным работам c -параметр пленок SrIrO_3 обычно варьируется лишь в диапазоне 3.96–4.04 Å.

Исследование поддержано Российским научным фондом (проект № 23-49-10006, <https://rscf.ru/project/23-49-10006/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrzlik A.M., Constantinian K.Y., Ovsyannikov G.A. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. Art. No. 024501.
2. Petrzlik A.M., Constantinian K.Y., Ovsyannikov G.A. et al. // J. Surf. Invest. X-Ray Synchrotron Neutron Techn. 2020. V. 14. No. 3. P. 547.
3. Ovsyannikov G.A., Constantinian K.Y., Shmakov V.A. et al. // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. Art. No. 144419.
4. Kazunori Nishio, Harold Y. Hwang // APL Materials. 2016. V. 4. Art. No. 036102.
5. Gutierrez-Llorente A., Iglesias L., Rodr'iguez-Gonz'alez B., Rivadulla F. // APL Materials. 2018. V. 6. Art. No. 091101.
6. Fuentes V., Vasic B., Konstantinovic Z. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 501. Art. No. 166419.
7. Петржик А.М., Cristiani G., Логвенов Г. и др. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 12. С. 25; Petrzlik A.M., Cristiani G., Logvenov G. et al. // Tech. Phys. Lett. 2017. V. 43. No. 6. P. 554.
8. Biswas A., Jeong Y.H. // Current Appl. Phys. 2017. V. 17. P. 605.
9. Кислинский Ю.В., Овсянников Г.А., Петржик А.М. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 12. С. 2446; Kislin-skii Yu.V., Ovsyannikov G.A., Petrzlik A.M. et al. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. No. 12. P. 2519.
10. Gao G., Schlottmann P. // Rep. Prog. Phys. 2018. V. 81. Art. No. 042502.

Production and electronic transport in thin films of strontium iridate

I. E. Moskal^{1, 2}*, A. M. Petrzlik¹, Yu. V. Kislinskiy¹, A. V. Shadrin^{1, 2}, G. A. Ovsyannikov¹, N. V. Dubitskiy³

¹Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, 141701 Russia

³Russian Technological University – MIREA, Moscow, 119454 Russia

*e-mail: ivan.moscal@yandex.ru

The results of the study of epitaxial thin films of SrIrO_3 are presented, data on growth technology, crystal structure and electronic transport are presented. In SrIrO_3 films received in a mixture of Ar and O_2 gases, the dependence of resistance on temperature has a metallic character. For the films deposited in pure argon, the resistance versus temperature curves shows both a metallic and a dielectric behavior. It depends on the deposition pressure and the deposition temperature. The activation energy was calculated for dielectric samples and compared with the activation energy for Sr_2IrO_4 films.

УДК 538.995

СТРИКЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В МАГНИТОАКТИВНОМ ЭЛАСТОМЕРЕ

© 2024 г. О. В. Столбов¹, Ю. Л. Райхер^{1, *}

¹Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук”, Пермь, Россия

*E-mail: raikher@icmm.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Теоретически продемонстрирована возможность определить коэффициент α магнитострикции магнитоактивного эластомера путем простого изометрического эксперимента, в котором измеряется усилие, возникающее при наложении поля в направлении, вдоль которого размер образца МАЭ зафиксирован. Показано, что коэффициент α можно найти, зная зависимость возникающей силы (поверхностного давления) от аспектного отношения образца.

DOI: 10.31857/S0367676524040226, EDN: QGJFVT

ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящей работы – теоретическое обоснование способа, позволяющего определять стрикционный параметр магнитоактивного эластомера по данным изометрических силовых измерений.

Название магнитоактивный эластомер (МАЭ) обозначает композицию мягкого полимера с микродисперсным ферромагнетиком [1–3]. Имея модули упругости 10^2 – 10^4 Па, МАЭ рассматриваются как перспективные смарт-материалы для рабочих элементов адаптивных демпферов и манипуляторов, [4], адаптивных акустических покрытий [5], мягких микророботов [6,7], тканевой инженерии [8] и пр. В основе всех этих применений лежит магнитодеформационный эффект: способность МАЭ значительно изменять свою форму и внутренние свойства в ответ на приложенное магнитное поле.

Типичная и наиболее распространенная разновидность МАЭ – это матрица из силиконового каучука, наполненная порошком карбонильного железа при объемной концентрации 20–30%. Поскольку карбонильное железо обладает низкой энергией магнитной анизотропии, частицы микронного размера в отсутствие внешнего поля имеют развитую доменную структуру и, таким образом, практически нулевой магнитный момент. Вследствие этого образец МАЭ в основном состоянии не имеет намагниченности.

Приложение магнитного поля умеренной величины (до 100–200 кА/м) никак не влияет на

полимер, но существенно намагничивает частицы: начальная магнитная восприимчивость железа составляет несколько тысяч (в системе СИ). Приобретая магнитный момент, каждая частица вступает в магнитоэлектростатическое взаимодействие со всеми остальными. Поскольку магнитные силы анизотропны, они стремятся определенным образом перестроить мезоструктуру МАЭ, а именно: собрать частицы в цепи, направленные вдоль поля и при этом удаленные на максимальное расстояние одна от другой в плоскости перпендикулярной полю. Подчиняясь этой тенденции, частицы сдвигаются из своих исходных положений, однако, лишь в некоторой степени, поскольку их полному агрегированию препятствуют упругие силы, создаваемые полимерной сеткой. На макроскопическом уровне магнитомеханический отклик МАЭ является совокупным результатом всех происходящих в нем мезоскопических изменений.

МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В МАЭ

Понятие магнитострикции давно существует в физике ферромагнетиков, где оно обозначает взаимозависимость размера тела и его намагниченности [9,10]. Магнитострикция кристаллических ферромагнетиков обусловлена внутриатомным спин-орбитальным взаимодействием и имеет сугубо квантовую природу. В количественном отношении она мала: относительная магнитострикционная деформация составляет 10^{-6} – 10^{-5} .

Магнитострикция МАЭ принципиально отличается от своего твердотельного прототипа, поскольку является классическим, а не квантовым эффектом. В МАЭ причиной магнитострикции является изменение ближнего пространственного порядка в ансамбле частиц наполнителя; подробности, можно найти в работе [11]. Эту структурную перестройку вызывают пондеромоторные силы, возникающие между частицами при их намагничивании. Перенос названия эффекта в ферромагнетиках на МАЭ объясняется тем, что в обоих случаях в макроскопической плотности энергии учитывается взаимозависимость магнитного и деформационного состояний материала. Величина указанного вклада в энергию задается одним феноменологическим параметром — коэффициентом линейной магнитострикции.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ МАЭ В КONTИНУАЛЬНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Даже в небольшом образце МАЭ (скажем, размером ~ 1 мм) при содержании магнитной фазы ~ 25 об. % находится 10^3 – 10^8 частиц. Очевидно, что его полное мезоскопическое моделирование с учетом всех магнитных и упругих сил потребовало бы огромной затраты вычислительных ресурсов. Тем более, такой план непригоден для инженерных задач. Выходом из положения является использование континуальных моделей, учитывающих только главные особенности поведения МАЭ в поле и/или под механической нагрузкой. Такая модель представляет собой систему уравнений для макроскопических полевых переменных (тензоры деформации и напряжений, намагниченность), где специфика МАЭ отражена введением небольшого числа дополнительных слагаемых.

В тех случаях, когда интерес представляют равновесные ситуации, континуальные уравнения получают варьированием функционала свободной энергии образца. Указанная задача рассматривалась неоднократно [12–16]. Как показано, например, в работе [13], объемную плотность свободной энергии МАЭ можно представить суммой $F = F_{\text{el}} + F_{\text{mag}} + F_{\text{cross}}$, где F_{el} — упругая энергия матрицы, которая не зависит от магнитного поля и описывается одним из стандартных высокоэластических потенциалов, например, Муни–Ривлина или Джента [17]. Выражение для магнитной энергии F_{mag} получается из решения задачи магнитостатики при заданном внешнем поле в образце с неподвижными границами и фиксированным распределением восприимчивости χ в нем.

Функция F_{cross} описывает взаимное влияние магнитных и упругих свойств, то есть внутреннюю магнитомеханику МАЭ. Хотя феноменологическая термодинамика не позволяет найти точный вид

этого слагаемого, можно показать, что в рассматриваемом случае F_{cross} можно представить в виде ряда по степеням свертки тензора деформации ϵ_{ik} и компонент вектора внутреннего поля H или намагниченности M [13]. Ограничиваясь квадратичным приближением, имеем

$$F_{\text{cross}} = -\mu_0 \left[\frac{1}{2} \alpha \epsilon_{ik} H_i H_k + \frac{1}{2} \beta H^2 (\epsilon_{ik})^2 + \frac{1}{2} \gamma (\epsilon_{ij} H_j)^2 + \kappa \epsilon_{jj} H^2 \right]. \quad (1)$$

Коэффициенты α , β , γ , κ не зависят от ϵ_{ij} и $\vec{H}$, и в общем случае их следует считать тензорами; однако для МАЭ, основное состояние которого изотропно, мы ограничились в (2) скалярным приближением. Отметим, что в формуле (1) аналогом константы линейной магнитострикции твердого ферромагнетика является коэффициент α , он определяет вклад единственного слагаемого, имеющего первый порядок по тензору деформации.

Запишем выражение для начальной магнитной восприимчивости МАЭ по отношению к полю внутри образца:

$$\chi_{ik} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial^2}{\partial H_i \partial H_k} (F_{\text{mag}} + F_{\text{cross}}) = \chi_0 \delta_{ik} + \alpha \epsilon_{ik} + \beta (\epsilon_{ik})^2 \delta_{ik} + \gamma \epsilon_{ij} \epsilon_{jk} + 2\kappa \epsilon_{jj} \delta_{ik}. \quad (2)$$

Здесь χ_0 — восприимчивость МАЭ с $F_{\text{cross}} = 0$, то есть такого композита, распределение частиц в котором не изменяется ни при намагничивании, ни при деформировании. Третье и четвертое слагаемые в (2) квадратичны по ϵ_{ik} , поэтому при не слишком сильном деформировании ими можно пренебречь по сравнению с линейной поправкой.

Вынужденная деформация индуцирует в МАЭ поле механических напряжений

$$\sigma_{ik} = -\frac{\partial}{\partial \epsilon_{ik}} (F_{\text{el}} + F_{\text{cross}}) = \lambda \epsilon_{jj} + 2G \epsilon_{ik} + \frac{1}{2} \alpha \mu_0 \epsilon_{ik} H_i H_k + \beta \mu_0 H^2 \epsilon_{ik} + \frac{1}{2} \gamma \mu_0 (\epsilon_{ij} H_k + \epsilon_{kj} H_i) H_j + \kappa H^2 \delta_{ik}; \quad (3)$$

здесь коэффициент λ — величина пропорциональная объемному модулю материала, а через G обозначен модуль сдвига модельного МАЭ с $F_{\text{cross}} = 0$. Присутствие магнитного поля модифицирует механические свойства материала: в роли эффективного модуля выступает теперь тензор

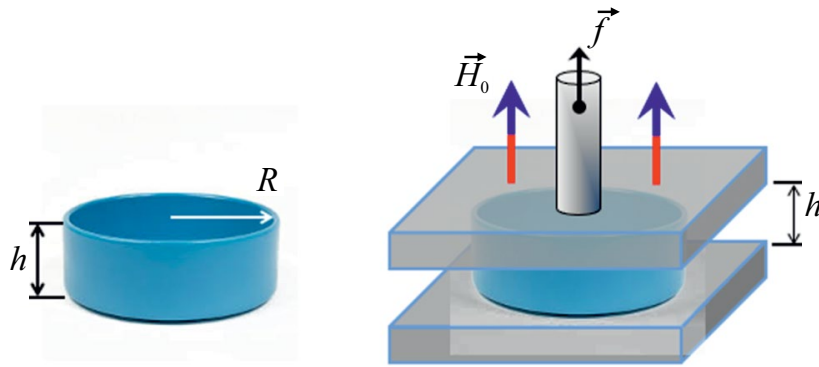


Рис. 1. Схема изометрического испытания образца МАЭ.

$$G_{iklm} = \frac{\partial}{\partial \epsilon_{lm}} \sigma_{ik} = - \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_{lm} \partial \epsilon_{ik}} (F_{el} + F_{cross}) =$$

$$= \frac{1}{2} (G + \beta \mu_0 H^2) [\delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl}] + \frac{1}{4} \mu_0 \times$$

$$\times [H_i (H_l \delta_{km} + H_m \delta_{kl}) + H_k (H_l \delta_{im} + H_m \delta_{il})]. \quad (4)$$

Как видно из разложений (3) и (4), намагничивание не только изменяет модуль МАЭ, но и придает материалу анизотропную упругость. При этом линейная магнитострикция (определяемая коэффициентом α), влияя на деформирование образца, не дает вклада в перенормировку модуля упругости.

СТАТИКА МАЭ С УЧЕТОМ ЛИНЕЙНОЙ МАГНИТОСТРИКЦИИ

В рамках феноменологии теоретическая оценка коэффициентов α , β , γ , невозможна; нереален и их точный мезоскопический расчет. Рациональным выходом из сложившейся ситуации представляется сбор экспериментальных данных о магнитомеханике МАЭ и построение приближенных моделей на этой основе. Важным шагом к решению такой задачи является выбор методики механических испытаний.

Рассмотрим способ, позволяющий найти коэффициент α из простых статических измерений. Как указано, этот материальный параметр определяет главную часть магнитомеханического взаимодействия в МАЭ при не слишком больших деформациях и полях. Между тем, имеющиеся в литературе теоретические оценки [16,18] противоречат друг другу как относительно величины, так и знака α .

Возможность находить коэффициент линейной магнитострикции из простого изометрического эксперимента прямо следует из соотношения (3). Действительно, при $\epsilon_{ik} = 0$ (деформация отсутству-

ет) вклады, пропорциональные G , β и γ обращаются в нуль. Поэтому в пренебрежении краевыми эффектами магнитострикционное давление на гра-

нице образца есть $p_{str} = \frac{1}{2} \alpha \mu_0 (\vec{n} \vec{H})^2$, где $\vec{n}$ — еди-

ничный вектор нормали к границе. Отсюда следует, что, получив решение изометрической краевой задачи для заданного образца (например, цилиндра), можно определить стрикционную константу изучаемого МАЭ, фитируя данные статических измерений давления.

Пусть цилиндрический образец МАЭ помещен, как показано на рис. 1, в зазор между двумя неподвижными обкладками реометра, работающего в статическом режиме, а однородное магнитное поле накладывается перпендикулярно торцу цилиндра. В этих условиях последний не имеет возможности изменять высоту, так что магнитострикция проявляется через создание давления, регистрируемого тензометром.

При интерпретации результатов тензометрии МАЭ следует учитывать, что из-за дальнего действия характера магнитных взаимодействий поле внутри образца отличается от поля, приложенного извне. Поэтому в поверхностном давлении всегда присутствует магнитоэлектростатический вклад, который в линейном приближении $\vec{M} = \chi_0 \vec{H}$ принимает

вид $p_{mag} = \frac{1}{2} \mu_0 \chi_0^2 (\vec{n} \vec{H})^2$. Вследствие конечности

радиуса образца внутреннее поле в нем неоднородно, и то же относится к распределению давления на поверхности. По этой причине силу f , приложенную к обкладке реометра, следует получать интегрированием магнитного давления по площади соприкосновения МАЭ с ней.

РЕШЕНИЕ ИЗОМЕТРИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Обозначим высоту и радиус цилиндра соответственно через h и R , см. рис. 1. В общем случае для

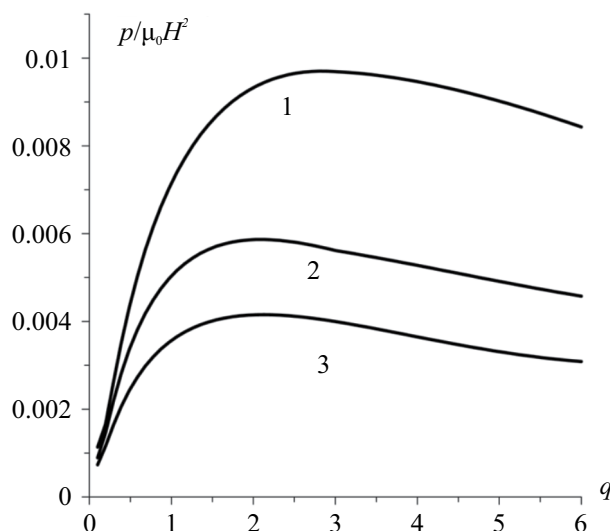


Рис. 2. Зависимость среднего давления на торце цилиндра от аспектного отношения для значений магнитной восприимчивости χ_0 : 3.8 (1), 5.0 (2), 7.5 (3); параметр магнитострикции $\alpha = 0$.

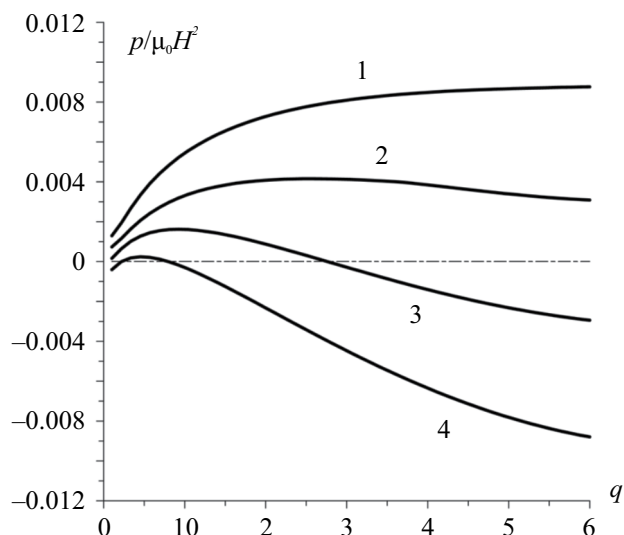


Рис. 3. Зависимость среднего давления на торце цилиндра от аспектного отношения для значений параметра магнитострикции α : -0.1 (1), 0 (2), 0.1 (3), 0.2 (4); магнитная восприимчивость $\chi_0 = 3.8$.

того, чтобы рассчитать реакцию цилиндра из МАЭ на внешнее поле, необходимо решить связанную систему уравнений магнитоупругости [19]. Однако в приближении малых деформаций ситуация упрощается. Сначала при нулевых деформациях решается задача магнитостатики: находится магнитное поле $\vec{H}(\vec{r})$ внутри цилиндрического образца МАЭ и в окружающем его пространстве. Из полученного решения определяются магнитное давление на границе образца и пондеромоторные силы, действующие внутри него. Найденные распределения магнитного поля и сил подставляются в уравнения теории упругости, после решения которых находится распределение напряжений внутри образца (которое зависит, в том числе, от α). Давление $p(\vec{r})$ на торце цилиндра рассчитывается как разность между магнитным давлением и упругим напряжением:

$$p = p_{\text{magn}} - \sigma_{ik} n_i n_k \big|_S. \quad (5)$$

Интегрирование $p(\vec{r})$ по поверхности S торца дает суммарную силу f , из которой находится среднее давление $\bar{p} = f/S$. Как видно из формул для p_{str} и p_{magn} , в используемом приближении все составляющие магнитного давления на границе квадратичны по полю.

Указанные магнитостатическая и упругая задачи решались численно методом конечных элементов при помощи библиотеки FEniCS. Чтобы избежать проблем, связанных с сингулярностями на ободе цилиндра, угол между плоскостью торца и образующей скруглялся с радиусом 2% от минимального из двух значений: радиуса и высоты. Граничные условия на торце цилиндра запрещали

осевые перемещения, но допускали их в касательном направлении (скольжение).

На рис. 2 представлена зависимость среднего давления от аспектного отношения ($q = h/2R$) цилиндра из МАЭ при различных значениях магнитной восприимчивости χ в отсутствие магнитострикции ($\alpha = 0$). В этих условиях единственной причиной эффекта является размагничивающее поле, связанное с ограниченностью размера образца. Как и должно быть в этом случае, цилиндр стремится вытянуться в направлении поля: все полученные значения $\bar{p}$ положительны. Каждая кривая рис. 2 проходит через максимум, положение которого с увеличением χ смещается в сторону увеличения аспектного отношения. Представленные результаты легко понять, если вспомнить, что в противоположном случае – когда пространственные ограничения отсутствуют, и образец МАЭ реагирует не созданием давления, а изменением размера – удлинение образца МАЭ является немонотонной функцией аспектного отношения. Деформация относительно невелика при $q \ll 1$ и $q \gg 1$ и имеет максимум при $q \sim 1$ – см. результаты работы [14], где в расчетах использовано типичное для рассматриваемых МАЭ значение $\chi = 3.8$.

Учет магнитострикционного эффекта существенно изменяет ситуацию. На рис. 3 показано, как ведут себя зависимости $\bar{p}(q)$ при различных значениях параметра α . Для магнитной восприимчивости принято $\chi = 3.8$, так что кривая 1 ($\alpha = 0$) на этом рисунке воспроизводит соответствующую кривую на рис. 2. Как видно, в МАЭ, обладающем магнитострикцией, при достаточно большом аспектном

отношении давление меняет знак: образец стремится не расширяться, а сжаться. Хотя для сплюснутых ($q < 1$) цилиндров инверсия давления требует достаточно больших α , в целом влияние параметра магнотстрикции на функцию $\bar{p}(q)$ хорошо заметно при любых значениях аспектного отношения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Необходимость учета магнотстрикционного эффекта была впервые отмечена в [16]. В этой работе расчет свободного деформирования сферы из МАЭ [14] был повторен с добавлением α , взятой из диэлектрического аналога [20] рассматриваемой задачи. Однако учет корреляционных поправок при расчете намагниченности в системе случайных распределенных магнитомягких частиц показал, что получаемое в этом приближении значение α должно быть практически нулевым [18].

Это противоречие между предсказаниями мезоскопических моделей подчеркивает важность экспериментальной проверки. Одним из простых способов прояснить ситуацию является предложенная схема. Проведение таких измерений было бы крайне желательно, тем более что в литературе можно найти очень мало исследований близких к рассматриваемой задаче по существу. Нам известны только две таких работы.

Так, в [21] рассматривался полный аналог решаемой нами задачи: зависимость давления, развиваемого цилиндрическим образцом МАЭ в изометрической ситуации, от аспектного отношения. Изучались МАЭ, наполненные частицами карбонильного железа микронного размера с объемной концентрацией $\sim 33\%$. При увеличении аспектного отношения q от 0.03 до 0.3 экспериментально обнаружен и теоретически обоснован рост $\bar{p}(q)$. С одной стороны, интервал параметра q в [16] соответствует начальным участкам кривых на рис. 2 и 3, где функция $\bar{p}(q)$ также возрастает при любых значениях параметров. Однако, с другой стороны, этот факт вряд ли можно считать достаточным подтверждением согласия результатов. Дело в том, что эксперимент и расчеты [21] выполнены только для случая сильных полей (~ 800 кА/м), когда намагниченность частиц близка к насыщению. Между тем, в настоящей работе рассмотрен другой предельный случай — слабое поле, где происходит линейный рост намагниченности. Иными словами, для корректного сопоставления необходим пока отсутствующий расчет для случая произвольного поля.

В работе [22] использована та же экспериментальная схема, что показана на рис. 1 и приведена в [21]. Однако в [22] предметом рассмотрения была зависимость нормального давления только от приложенного поля и концентрации магнитного наполнителя. Исследованная серия образцов МАЭ с магнитомягкими частицами имела

фиксированный размер: диаметр тестового цилиндра совпадал с его высотой ($h = 2R$, $q = 1$). Эксперименты подтвердили вполне ожидаемую квадратичность осевого давления $\bar{p}$ по приложенному полю. Хотя зависимость давления от аспектного отношения исследована не была, представленные данные все же позволяют получить ориентировочную оценку магнотстрикционного параметра МАЭ со случайным пространственным распределением частиц, изученного в [22]. Так, найденный там коэффициент параболы $\bar{p}(H)$, составил $\bar{p} / \mu_0 H^2 = 3.7 \cdot 10^{-3}$. Из формулы (5) следует, что среднее давление является линейной функцией α . Строя эту зависимость с учетом значения $\chi_0 = 3.27$, приведенного в [17], получаем $\alpha \approx -0.032$. Отметим, что это значение хорошо согласуется с оценкой $\alpha = -\frac{1}{2}\chi_0^2$ из [20], использованной в [16], согласно которой $\alpha \approx -0.027$.

Работа выполнена в рамках проекта АААА-А20-120020690030-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jolly M.R., Carlson J.D., Muñoz B.C. // Smart Mater. Struct. 1996. V. 5. P. 607.
2. Davies L.C. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 3348.
3. Carlson J.D., Jolly M.R. // Mechatronics. 2000. V. 10. P. 555.
4. Böse H., Gerlach N., Ehrlich J. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2021. V. 32. Art. No. 1550.
5. Yu K., Fang N.X., Huang G., Wang Q. // Adv. Mater. 2018. V. 30. Art. No. 1706348.
6. Lloyd P., Hoshier A.K., da Veiga T. et al. // IEEE Robot. Autom. Lett. 2020. V. 5. P. 3937.
7. Bastola A.K., Hossain M. // Mater. Des. 2021. V. 211. Art. No. 110172.
8. Fernandes M.M., Correia D.M., Ribeiro C. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 45265.
9. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. М.: Мир, 1987.
10. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: ГИФМЛ, 1956.
11. Stolbov O.V., Raikher Yu.L., Balasoiu M. // Soft Matter. 2011. V. 8. P. 8484.
12. Dorfmann A., Ogden R.W. // Europ. J. Mech. A. Solids. 2003. V. 22. P. 497.
13. Kankanala S.V., Triantafyllidis N. // J. Mech. Phys. Solids. 2004. V. 52. P. 2869.
14. Райхер Ю.Л., Столбов О.В. // Прикл. мех. и техн. физ. 2005. № 3. С. 153.
15. Райхер Ю.Л., Столбов О.В. // Вычисл. мех. сплош. сред. 2009. Т. 2. С. 85.
16. Morozov K., Shliomis M., Yamaguchi H. // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. Art. No. 040801(R).

17. *Oswald P.* Rheophysics. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
18. *Zubarev A.Yu., Borin D.Yu.* // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 377. P. 373.
19. *Raikher Yu.L., Stolbov O.V.* // J. Phys. Cond. Matt. 2008. V. 20. Art. No. 204126.
20. *Shkel Yu.M., Klingenberg D.J.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 7834.
21. *Romeis D., Kostrov S.A., Kramarenko E.Yu. et al.* // Soft Matter. 2020. V. 16. P. 9047.
22. *Borin D.Yu., Odenbach S., Stepanov G.V.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 85.

Striction-induced stresses in a magnetoactive elastomer

O. V. Stolbov¹, Yu. L. Raikher^{1, *}

¹*Institute of Continuous Media Mechanics, Perm Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, Perm, 614018 Russia*

**e-mail: raikher@icmm.ru*

The possibility to determine the magnetostriction coefficient α of a magnetoactive elastomer is theoretically demonstrated by way of simple isometric experiment, when the force is measured that emerges in result of application of a field in the direction along which the dimension of the sample is fixed. It is shown that the value of α may be found from analyzing the dependence of the force (or surface pression) on the aspect ratio of the sample.

УДК 538.955:538.958

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Ni@Au НАНОТРУБОК ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ПРОТИВОРАКОВОЙ ТЕРАПИИ

© 2024 г. А. А. Аникин^{1, *}, Е. Е. Шумская², С. А. Бедин³, И. М. Долуденко³,
Д. Р. Хайретдинова⁴, В. К. Беляев¹, В. В. Родионова¹, Л. В. Панина^{1, 4}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

²Государственное научное учреждение “Институт химии новых материалов”, Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь

³Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: anikinanton93@gmail.com

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Исследованы магнитные свойства и спектральные зависимости оптической плотности никелевых нанотрубок с золотым покрытием, полученных методом шаблонного синтеза. Изменение относительной интенсивности прошедшего через раствор нанотрубок оптического пучка в магнитном поле, перпендикулярном и параллельном ходу распространения луча, показывает возможность ориентирования нанотрубок вдоль силовых линий магнитного поля. Полученные результаты дают оценку применимости синтезированных нанотрубок для комбинированной фототермической и магнитомеханической противораковой терапии.

DOI: 10.31857/S0367676524040231, EDN: QGHNHD

ВВЕДЕНИЕ

Побочные эффекты, присущие многим терапевтическим методам лечения раковых заболеваний, обусловили переориентацию усилий исследователей на разработку локальных подходов. В частности, магнитные наночастицы уже несколько десятилетий изучаются в контексте гипертермической терапии или магнитно-контролируемой доставки и высвобождения противоопухолевых препаратов на целевом участке опухоли [1–3]. В последнее время разрабатываются методики механического воздействия магнитных наночастиц на раковые клетки, активируемого с помощью переменных магнитных полей с частотой до нескольких десятков Гц [4–5]. Такие воздействия происходят в области, ограниченной размерами частиц, то есть являются локальными. После успешной демонстрации эффективности метода исследования сосредоточились на поиске наиболее подходящих магнитных материалов с более высоким механическим моментом, индуцированным магнитным полем. Наиболее эффективными были частицы из 3-d металлов с высокой

анизотропией формы, такие как диски, стержни и провода [6–9].

Поскольку форма частиц имеет ключевое значение, продолжается поиск частиц с оптимальной геометрией и размерами, а также возможностью масштабирования технологии их получения. Перспективными являются ферромагнитные нанопровода и нанотрубки (НТ), получаемые методом электроосаждения в поры ионно-трековых мембран [10–12]. Размеры пор (20–500 нм) и их плотность определяются режимами облучения мембран и последующего процесса травления, что позволяет контролировать размеры таких частиц.

Для повышения биосовместимости, а также для уменьшения эффекта агломерации, магнитные наночастицы часто покрываются слоем биоинертного материала, к примеру золота. Ферромагнитные НТ с золотым покрытием, как правило, обладают большей оптической плотностью, чем аналогичные структуры без покрытия, что приводит к большей степени фототермического нагрева подобных нанообъектов и позволяет совместить два типа

противораковой терапии при использовании одного типа частиц.

В данной работе исследованы магнитные и оптические свойства никелевых нанотрубок (Ni-НТ) с золотым покрытием (Ni-НТ@Au), которые имеют потенциал применения для магнитомеханического воздействия, обладая при этом повышенной фототермической активностью.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез Ni и Ni@Au нанотрубок

Ni-НТ были синтезированы методом шаблонного синтеза [10–13] с использованием ионно-трековых мембран (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 12 мкм и номинальным диаметром пор ~ 500 нм с плотностью порядка 10^7 см $^{-2}$.

Электрохимическое осаждение внутри пор ПЭТФ ТМ проведено в потенциостатическом режиме при напряжении 1500 мВ. Осаждение проводили из электролита следующего состава: NiSO $_4 \cdot 7H_2O$ (300 г/л), NiCl $_2 \cdot 6H_2O$ (45 г/л), H $_3BO_3$ (38 г/л) при температуре 60°C в течении 100 с. На завершающем этапе полимерную ТМ растворяли в 6N растворе NaOH при температуре 80°C в течение 3 ч. Контроль качества синтеза нанотрубок, анализ морфологии и состава выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JOEL JCM-6000 Plus со встроенной системой элементного анализа JED-2300 (ЭДА).

Покрывание золотом осуществляли в водном растворе AuCl $_3$. Для этого порошок никелевых нанотрубок с массой не более 20 мг помещали в 5 мл 1% раствора HF, далее добавляли 5 мл 0.01 М водного раствора AuCl $_3$. Изготовленные трубки извлекали при помощи магнитного поля, а остатки реагентов вымывали при помощи деионизированной дистиллированной воды.

Исследование магнитных свойств

Для измерения магнитных свойств изготавливали образцы в виде порошков. Для этого взвесь НТ помещали в дистиллированную воду, далее сушили до полного испарения воды. Полученный порошок НТ помещали в измерительную кювету. Измерения проводили с помощью вибрационного магнетометра ВМ-07 с разрешением 10^{-3} эме и максимальным изменением поля до 8 кЭ. Измерения проводили несколько раз с последующим усреднением.

Для оценки применимости НТ для магнитомеханического воздействия исследовали изменение их ориентации во внешнем магнитном поле. Для этого измеряли интенсивность света, прошедшего через образец со взвесью Ni-НТ в воде при приложении внешнего магнитного поля, направленного вдоль оптического пучка или перпендикулярно ему.

Исследование оптических свойств

Спектральные зависимости оптической плотности (D) измеряли на установке, состоящей из галогенной лампы в качестве источника света, оптомеханического модулятора (OCV-6300F, Avesta), монохроматора (MS3504i, SOL Instruments) с лавинным фотодиодом (APD130A(M), Thorlabs), подключенным к синхронному усилителю (SR830, Stanford Research) в качестве системы детектирования. Сечение светового пучка было круглой формы с диаметром равным ~ 1 мм. Измерения проводили в диапазоне длин волн λ от 510 до 1000 нм с шагом 2 нм; каждая точка является результатом усреднения 20 измерений. Согласно закону Бера-Ламберта, оптическую плотность суспензий наночастиц можно определить, взяв логарифм отношения интенсивностей луча, прошедшего через пробу, содержащей раствор наночастиц, $I(\lambda)$, и пробу, содержащей только растворитель, $I_0(\lambda)$:

$$D(\lambda) = -\log_{10} \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (1)$$

Водные суспензии магнитных НТ подобных размеров нестабильны и склонны к быстрой седиментации, а также к агломерации за счет остаточной намагниченности. Для получения стабильных и равномерных растворов НТ в концентрации 100 мкг/мл были разведены в водном растворе с добавлением додецилсульфата натрия (SDS), взятом в массовой концентрации 5%. Также во время экспериментов содержимое кювет с нанотрубками перемешивали на магнитной мешалке с помощью железного изначально демагнетизированного якоря, покрытого слоем полимера для предотвращения прилипания частиц к якорю во время работы мешалки. Кювету с раствором размещали над магнитной мешалкой на высоте, при которой поле магнитов мешалки было мало, но достаточно для вращения якоря. В ходе эксперимента осаждения НТ на дно или на поверхность якоря не наблюдалось. Однородность концентрации в кювете подтверждается измерениями оптической плотности в разных точках кюветы. Стабильность раствора подтверждается результатами измерения оптической плотности от времени. Перед проведением экспериментов была выполнена дополнительная демагнетизация образцов путем помещения их в переменное магнитное поле частотой 50 Гц с плавным снижением напряженности от 1.5 кЭ до нуля, создаваемого электромагнитом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики нанотрубок

На рис. 1а представлено оптическое изображение Ni-НТ трубок. СЭМ изображение трубок,

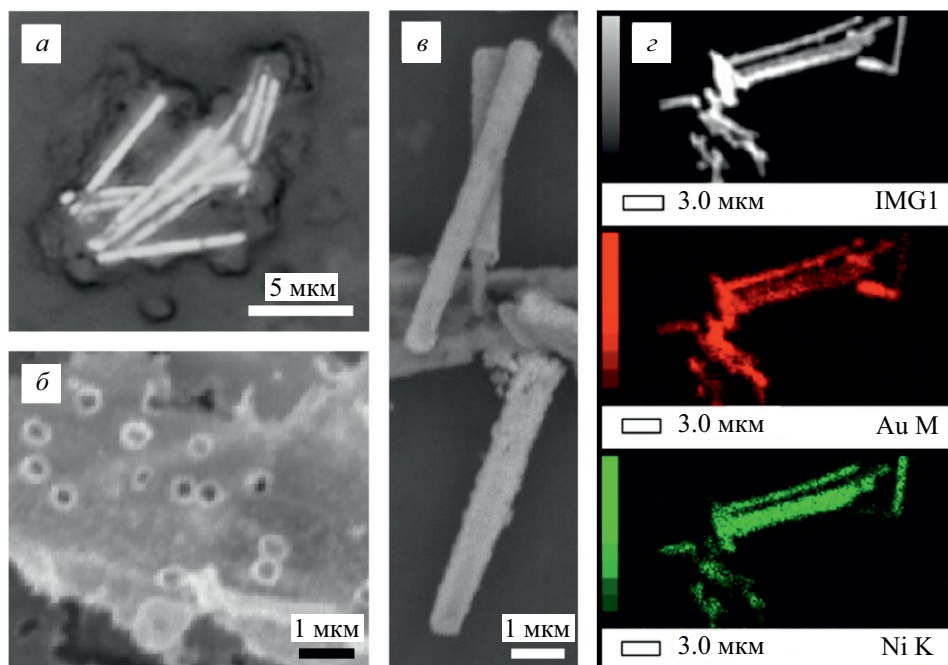


Рис. 1. Результаты синтеза НТ: (а) оптическая микрофотография Ni-НТ, (б) СЭМ изображение Ni-НТ, находящихся в порах ТМ, где каждый круг является торцом НТ; (в) СЭМ изображение Ni-НТ@Au, (г) ЭДА анализ Ni-НТ@Au для спектров никеля и золота, сделанный на той же области.

находящихся в порах ТМ, позволяет определить их внешний и внутренний диаметры (рис. 1б). Никелевые нанотрубки имеют внешний диаметр $\sim 520 \pm 20$ нм, совпадающий с диаметром пор ТМ. Внутренний диаметр, согласно измерениям, составил величину порядка $\sim 320 \pm 10$ нм. Длина нанотрубок составляет 7.5 ± 1.0 мкм.

Результат покрытия НТ золотом показан в виде СЭМ изображения Ni-НТ@Au (рис. 1в). Порошок Ni-НТ@Au состоит из отдельно стоящих структур, которые со временем могут образовывать агломераты. По оценке, внешний диаметр Ni-НТ@Au составил $\sim 640 \pm 20$ нм, что соответствует толщине слоя золота порядка 60 нм. Толщина золотого покрытия позволяет утверждать, что был сформирован сплошной слой золота с хорошо заметными выростами золота на поверхности, который исключает деградацию никелевых НТ, а также может способствовать увеличению их биологической совместимости [14], что делает их более пригодными для биологических применений. Следует отметить, что покрытие золотом в значительной степени предотвращало агломерацию НТ. На рис. 1г представлены результаты ЭДА картирования по элементам, соотношение золота и никеля в нанотрубках составляет 58:42%.

Магнитные свойства

В предыдущих работах нами было показано, что никелевым нанотрубкам, которые находятся в ТМ

и имеют строгую ориентацию, свойственна ярко выраженная магнитная анизотропия, а ось легкого намагничивания совпадает с осью нанотрубок [15].

На рис. 2 представлена петля гистерезиса порошковых образцов Ni-НТ@Au. Отношение остаточной намагниченности к насыщению составляет 0.5, что соответствует ансамблю частиц с хаотическим расположением осей легкого намагничивания. В случае нанотрубок с произвольной пространственной ориентацией можно предположить, что ось легкого намагничивания направлена вдоль трубок. Коэрцитивная сила H_c составила величину порядка 250 Э, а магнитное насыщение достигается при 2.5 кЭ, что близко к значению величины размагничивающего поля однородно намагниченного цилиндра $H_d = 2\pi M_s$ (для Ni намагниченность насыщения $4\pi M_s = 4\pi \cdot 4.9 \cdot 10^2$ Г).

Далее было изучено влияние магнитного поля на ориентацию НТ в растворе. Если ось легкого намагничивания направлена вдоль оси НТ, то небольшое магнитное поле $H \ll H_c$ приведет не к изменению направления намагниченности внутри НТ, а к их развороту вдоль силовых линий приложенного магнитного поля под действием момента сил. Именно это и наблюдали в эксперименте. Изменение угла β между осью НТ и магнитным полем H описывается уравнением:

$$FV\eta \frac{d\beta}{dt} = \mu_0 m_p H \sin \beta. \quad (2)$$

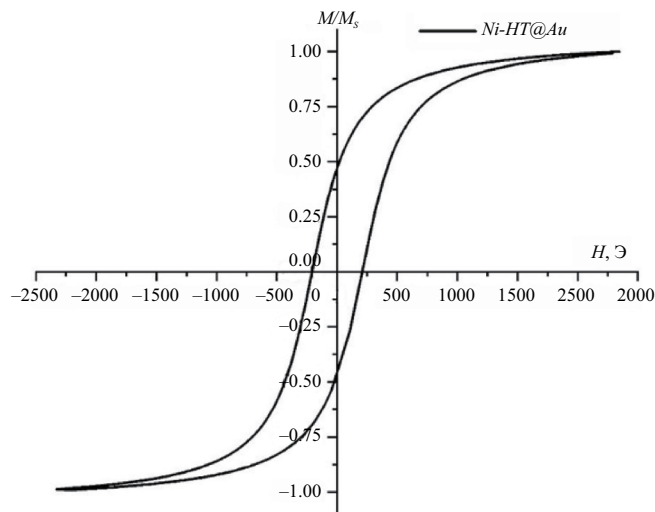


Рис. 2. Петля гистерезиса порошковых образцов Ni-HT@Au.

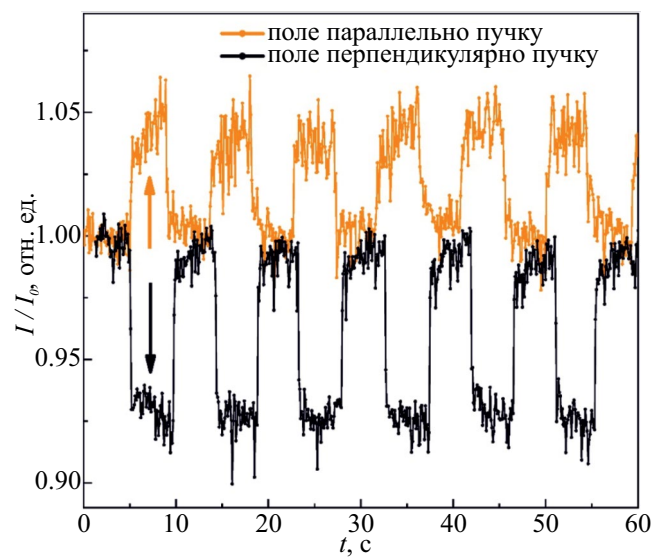


Рис. 3. Изменение относительной интенсивности прошедшего через раствор Ni-HT оптического пучка при включении/выключении постоянного магнитного поля напряженностью 80 Э, направленного параллельно (верхняя, оранжевая кривая) или перпендикулярно (нижняя, черная кривая) пучку. Интенсивность нормализована по уровню сигнала в отсутствии магнитного поля, I_0 .

В уравнении (2) m_p — магнитный момент НТ, μ_0 — магнитная проницаемость вакуума, η — динамическая вязкость жидкости, V — объем НТ, F — коэффициент формы. Для $m_p = 0.3 M_s V_m$, V_m — объем Ni, $H = 80$ А/м, $\eta = 10^{-3}$ Па·с (вязкость воды) характерная частота, ниже которой НТ следует за полем без отставания, порядка 10 Гц. При этом

максимальная сила воздействия $f = 2m_p H/l$ (где l — длина НТ) для используемых параметров составляет порядка 2 пН. При увеличении внешнего поля до 100 Э значение силы воздействия будет соответствовать возможности разрыва клеточной мембраны [6]. После выключения поля хаотическое распределение НТ восстанавливается и механическое воздействие некоторых частиц будет недостаточным, так как угол между НТ и полем является произвольным от 0 до 90°.

Следует отметить, что исследуемые НТ имеют относительно большие размеры для биологических применений. Однако в данной работе мы демонстрируем сам метод магнитомеханического воздействия частиц на клетки. Способ получения нанотрубок позволяет уменьшить размер частиц. Например, диаметр может быть уменьшен до 100 нм за счет изменения диаметра пор, а длина — до нескольких мкм за счет регулирования времени роста. Поскольку микромагнитные свойства объекта, изготовленного из определенного магнито-мягкого материала, в значительной степени определяются аспектными соотношениями (в случае НТ — соотношениями толщины, диаметра и длины), то уменьшенная биофункционализированная система НТ будет иметь схожие магнитные и магнитомеханические свойства.

На рис. 3 показано изменение интенсивности прошедшего света через раствор Ni-HT (5% водный раствор SDS) при включении и выключении постоянного однородного магнитного поля с различными ориентациями по отношению к волновому вектору распространения света. Поскольку при ориентации НТ по отношению к распространению света меняется сечение экстинкции, происходит изменение интенсивности прошедшего света. При ориентации поля параллельно ходу светового луча, происходит увеличение интенсивности (рис. 3, верхняя, оранжевая кривая), что говорит об уменьшении оптической плотности раствора. Это свидетельствует о появлении выделенной оси ориентации НТ и уменьшении сечения рассеяния, что соответствует частичному развороту НТ вдоль светового луча. Наоборот, если поле направлено перпендикулярно световому лучу (рис. 3, нижняя, черная кривая), то происходит уменьшение интенсивности, что соответствует частичному развороту НТ поперек хода светового излучения и увеличению сечения поглощения. Разворот НТ также свидетельствует о преимущественном направлении оси легкого намагничивания вдоль трубок.

Оптические свойства

На рис. 4 представлены экспериментальные спектральные зависимости оптической плотности D растворов Ni-HT и Ni-HT@Au в концентрациях 100 мкг/мл, рассчитанные с помощью

соотношения (1). Вставка на рис. 4 показывает стабильность исследуемого раствора Ni-НТ, которая демонстрируется отсутствием изменений оптической плотности, превышающих уровень шума, от времени. Раствор Ni-НТ в среднем показывает уменьшение оптической плотности с увеличением длины волны, что характерно для многих магнитных наночастиц (например, для ферритов из оксидов железа [16]).

Добавление золотого слоя приводит к увеличению оптической плотности раствора Ni-НТ@Au на всех длинах волн примерно в 2 раза. При этом появляется широкий пик с центром, расположенным на длине волны ~ 750 нм. Значительная ширина пика может свидетельствовать о наличии вариации толщин золотых слоев отдельных НТ, а также об агрегации НТ, что выражается в появлении серии резонансов на разных длинах волн, чей совокупный вклад приводит к уширению пика. Для фототермических приложений как правило используется длина волны вблизи 800 нм, соответствующая первому биологическому окну прозрачности [17]. Значительное увеличение оптической плотности Ni-НТ@Au по сравнению с непокрытыми Ni-НТ и наличие резонансного максимума вблизи длины волны, используемой при фототермии, свидетельствует в пользу увеличения эффективности использования таких наночастиц в фототермической терапии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были синтезированы никелевые нанотрубки с внешним диаметром порядка 500 нм, толщиной стенок 100 нм и длиной 7.5 мкм. Часть из них была покрыта золотом с толщиной в среднем около 60 нм с некоторым разбросом по толщинам. Магнитные свойства НТ характеризуются низкой коэрцитивной силой (порядка 250 Э), но обладают выраженной магнитной анизотропией, что позволяет разворачивать их в направлении магнитного поля. Это было подтверждено оптическими исследованиями. Показано, что полученные структуры могут быть использованы для механического воздействия. Слой золота на их поверхности значительно изменяет оптические свойства, в том числе оптическую плотность растворов, что делает их потенциальными кандидатами для комбинированной магнитомеханической и фототермической терапии. Для возможности использования в биомедицинских приложениях необходимо будет дополнительно исследовать цитотоксичность полученных частиц. Также необходимо провести исследование устойчивости золотого покрытия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-20158).

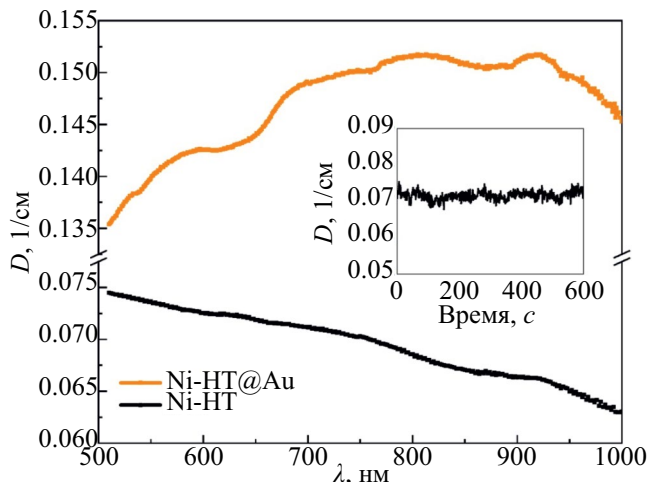


Рис. 4. Спектр оптической плотности Ni-НТ (черная кривая) и Ni-НТ@Au (оранжевая кривая) в 5% водном растворе SDS. Концентрация НТ составляла 100 мкг/мл. На вставке представлен график изменения оптической плотности раствора Ni-НТ от времени, измеренной на длине волны света 700 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J.P. // J. Phys. D. 2003. V. 36. No. 13. P. R167.
2. Dutz S., Hergt R. // Nanotechnology. 2014. V. 25. No. 45. P. 452001.
3. Oliveira H., Perez-Andres E., Thevenot J. // J. Control. Release. 2013. V. 169. P. 165.
4. Janssen X.J.A., Schellekens A.J., Van Ommering K. et al. // Biosens. Bioelectron. 2009. V. 24. No. 7. P. 1937.
5. Maniotis N., Makridis A., Myrovali E. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 6.
6. Novosad V., Rozhkova E.A. // Biomed. Engin. Trends Mater. Sci. 2011. P. 425.
7. Shen Y., Wu C., Uyeda T.Q.P. et al. // Theranostics. 2017. V. 7. No. 6. P. 1735.
8. Fung A.O., Kapadia V., Pierstorff E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. No. 39. P. 15085.
9. Martínez-Banderas A.I., Aires A., Teran F.J. et al. // Sci. Reports. 2016. V. 6. No. 1. P. 35786.
10. Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Каневский В.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 8. С. 10; Zagorskiy D.L., Doludenko I.M., Kanevsky V.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 8. P. 1090.
11. Shumskaya A., Bundyukova V., Kozlovskiy A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 497. P. 165913.
12. Zagorskiy D., Doludenko I., Zhigalina O. et al. // Membranes. 2022. V. 12. No. 2. P. 195.
13. Kozlovskiy A.L., Korolkov I.V., Kalkabay G. et al. // J. Nanomaterials. 2017. V. 2017. P. 1.

14. *Shumskaya A., Korolkov I., Rogachev A. et al. // Colloids Surf. A. 2021. V. 626. P. 127077.*
15. *Kaniukov E.Yu., Shumskaya E.E., Kutuzau M.D. et al. // Devices Meth. Measurements. 2017. V. 8. No. 3. P. 214.*
16. *Espinosa A., Kolosnjaj-Tabi J., Abou-Hassan A. et al. // Adv. Funct. Materials. 2018. V. 28. Art. No. 1803660.*
17. *Hemmer E., Benayas A., Légaré F., Vetrone F. // Nanoscale Horiz. 2016. V. 1. No. 3. P. 168.*

Study of magnetic and optical properties of Ni@Au nanotubes for local anti-cancer therapy

**A. A. Anikin^{1, *}, E. E. Shumskaya², S. A. Bedin³, I. M. Doludenko³, D. R. Khairtdinova⁴,
V. K. Belyaev¹, V. V. Rodionova¹, L. V. Panina^{1, 4}**

¹*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia*

²*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220141 Belarus*

³*Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences",
Moscow, 119333 Russia*

⁴*National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia*

**e-mail: anikinanton93@gmail.com*

The magnetic and optical properties of gold-coated nickel nanotubes obtained by template synthesis have been studied. A change in the relative intensity of an optical beam passing through a solution of nanotubes in a magnetic field perpendicular and parallel to the beam propagation shows the possibility of orienting nanotubes along the magnetic field. The results provide an assessment of the applicability of such nanotubes in combined photothermal and magnetomechanical anticancer therapy.

УДК 537.632.3:535-92

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРА ЗАПОЛНЕНИЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ ОТРАЖЕНИЯ И ЭКВАТОРИАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ КЕРРА ДВУМЕРНЫХ МАГНИТОПЛАЗМОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРМАЛЛОЯ

© 2024 г. Д. В. Мурзин¹*, В. К. Беляев¹, К. А. Гриценко¹, В. В. Родионова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

*E-mail: dvmurzin@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Изучен коэффициент отражения и экваториальный эффект Керра для серии двумерных магнитоплазмонных кристаллов на основе серебра, пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ и нитрида кремния Si_3N_4 . Показано, что фактор заполнения образцов нелинейно влияет на их оптические и магнитооптические свойства. Максимальная величина эффекта Керра составляет 0.88% при факторе заполнения равном 0.77.

DOI: 10.31857/S0367676524040241, EDN: QGGHAT

ВВЕДЕНИЕ

Для правильной работы различных электрических и механических систем в автомобильной, коммуникационной, биомедицинской, промышленной и других сферах необходимо контролировать напряженность и распределение магнитного поля, генерируемого отдельными элементами системы [1]. В то время как большинство существующих методов основано на регистрации электрического сигнала, генерируемого чувствительным элементом вследствие приложения магнитного поля, оптические датчики способны обнаруживать магнитное поле за счет изменения состояния света, взаимодействующего с чувствительным элементом. Наиболее перспективные оптические методы регистрации магнитного поля, такие как магнитометры с оптической накачкой и устройства на базе азотных вакансий в алмазах, основаны на квантовых эффектах [2, 3]. Однако оба метода требуют больших затрат на настройку и изготовление чувствительных элементов. Более дешевыми оптическими датчиками магнитного поля, подходящими для применения в сферах с менее строгими требованиями к чувствительности и стабильности чувствительных элементов, являются магнитооптические датчики. Чувствительные элементы магнитооптических датчиков могут быть изготовлены из широкого спектра ферромагнитных металлов, магнитных диэлектриков, полупроводников и редкоземельных материалов [4]. Для усиления магнитооптических эффектов чувствительные элементы

могут быть изготовлены из наноструктурированных материалов, поддерживающих возбуждение различных электромагнитных мод [5]. Возбуждение таких мод проявляется в виде резонансов в спектрах пропускания или поглощения света и приводит к усилению магнитооптических эффектов в узком спектральном диапазоне. Магнитооптические чувствительные элементы могут быть изготовлены из фотонных кристаллов, в состав которых также входят магнитные материалы, — магнитофотонных кристаллов [6]. Чувствительность и рабочий спектральный диапазон магнитофотонных кристаллов зависят от состава и числа слоев структуры, однако их недостатком является возможность работы только в геометрии пропускания света, а также сложность изготовления высококачественных двумерных и трехмерных фотонных кристаллов. Другой способ усиления магнитооптических эффектов заключается в использовании магнитоплазмонных кристаллов в виде дифракционных решеток, изготовленных из комбинированных магнитных и плазмонных материалов [7, 8]. Измерения магнитного поля с помощью магнитоплазмонных кристаллов основаны на детектировании магнитооптических эффектов, резонансно усиленных за счет возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов — диффузных продольных электромагнитных волн, распространяющихся на границе раздела металл/диэлектрик [9]. Изменение состава и морфологии магнитоплазмонных кристаллов используется для настройки чувствительности, диапазона измерения и рабочего спектрального

диапазона чувствительных элементов. Например, магнитоплазменные кристаллы, изготовленные из слоев железо–иттриевого граната и золота, могут быть использованы в качестве чувствительных элементов, работа которых основана на меридиональном магнитофотонном интенсивностном эффекте [10]. Такие элементы позволяют измерять компоненты напряженности внешнего магнитного поля, лежащие в плоскости чувствительного элемента. В качестве альтернативы датчики магнитного поля могут работать на основе экваториального эффекта Керра (δ), усиленного за счет возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов в одномерных магнитоплазменных кристаллах [11]. Чувствительность и диапазон измерения такого метода зависят от динамики перемагничивания и оптических свойств магнитоплазменных кристаллов, которые определяются их составом и морфологией [12].

В то время как продемонстрированные чувствительные элементы на основе одномерных магнитоплазменных кристаллов позволяют определить только одну компоненту магнитного поля в плоскости чувствительного элемента, переход к магнитоплазменным кристаллам на основе двумерных дифракционных решеток позволит детектировать две компоненты магнитного поля в плоскости образца за счет возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов вдоль двух перпендикулярных направлений. Данная работа посвящена изготовлению и изучению оптических и магнитооптических свойств серии двумерных магнитоплазменных кристаллов на основе тонких пленок серебра, поликристаллического пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ и нитрида кремния Si_3N_4 . Магнитоплазменные кристаллы были изготовлены методом электронно-лучевой литографии с разной дозой электронного пучка, что позволило получить образцы с фиксированным периодом и высотой профиля. В работе показано как доза пучка влияет на коэффициент отражения (R) и δ образцов, определяющие возможность использования двумерных магнитоплазменных кристаллов в качестве сенсорных элементов датчиков магнитного поля.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Магнитоплазменные кристаллы были изготовлены в несколько этапов. Сначала стеклоуглеродная пластина Sigradur G размером $0.8 \times 1 \times 0.15 \text{ см}^3$ (HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH, Германия) была покрыта слоем электронрезиста из смеси полиметилметакрилата марки РММА 950 А 4 фирмы Microchem и анизола в пропорции 1:2. Электронрезист наносили на предварительно химически очищенную подложку, которую затем центрифугировали при 5000 об/мин в течение 50 с. Подложку предварительно очищали в УЗ ванне с толуолом в течение 15 мин, затем в УЗ ванне с ацетоном

в течение 15 мин и на финальном этапе — со спиртом на 10 мин, после чего продували подложку потоком азота. После центрифугирования подложку со слоем электронрезиста запекали при температуре 180° в течение 30 с. Толщина слоя электронрезиста на поверхности подложки составила 90 нм. Затем с помощью программного обеспечения TESCAN DrawBeam Advanced был подготовлен шаблон для литографии, состоящий из девяти областей с двумерными дифракционными решетками с квадратным профилем размером $500 \times 500 \text{ мкм}^2$. Период дифракционных решеток в каждой области составил 610 нм. Шаблон для литографии на поверхности подложки формировали с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 путем экспонирования электронным пучком с током 14 нА и дозами в диапазоне от 200 до 600 мКл/см^2 с шагом 50 мКл/см^2 . После выполнения литографии образцы проявляли в растворе 4-метил-2-пентанона и изопропилового спирта в соотношении частей 1:3 в течение 60 с. В том же технологическом процессе была подготовлена подложка для контрольного образца. На следующем этапе подготовленные подложки покрывали слоем серебра толщиной 100 нм, слоем поликристаллического пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ толщиной 70 нм и нитридом кремния Si_3N_4 толщиной 15 нм с помощью установки магнетронного распыления ORION компании AJA International. Базовое давление камеры магнетрона составляло $2.4 \cdot 10^{-8}$ Торр. Во время напыления давление в камере поддерживали на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ Торр при потоке аргона $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ и мощности DC источника, равной 75 Вт. Во время напыления держатель подложки вращался со скоростью 50 об/мин. В том же цикле напыления был подготовлен контрольный образец на основе гладкой стеклоуглеродной подложки.

Поверхность изготовленных магнитоплазменных кристаллов была изучена при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 в режиме регистрации вторичных электронов с ускоряющим напряжением 30 кВ. Полученные изображения были использованы для расчета фактора заполнения K магнитоплазменных кристаллов по формуле:

$$K = \frac{S}{d^2}, \quad (1)$$

где S — площадь отдельно взятой колонны двумерной решетки, а d — период решетки. Расчет проводили путем усреднения по 10 значениям, полученным для разных колонок на поверхности магнитоплазменных кристаллов.

Спектральные зависимости R и δ измеряли в p -поляризованном свете в спектральном диапазоне 550–800 нм при угле падения света, равном 65° . Это значение было выбрано для соблюдения

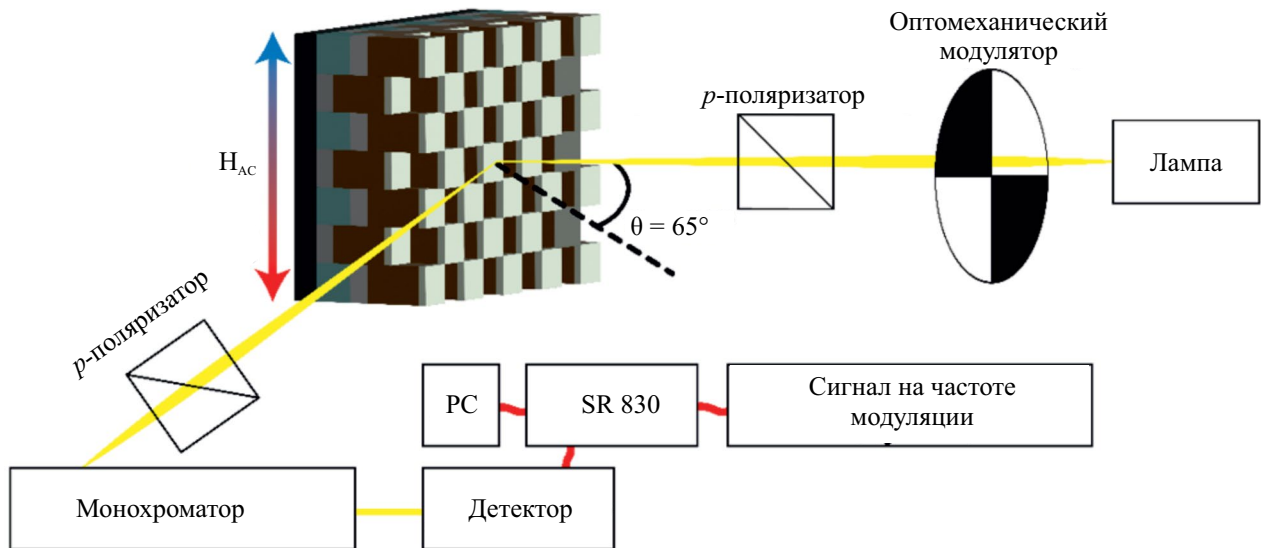


Рис. 1. Схематическое изображение установки, использованной для получения спектральных зависимостей R и δ . H_{AC} — модулирующее магнитное поле.

условий возбуждения поверхностных плазмон–поляритонов, связанных с перераспределением энергии — 2 порядка дифракции. Данные условия выражаются уравнением:

$$\left| \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon}{\epsilon_m + 1}} \right|^2 = (k_0 \sin \theta \cos \varphi + m G_x)^2 + (k_0 \sin \theta \sin \varphi + n G_y)^2, \quad (2)$$

где λ — длина волны, ϵ_m и ϵ — диэлектрические проницаемости металлического и диэлектрического слоев, k_0 — волновой вектор падающего света, θ — угол падения света, φ — азимутальный угол, m и n — целые числа, обозначающие порядки дифракции и соответствующие моды поверхностных—плазмон–поляритонов, $G_x = 2\pi/d_x$ и $G_y = 2\pi/d_y$ — векторы дифракционной решетки. Измерительная установка состояла из галогенной лампы, двух пленочных поляризаторов LPNIRE100-B фирмы Thorlabs, пары электромагнитов, оптомеханического модулятора OCV-6300 фирмы Avesta, монохроматора MS-6400i фирмы Sol Instruments, лавинного фотодиода APD130A2/M фирмы Thorlabs и синхронного усилителя SR830 фирмы Stanford Research Systems. При измерении спектральной зависимости R оптическое излучение модулировали с использованием оптомеханической модуляции на частоте 244 Гц. Схематическое изображение установки показано на рис. 1. Спектральная зависимость δ была рассчитана в насыщающем переменном магнитном поле с частотой 68 Гц по формуле:

$$\delta = \frac{R_{+H} - R_{-H}}{R} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где R_{+H} и R_{-H} — коэффициенты отражения в зависимости от направления внешнего магнитного поля. Величина модуляции эффекта $\Delta\delta$ была рассчитана как разница между значениями δ в узком спектральном диапазоне, соответствующем резонансному усилению δ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 продемонстрированы изображения поверхности магнитоплазменных кристаллов, изготовленных при разных дозах электронного пучка. Согласно полученным изображениям, период магнитоплазменных кристаллов в вертикальном и горизонтальном направлениях соответствует заявленному и составляет 610 ± 6 нм. Увеличение дозы электронного пучка приводит к уменьшению K с 0.93 при дозе пучка 200 мкКл/см² до 0.54 при дозе пучка 600 мкКл/см². Экспериментальная зависимость K от дозы электронного пучка имеет нелинейный характер и может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией со значением суммы квадратов остатков регрессии равным 0.00128 и величиной коэффициента детерминации, равным единице. Гауссово распределение энергии электронного пучка также обусловило увеличение скругления вершин отдельных колонн при увеличении дозы электронного пучка.

Согласно работе [13] в двумерных магнитоплазменных кристаллах за счет эффектов дифракции p -поляризованный свет может быть использован для возбуждения коллинеарных и неколлинеарных плазмон–поляритонов, которые проявляются в виде локальных минимумов интенсивности отраженного света в спектральных зависимостях R .

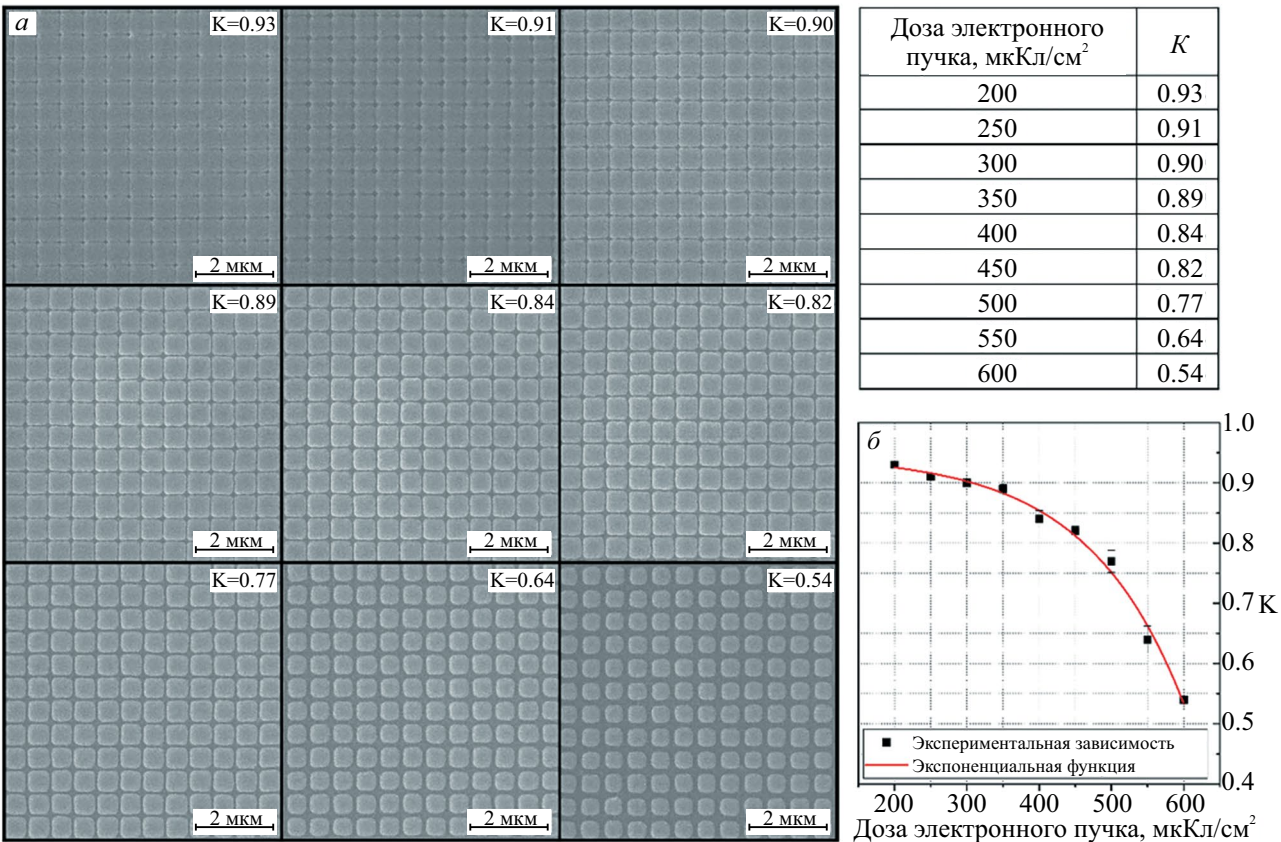


Рис. 2. Изображения поверхности магнитоплазменных кристаллов с различным фактором заполнения K (а). В таблице приведены значения K и соответствующие дозы электронного пучка. Панель (б) демонстрирует экспериментальную зависимость K от дозы электронного пучка (черные точки), а также аппроксимацию полученных данных экспоненциальной функцией (красная сплошная линия).

Данные минимумы называются аномалиями Релея–Вуда, а их положение соответствует условиям фазового синхронизма, рассчитанным по формуле (2). В спектральных зависимостях R полученных для магнитоплазменных кристаллов и показанных на рис. 3а–з спектральное положение аномалий Релея–Вуда соответствует $\lambda \approx 605$ нм и не претерпевает значительных изменений для разных образцов ввиду сохранения периода при уменьшении K . В отличие от образцов магнитоплазменных кристаллов, в спектральной зависимости R для контрольного образца, показанной на рис. 3и, аномалия Релея–Вуда отсутствует. Кроме ярко выраженных аномалий Релея–Вуда для образцов магнитоплазменных кристаллов с K в диапазоне 0.91–0.82 вблизи $\lambda \approx 820$ нм наблюдается минимум R . Согласно расчетам условий фазового синхронизма по формуле (2), результаты которого показаны на рис. 3л, длины волн возбуждения коллинеарных и неколлинеарных плазмон-поляритонов при угле падения света 65° составляют 599 и 637 нм, что служит причиной уширения аномалий Релея–Вуда,

но не может привести к появлению особенности в окрестности $\lambda \approx 820$ нм. Данные резонансы также не связаны с коллективным плазмонным резонансом в системе колонн магнитоплазменных кристаллов, так как для этого их спектральная ширина должна быть в несколько раз меньше [14]. Предположительно, данная особенность, проявляющаяся только для образцов с K в диапазоне 0.91–0.82, связана с возбуждением локализованных плазмонных резонансов на неоднородностях отдельных колонн, размеры которых значительно меньше длины волны падающего света. Дальнейшее уменьшение K и соответствующее увеличение расстояния между колоннами, а также сглаживание вершин и ребер колонн, приводит к исчезновению данного резонанса в спектральных зависимостях R .

Возбуждение плазмонных мод на поверхности магнитоплазменных кристаллов приводит к появлению резонансных особенностей в спектрах δ , проявляющихся в тех же диапазонах длин волн, что и особенности в спектрах R . В спектральном диапазоне, соответствующем возбуждению аномалий

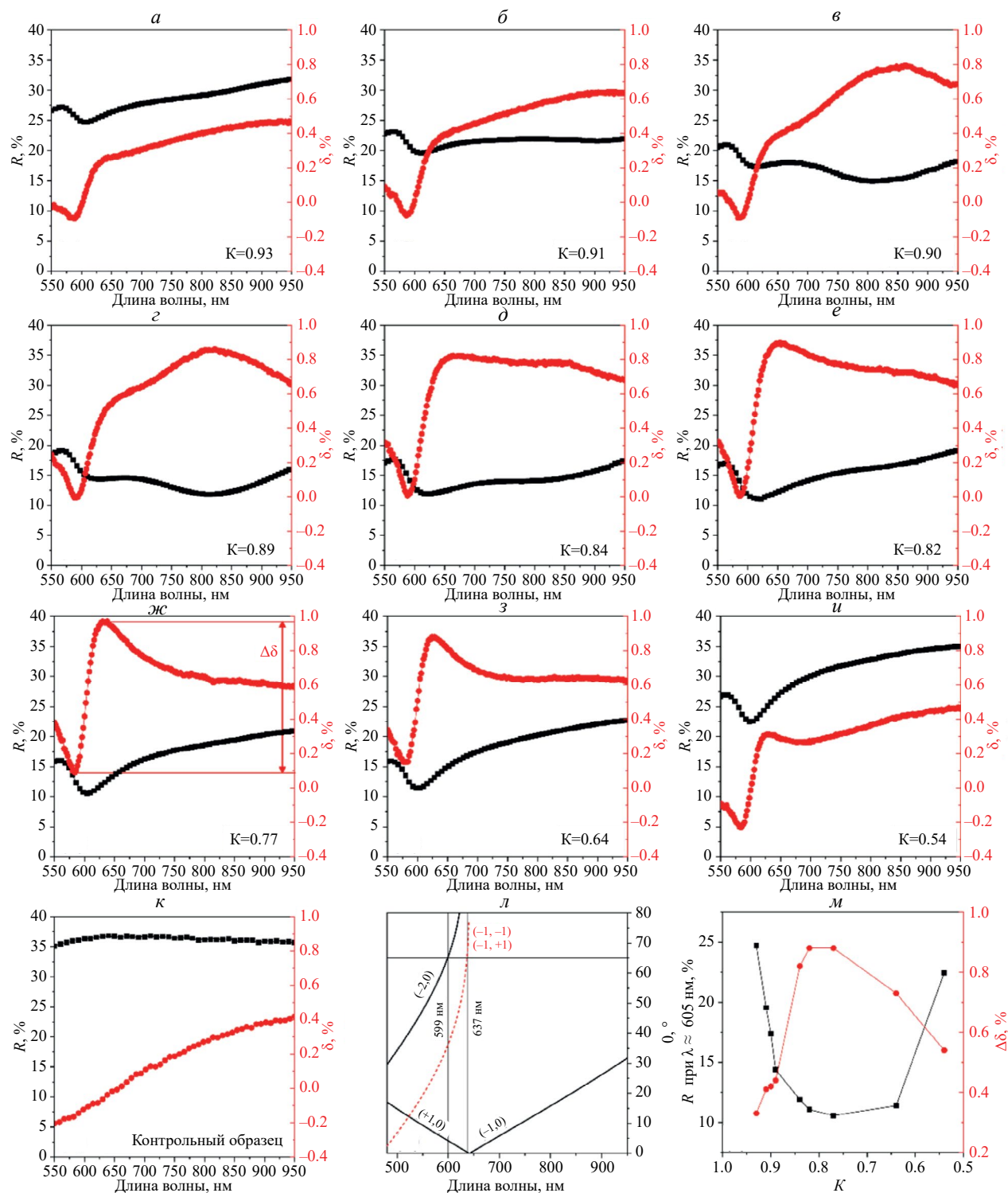


Рис. 3. Спектральные зависимости R (черные линии с квадратными точками) и δ (красные линии с круглыми точками), измеренные для образцов магнитоплазменных кристаллов с различным K и контрольного образца ($a-k$). Расчетное спектральное положение аномалий Релея–Вуда в координатах длина волны – угол падения в случае p -поляризованного света и нулевого азимутального угла ($л$). Черные сплошные линии соответствуют случаю возбуждения коллинеарных плазменных мод, а красная пунктирная линия соответствует случаю возбуждению неколлинеарных плазменных мод. Значения в скобках (m_x, m_y) соответствуют порядкам дифракции вдоль перпендикулярных направлений решетке. Зависимость R (черная линия с квадратными точками) и $\Delta\delta$ (красная линия с круглыми точками) вблизи резонансной длины волны $\lambda \approx 605$ нм от величины K ($м$).

Релея—Вуда, величина δ претерпевает усиление благодаря возбуждению коллинеарных и неколлинеарных поверхностных плазмон-поляритонов. Согласно полученным результатам $\Delta\delta$ в данном диапазоне нелинейно зависит от K , достигая максимального значения 0.88% в окрестности $K \approx 0.77$, что соответствует усилению в 4 раза, по сравнению с контрольным образцом в том же спектральном диапазоне. При дальнейшем уменьшении K значение $\Delta\delta$ убывает, сопровождаясь увеличением R на длине волны резонанса. Полученные зависимости $\Delta\delta$ и R от величины K показаны на рис. 3м. Кроме того, в спектрах δ для магнитоплазмонных кристаллов в диапазоне $K = 0.91–0.82$ по аналогии со спектральными зависимостями R наблюдается усиление эффекта в диапазоне $\lambda \approx 700–950$ нм. Несмотря на увеличение δ , которое необходимо для реализации датчика магнитного поля на основе изготовленных образцов, данная особенность приводит к размытию резонанса в окрестности $\lambda = 605$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами были продемонстрированы результаты исследования коэффициента отражения и экваториального эффекта Керра для серии магнитоплазмонных кристаллов, основанных на двумерных дифракционных решетках, покрытых слоями серебра толщиной 100 нм, пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ толщиной 70 нм и нитрида кремния Si_3N_4 толщиной 15 нм. Варьирование дозы электронного пучка, использованного при изготовлении образцов, показало экспоненциальную зависимость величины фактора заполнения дифракционных решеток в диапазоне 0.93–0.54 при изменении дозы экспонирования с 200 до 600 мкКл/см². Возбуждение плазмонных мод на поверхности магнитоплазмонных кристаллов приводило к возникновению аномалий Релея—Вуда в видимой области с минимумом коэффициента отражения, достигающим 10.6% для образца с фактором заполнения 0.77.

Для данного образца магнитоплазмонного кристалла также наблюдалось максимальное значение модуляции экваториального эффекта Керра равное 0.88%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00997).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ripka P.* Magnetic sensors and magnetometers. Artech House, 2021. 416 p.
2. *Tierney T.M., Holmes N., Mellor S. et al.* // *NeuroImage*. 2019. V. 199. P. 598.
3. *Rondin L., Tetienne J.-P., Hingant T. et al.* // *Rep. Prog. Phys.* 2014. V. 77. No. 5. Art. No. 056503.
4. *Gutiérrez Y., Brown A.S., Moreno F. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128. No. 8. Art. No. 080901.
5. *Wu Y., Xie P., Ding Q. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2023. V. 133. No. 3. Art. No. 030902.
6. *Romodina M.N., Soboleva I.V., Musorin A.I. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. No. 8. Art. No. 081401.
7. *Belotelov V.I., Akimov I.A., Pohl M. et al.* // *Nature Nanotechnol.* 2011. V. 6. No. 6. P. 370.
8. *Kiryanov M.A., Frolov A.Y., Novikov I.A. et al.* // *APL Photonics*. 2022. V. 7. No. 2. Art. No. 026104.
9. *Ávalos L., González-Alcalde A.K., Chaikina E.I. et al.* // *Opt. Commun.* 2021. V. 500. Art. No. 127324.
10. *Knyazev G.A., Kapralov P.O., Gusev N.A. et al.* // *ACS Photonics*. 2018. V. 5. No. 12. P. 4951.
11. *Belyaev V.K., Rodionova V.V., Grunin A.A. et al.* // *Sci. Reports*. 2020. V. 10. No. 1. Art. No. 7133.
12. *Murzin D., Belyaev V.K., Groß F. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. V. 588. Art. No. 171398.
13. *Maccaferri N., Inchausti X., García-Martín A. et al.* // *ACS Photonics*. 2015. V. 2. No. 12. P. 1769.
14. *Kravets V.G., Kabashin A.V., Barnes W.L. et al.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 188. No. 12. P. 5912.

Influence of filling factor on reflectivity and transversal Kerr effect of permalloy-based two-dimensional magnetoplasmonic crystals

D. V. Murzin^{1,*}, V. K. Belyaev¹, Ch. Gritsenko¹, V. V. Rodionova¹

¹*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia*

*e-mail: dvmurzin@yandex.ru

We studied the coefficient of reflection and transversal Kerr effect for a series of two-dimensional magnetoplasmonic crystals based on silver, permalloy $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ and silicon nitride Si_3N_4 . It is shown that the filling factor of the samples has a nonlinear effect on their optical and magneto-optical properties. The maximum value of the Kerr effect is 0.88% with a filling factor of 0.77.