

Том 88, Номер 9

ISSN 0367-6765

Сентябрь 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, номер 9, 2024

Физика конденсированного состояния вещества

- Структура и динамика решетки редкоземельных цирконатов $R_2Zr_2O_7$ ($R=La-Lu$):
ab initio расчет
В. А. Чернышев, К. И. Глухов, П. А. Заяц 1336
- Поверхностное натяжение раствора пропан–метан в интервале температур 318.15–333.15 К
М. Н. Хотиенкова, В. Н. Андбаева 1345
- Атомистическое моделирование самодиффузии в границах зерен никеля
М. Г. Уразалиев, М. Е. Ступак, В. В. Попов 1352
- Влияние магнитного поля и температуры на магнитную структуру 2D-магнетика на подложке
И. В. Мальцев, И. А. Кузнецов, И. В. Бычков 1360
- Солитоны в полубесконечном ферромагнетике с анизотропией типа «легкая плоскость»
В. В. Киселев, А. А. Расковалов 1366
- Обработка данных импульсного теплофизического эксперимента с помощью *Python*
А. А. Губин, А. А. Марчукова, И. И. Поволоцкий, Д. В. Волосников 1372
- Плазменная сфероидизация порошков Al–Zn–Mg–Fe–Ni сплава для селективного лазерного плавления
А. О. Курьшев, А. Н. Петрова, И. Г. Бродова, Д. Ю. Распоиенко, В. В. Астафьев, И. Г. Ширинкина, С. И. Новиков, С. А. Ильиных 1379
- Процессы в электронной системе твердых растворов теллурида висмута и сурьмы в диапазоне наблюдения аномальной температурной зависимости коэффициента Холла
Н. П. Степанов, М. С. Иванов 1386
- Мультипороговый характер спонтанного гетерогенного вскипания перегретой жидкости в стеклянной трубке
М. А. Паршакова, Е. В. Липнягов 1392
- Исследование кристаллической структуры интеркаляционного соединения $Fe_{1/3}TiS_2$ с использованием эволюционных алгоритмов и первопринципных расчетов
А. А. Чубарова, М. В. Мамонова 1400
- Использование экстремальных физических воздействий для исследования свойств твердых семян бобовых растений
А. Ю. Беляев, Н. А. Кругликов, И. В. Кочев, Д. А. Крылова 1408
- Влияние предварительной обработки семян салата латука гидростатическим давлением и криожидкостями на прорастание и последующее развитие растений
Н. А. Кругликов, А. Г. Быструшкин, И. В. Кочев, С. Д. Процив, Д. А. Крылова 1416
- Метод установления взаимосвязи зеренной структуры и относительных энергий границ зерен
Н. С. Чикунова, А. В. Столбовский, И. В. Блинов 1425
- Алгоритм отыскания параметров уравнений состояния на основе метода роя частиц
К. А. Боярских, К. В. Хищенко 1432

Влияние локальных корреляций на фазовые состояния в модели «полуэлектронных» бозонов на квадратной решетке <i>В. А. Улитко, В. В. Конев, А. А. Чиков, Ю. Д. Панов</i>	1438
Метамagnetизм зонных электронов в модели Хаббарда для ГЦК решетки, обусловленный особенностью ван Хова <i>Ф. А. Василевский, П. А. Игошев, В. Ю. Ирхин</i>	1445
Исследование влияния времени механической активации на формирование высоколегированных сплавов на основе Ni_3Al , полученных методом электроискрового спекания <i>Л. И. Шевцова, М. А. Есиков, А. И. Гаврилов, Е. А. Ложкина, Д. Е. Шевцов, Я. А. Мерзликина</i>	1451
Численный расчет усиления электрического поля в нейтронных ловушках с покрытыми сверхтекучим гелием шероховатыми стенками <i>В. Д. Кочев, Т. И. Могилюк, С. С. Костенко, П. Д. Григорьев</i>	1459
Квантовая оптика и квантовые технологии	
Детекторы и излучатели фотонов для систем квантовой связи и квантовых стандартов частоты <i>В. В. Преображенский, И. Б. Чистохин, И. И. Рябцев, В. А. Гайслер, А. И. Торопов</i>	1466
Влияние отжига на латеральную однородность Ti/InAlAs барьеров Шоттки <i>И. Ю. Гензе, М. С. Аксенов, Д. В. Дмитриев</i>	1473
Влияние структурных различий диметиламино-замещанных стироловых красителей пиридинового и хинолинового ряда на нелинейность 2 и 3 порядка в их микрокристаллических порошках <i>Е. С. Медянцев, Н. А. Лобова, А. В. Кошкин, А. А. Иванов</i>	1478
Химико-механическое полирование подложек CdZnTe с достижением морфологии поверхности для синтеза твердых растворов A^2B^6 методом молекулярно-лучевой эпитаксии <i>А. А. Трофимов, И. А. Денисов, М. Б. Гришечкин, Д. О. Царегородцев, А. Е. Гончаров, К. А. Гладышева, В. А. Малыгин, А. М. Косякова</i>	1484
Киральные пленочные структуры на основе массивов кобальтовых наноспиралей, получаемые методом наклонного напыления <i>О. С. Трушин, И. С. Фаттахов, А. А. Попов, Л. А. Мазалецкий, Р. А. Гайдукасов, А. В. Мяконьких</i>	1490
Особенности микроволнового фотоконтакта квантового точечного контакта и кремниевого полевого транзистора <i>А. С. Ярошевич, В. А. Ткаченко, З. Д. Квон, Н. С. Кузьмин, О. А. Ткаченко, Д. Г. Бакшеев, И. В. Марчишин, А. К. Бакаров, Е. Е. Родякина, В. А. Антонов, В. П. Попов, А. В. Латышев</i>	1495

CONTENTS

Vol. 88, No. 9, 2024

Condensed Matter Physics

Structure and lattice dynamics of rare-earth zirconates $R_2Zr_2O_7$ ($R=La-Lu$): <i>ab initio</i> calculation <i>V. A. Chernyshev, K. I. Glukhov, P. A. Zayats</i>	1336
Surface tension of propane–methane solution in the temperature range of 318.15–333.15 K <i>M. N. Khotienkova, V. N. Andbaeva</i>	1345
Atomistic simulation of self-diffusion in nickel grain boundaries <i>M. G. Urazaliev, M. E. Stupak, B. B. Popov</i>	1352
Effect of magnetic field and temperature on the structure of a two-dimensional magnetic on a substrate <i>I. V. Maltsev, I. A. Kuznetsov, I. V. Bychkov</i>	1360
Solitons in the semi-infinite ferromagnet with the anisotropy of an «easy-plane» type <i>V. V. Kiselev, A. A. Raskovalov</i>	1366
Processing data of a pulse thermal physics experiment using <i>Python</i> <i>A. A. Gubin, A. A. Marchukova, I. I. Povolotskiy, D. V. Volosnikov</i>	1372
Plasma spheroidization of Al–Zn–Mg–Fe–Ni alloy powders for selective laser fusion <i>A. O. Kuryshev, A. N. Petrova, I. G. Brodova, D. Y. Rasposienko, V. V. Astafiev, I. G. Shirinkina, S. I. Novikov, S. A. Ilyinyh</i>	1379
Processes in the electronic system of solid solutions of bismuth and antimony telluride in the range of observation of the anomalous temperature dependence of the Hall coefficient <i>N. P. Stepanov, M. S. Ivanov</i>	1386
Multi-threshold character of spontaneous heterogeneous boiling-up of superheated liquid in a glass tube <i>M. A. Parshakova, E. B. Lipnyagov</i>	1392
Investigation of the crystal structure of the intercalated compound $Fe_{1/3}TiS_2$ by evolutionary searching and <i>ab initio</i> calculations <i>A. A. Chubarova, M. V. Mamonova</i>	1400
Extreme physical impacts usage for hard seeds properties studying of legume plants <i>A. Yu. Belyaev, N. A. Kruglikov, I. V. Kochev, D. A. Krylova</i>	1408
Hydrostatic pressure and cryofluidics pretreatment effect on seed germination and lettuce plant development <i>N. A. Kruglikov, A. V. Bystrushkin, I. V. Kochev, S. D. Protsiv, D. A. Krylova</i>	1416
Method of establishing the relationship between grain structure and relative energies of grain boundaries <i>N. S. Chikunova, A. V. Stolbovsky, I. V. Blinov</i>	1425
Algorithm for finding parameters of equations of state based on the particle swarm optimization <i>K. A. Boyarskikh, K. V. Khishchenko</i>	1432
The influence of local correlations on the phase states in the model of «semi-hard-core» bosons on a square lattice <i>V. A. Ulitko, V. V. Konev, A. A. Chikov, Y. D. Panov</i>	1438

Metamagnetism of itinerant electrons in the Hubbard model for the fcc lattice caused by the van Hove singularity <i>F. A. Vasilevskiy, P. A. Igoshchev, V. Yu. Irkhin</i>	1445
Investigation of the influence of mechanical activation time on the formation of the Ni ₃ Al-based high alloys obtained by spark plasma sintering <i>L. I. Shevtsova, M. A. Esikov, A. I. Gavrilov, E. A. Lojkina, D. E. Shevtsov, Ya. A. Merzlikina</i>	1451
Numerical calculation of electric field enhancement in neutron traps with rough walls coated with superfluid helium <i>V. D. Kochev, T. I. Molilyuk, S. S. Kostenko, P. D. Grigoriev</i>	1459
Quantum optics and quantum technologies	
Photon detectors and emitters for quantum communication systems and quantum frequency standards <i>V. V. Preobrazhensky, I. B. Chistokhin, I. I. Ryabtsev, V. A. Geisler, A. I. Toropov</i>	1466
Influence of annealing on the lateral homogeneity of Ti/InAlAs Schottky barriers <i>I. Y. Genze, M. S. Aksenov, D. V. Dmitriev</i>	1473
The effect of structural differences of dimethylamine-mixed styrene dyes of the pyridine and quinoline series on the nonlinearity of the 2nd and 3rd order in their microcrystalline powders <i>E. S. Medyantsev, N. A. Lobova, A. V. Koshkin, A. A. Ivanov</i>	1478
Chemical and mechanical polishing of CdZnTe substrates with the achievement of surface morphology for the synthesis of A ² B ⁶ solid solutions by the molecular beam epitaxy method <i>A. A. Trofimov, I. A. Denisov, M. B. Grishechkin, D. O. Tsaregorodtsev, A. E. Goncharov, K. A. Gladysheva, V. A. Malygin, A. M. Kosyakova</i>	1484
Chiral film structures based on arrays of cobalt nanospirals obtained by inclined spraying <i>O. S. Trushin, I. S. Fattakhov, A. A. Popov, L. A. Mazaletsky, R. A. Gaidukasov, A. V. Miakonkikh</i>	1490
Features of microwave photoconductance of quantum dot contact and silicon field effect transistor <i>A. S. Yaroshevich, V. A. Tkachenko, Z. D. Kyon, N. S. Kuzmin, O. A. Tkachenko, D. G. Baksheev, I. V. Marchishin, A. K. Bakarov, E. E. Rodyakina, V. A. Antonov, V. P. Popov, A. V. Latyshev</i>	1495

Физика конденсированного состояния вещества

Редактор тематического выпуска
канд. физ.-мат. наук **Д. В. Волосников**

УДК 539.32:544.223.22

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЦИРКОНАТОВ $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$): *AB INITIO* РАСЧЕТ

© 2024 г. В. А. Чернышев^{1, *}, К. И. Глухов¹, П. А. Заяц²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

*E-mail: vladimir.chernyshev@urfu.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

В рамках DFT/GGA исследованы кристаллы $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$). Найдены частоты фононов в Γ -точке. Рассчитаны компоненты тензора упругости для всего ряда кристаллов $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$) и их твердость. Описано изменение частот фононов при гидростатическом сжатии.

Ключевые слова: цирконаты редкоземельных элементов, метод DFT

DOI: 10.31857/S0367676524090016, EDN: OETUZZ

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к редкоземельным цирконатам $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$) обусловлен разнообразием их свойств и потенциальными возможностями применения [1]. Наиболее исследован $La_2Zr_2O_7$ — методами рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии (ИК), комбинационного рассеяния (КР) [2, 3]. Фононные спектры других кристаллов этого ряда значительно менее изучены. Для большинства представителей ряда $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$) в научной печати отсутствует информация о полученных из эксперимента упругих постоянных, а также ИК- и КР-спектрах. *Ab initio* расчеты, интенсивно развивающиеся в настоящее время, позволяют в рамках единого подхода описывать структурные и электронные свойства соединений [4, 5]. Представляется актуальным моделирование на уровне *ab initio* комплекса свойств кристаллов $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$). В данной работе расчеты сделаны в рамках DFT, с обменно-корреляционными функционалами уровня GGA. Для расчетов была использована программа CRYSTAL17 [6], которая позволяет моделировать периодические структуры методами DFT и Хартри–Фока в приближении МО ЛКАО.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

При выборе DFT функционала был проведен ряд расчетов кристаллической и зонной структуры

$Gd_2Zr_2O_7$ с наиболее опробованными в настоящее время функционалами. Из негибридных функционалов был взят PBE [7]. Он относится к уровню GGA (Generalized gradient approximation — обобщенное градиентное приближение), в рамках которого обменно-корреляционный вклад зависит не только от локальной электронной плотности, но и от её градиента. Функционалы уровня GGA позволяют успешно описывать соединения с ионным и ионно-ковалентным типом связи. Функционал PBE часто используется в расчетах, проводимых в программе VASP в базе плоских волн, и других.

Гибридные функционалы в слагаемом, отвечающем за обмен, содержат нелокальный вклад, рассчитанный в формализме Хартри–Фока (ХФ). Наиболее опробованные гибридные функционалы — B3LYP [8], WC1LYP [9], PBE0 [10]. Они имеют разную долю обмена, рассчитанного в формализме Хартри–Фока: WC1LYP — 16%, B3LYP — 20%, PBE0 — 25%. В работе [11] было протестировано 128 DFT функционалов различного уровня. В работе [11] было показано, что гибридный функционал PBE0, по сравнению с B3LYP и другими гибридными функционалами, дает наименьшую ошибку в воспроизведении электронной плотности и других параметров соединения относительно расчета уровня CCSD (метод связанных кластеров, учитывающий корреляцию электронов). Гибридные функционалы, особенно PBE0, позволяют рассчитывать кристаллическую

структуру и фононный спектр с наименьшим отклонением от эксперимента [12].

Редкоземельные цирконаты $R_2Zr_2O_7$ имеют пространственную группу $Fd\bar{3}m$ (№ 227). Ионы циркония находятся в позиции 16c (0, 0, 0), R – в 16d (0.5, 0.5, 0.5), Ионы кислорода находятся в двух позициях. Кислород в позиции 48f (x, 0.125, 0.125) в работе обозначается как O1. В позиции 8b (0.375, 0.375, 0.375) обозначается как O2. Кислород входит во все структурные единицы этого соединения. Он локализован в двух симметрично неэквивалентных позициях. Поэтому воспроизведение структуры и свойств пирохлора в существенной степени зависит от качества базисного набора кислорода. Поэтому для кислорода был взят «ресурсоемкий» TZVP-базис. Для циркония был взят полноэлектронный базис, который авторы CRYSTAL использовали при расчете соединения, содержащего цирконий с лигандами кислорода. Эти базисы приведены на сайте программы CRYSTAL как O_pob_TZVP_2012 и Zr_all_electron_dovesi_unpub. Внутренние оболочки редкоземельных ионов были заменены на квазирелятивистские псевдопотенциалы ECPnMWB (n – количество заменяемых электронов). Так, для лантана был использован псевдопотенциал ECP46MWB, для церия – ECP47MWB и т.д. Таким образом, на псевдопотенциал заменялись оболочки по 4f включительно. Оболочки $5s^25p^6$ описывались посредством одноэлектронных функций, для чего использовались валентные базисные наборы TZVP типа ECPnMWB-II. Псевдопотенциалы ECPnMWB с присоединенными валентными базисными наборами приведены на сайте института теоретической химии университета Штуттгарта [13].

Сначала выполнялся расчет оптимальной кристаллической структуры. Затем расчет фононов или упругих свойств для этой структуры.

При вычислении двухэлектронных интегралов точность была не менее 10^{-8} а.е. (Параметры TOLINTEG, были равны 8, 8, 8, 9, 30.) При интегрировании по зоне Бриллюэна в программе CRYSTAL используется метод Монкхорста–Пака, в данных расчетах была задана сетка k-точек $8 \times 8 \times 8$. При решении системы уравнений Кона–Шэма самосогласованное поле рассчитывалось с точностью 10^{-10} а.е. (параметр TOLDEE = 10).

Для расчета частот фононов в коде CRYSTAL используется гармоническое приближение. При расчете гессиана аналитически вычисляются первые производные, вторые производные вычисляются численно, по трехточечной формуле центральных разностей. При этом величины смещений ионов из положения равновесия были равны 0.003 Å. Интенсивность ИК и КР мод в CRYSTAL рассчитывается в приближении Плачека, через заряды Борна [14, 15].

Для нахождения компонент тензора упругих постоянных необходимо вычислить производные энергии ячейки по деформациям:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right]_0. \quad (1)$$

В программе CRYSTAL первые производные в (1) находятся аналитически, а вторые производные численно – на ячейку накладывается деформация ε_i , и кристаллическая структура релаксирует при этих условиях [6, 16].

В работе был сделан выбор DFT функционала. Была проведена оптимизация кристаллической структуры цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ с различными DFT функционалами. Были использованы наиболее опробованные гибридные функционалы – B3LYP, PBE0, WC1LYP, а также негибридный функционал PBE. Полученные из расчета постоянная решетки, а также ширина запрещенной щели приведены в табл. 1. Как видно из расчетов, постоянную решетки с наименьшим отклонением от эксперимента (0.05 Å) воспроизводит гибридный функционал PBE0. Отметим, что с функционалом PBE0 удалось удачно воспроизвести кристаллическую структуру, ИК и КР моды, упругие постоянные всего ряда станнатов редкоземельных элементов $R_2Sn_2O_7$ (R = La-Lu) [17].

В научной печати отсутствуют экспериментальные данные по ширине запрещенной зоны редкоземельных цирконатов, нам удалось найти экспериментальные данные только для цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ [18]. В работе [18] была определена оптическая ширина запрещенной зоны $Gd_2Zr_2O_7$, которая оценивалась в рамках теории Кубелки–Мунка. При этом показатель степени в выражении, которое использовалось для оценки ширины запрещенной зоны, соответствовал прямой зоне. В нашей работе на основании расчета зонной структуры была сделана оценка «высшая занятая молекулярная орбиталь – низшая вакантная молекулярная орбиталь» (ВЗМО-НВМО, или HOMO-LUMO, Highest Occupied Molecular Orbital – Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Такая оценка показывает, что ширину запрещенной зоны $Gd_2Zr_2O_7$ наилучшим образом воспроизводит негибридный функционал PBE (табл. 1). В данной работе для всего ряда $R_2Zr_2O_7$ (R = La-Lu) с функционалом PBE была рассчитана ширина запрещенной зоны. Отметим, что расчет предсказывает непрямую запрещенную зону, однако, она очень близка к прямой Г-Г, отличаясь от нее на ~0.04 Эв.

В работе были рассчитаны упругие постоянные с функционалом PBE0. Фононный спектр в Г-точке был рассчитан с функционалом PBE0 для кристаллов $La_2Zr_2O_7$ и $Sm_2Zr_2O_7$, для которых есть ряд экспериментальных данных. Влияние гидростатического давления на частоты фононов

было исследовано на примере цирконата самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, расчет был проведен с функционалом PBE0.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В табл. 2 и 3 приведены постоянная решетки и межионные расстояния $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а также заряды на связях при гидростатическом давлении. В отличие от редкоземельных станнатов $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La-Lu}$), где заряд на связи Sn-O был на порядок больше, чем на связи

R-O, т.е. связь Sn-O была существенно более ковалентной, чем R-O, в цирконатах расчет предсказывает другую картину. В цирконатах $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ заряд на связи Zr-O даже меньше, чем на связи R-O. В них нельзя выделить более «ковалентную» структурную единицу. С давлением заряды на связях Sm-O и Zr-O увеличиваются (табл. 3). Заряд на связи Sm-O2 оказывается на порядок больше, чем на связях Sm-O1 и Zr-O. При приложении гидростатического сжатия до 12 ГПа постоянная решетки $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ уменьшается на $\sim 0.2\text{\AA}$, межионные расстояния как Sm-O, так и Zr-O на $\sim 0.05\text{\AA}$. В отличие от станнатов $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, где связи R-O уменьшаются, а более ковалентная связь Sn-O практически не реагирует на приложение такого давления.

В научной печати отсутствуют работы, где упругие постоянные цирконатов $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La-Lu}$) были бы определены из эксперимента. Для нескольких цирконатов есть экспериментальные данные по модулям сдвига, Юнга, по твердости. В работе [19] были определены модуль Юнга и твердость цирконата лантана, в работах [20, 21] – модуль Юнга, коэффициент Пуассона b твердость цирконатов неодима, самария и гадолиния. Поэтому представляется актуальным рассчитать упругие постоянные, модули упругости, твердость всего ряда редкоземельных цирконатов (табл. 4).

Для расчета твердости H_V мы использовали формулу (2). Она была предложена в [22], поскольку для поликристаллических образцов наблюдались

Таблица 1. Постоянная решетки, ширина запрещенной зоны $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, рассчитанные с различными DFT-функционалами. В скобках после названия функционала приведена доля ХФ-обмена, учитываемая в данном функционале

Расчет	Параметр решетки, Å	Ширина запрещенной зоны (HOMO-LUMO), эВ
PBE0 (25% ХФ)	10.5878	5.65
B3LYP (20% ХФ)	10.6839	5.28
WC1LYP (16% ХФ)	10.6310	4.80
PBE (0% ХФ)	10.6615	3.34
Эксперимент	10.5341 [1]	[18]

Таблица 2. Кристаллическая структура $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Постоянная решетки и межионные расстояния, Å. Расчет с функционалом PBE0

Давление, ГПа	Постоянная решетки	Координата кислорода O1 (48 f)	Zr-O1 × 6	Sm-O1 × 6	Sm-O2 × 2
0	10.6654	0.337	2.1009	2.5653	2.3091
3	10.6085	0.337	2.0923	2.5475	2.2968
6	10.5555	0.338	2.0843	2.5311	2.2853
9	10.5049	0.338	2.0767	2.5153	2.2744
12	10.4568	0.339	2.0695	2.5004	2.2640

Таблица 3. $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Заряды ионов, $|e|$. Заряды на связях, $|e|$. В приближении Малликена

Давление, ГПа	Sm	Zr	O1	O2	Sm-O1	Sm-O2
0	+2.233	+3.009	−1.475	−1.636	0.031	0.065
3	+2.270	+3.007	−1.480	−1.673	0.027	0.082
6	+2.294	+3.004	−1.484	−1.695	0.023	0.094
9	+2.316	+3.002	−1.486	−1.719	0.018	0.107
12	+2.336	+2.999	−1.489	−1.736	0.014	0.118

корреляции между твердостью и отношением модулей сдвига (G) и объемного сжатия (B)

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B} \right)^{1.137} G^{0.708}. \quad (2)$$

Параметры формулы – показатели степеней – были получены в работе [22] из условия воспроизведения экспериментальных значений твердости более чем 40 соединений с ионным и ковалентным типом связи. Эта формула также успешно была использована для описания твердости ряда хлоратов и перхлоратов [23]. Для редкоземельных станнатов $R_2Sn_2O_7$ ($R = La-Lu$) формула (2) достаточно хорошо описывает твердость по Виккерсу. В начале ряда

редкоземельных станнатов расчет твердости по формуле (2) совпадает с экспериментом в пределах погрешности. По мере лантаноидного сжатия формула (2) начинает давать несколько заниженные значения твердости, расхождение с экспериментом достигает к концу ряда редкоземельных станнатов ~15% [17]. Исходя из имеющихся экспериментальных данных по твердости для нескольких редкоземельных цирконатов (табл. 4), формула (2) обеспечивает согласие с экспериментом в пределах 10%. Рассчитанные упругие модули, а также твердость $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$) согласуются с полученными на эксперименте (табл. 4). Расчет предсказывает, что твердость редкоземельных цирконатов $R_2Zr_2O_7$ практически не

Таблица 4. Результаты расчета упругих постоянных и упругих модулей (ГПа) кристаллов $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$). Отношение Пуассона ν . Твердость H_V . В скобках приведен эксперимент [19–21].

Частота, см ⁻¹	Тип	ИК		КР		Эксперимент [24, 25]	Ионы
		Активна/Неактивна	Интенсивность, км/моль	Активна/Неактивна	Интенсивность, отн. ед.		
48	F _{2u}	I	0	I			Sm ^S
89	E _u	I	0	I			Sm ^S , Zr ^W
94	F _{1u}	A	425	I		104	Sm, Zr ^S , O1, O2 ^W
125	F _{1u}	A	1819	I		135	Sm, Zr ^W , O1, O2
126	E _u	I	0	I			Zr, O1 ^S
129	F _{2u}	I	0	I			Zr ^S , O1
196	F _{1u}	A	6505	I			Sm ^W , Zr, O1 ^S
227	F _{1u}	A	0.04	I		228	O1 ^S , O2
231	A _{2u}	I	0	I			Sm, Zr ^W , O1 ^W
251	F _{1g}	I	0	I			O1 ^S
292	F _{2u}	I	0	I			O1 ^S
306	A _{2u}	I	0	I			Sm ^W , Zr
309	F _{2g}	I	0	A	1000	~300	O1 ^S , O2 ^W
331	E _g	I	0	A	206		O1 ^S
333	F _{1u}	A	13936	I		378	Zr, O1, O2 ^S
392	A _{2u}	I	0	I			O1 ^S
396	F _{1u}	A	1264	I		419	Zr ^W , O1, O2 ^S
407	E _u	I	0	I			Zr, O1
415	F _{2g}	I	0	A	31	~400	O1, O2 ^S
514	A _g	I	0	A	64	~520	O1
519	F _{1u}	A	3280	I		530	O1 ^S , O2 ^W
537	F _{2g}	I	0	A	61	~600	O1, O2 ^S
581	F _{1g}	I	0	I			O1 ^S
589	F _{2u}	I	0	I			O1 ^S
779	F _{2g}	I	0	A	23		O1

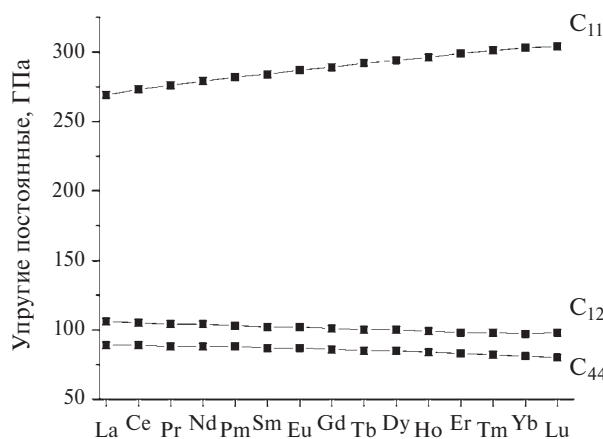


Рис. 1. Изменение упругих постоянных $R_2Zr_2O_7$ в ряду $R = La-Lu$.

изменяется в ряду $R = La-Lu$. Тогда как твердость редкоземельных станнатов $R_2Sn_2O_7$, значительно увеличивалась к концу ряда $R = La-Lu$ с лантаноидным сжатием [17]. В соответствии с этим расчеты предполагают, что связь $Sn-O$ в существенной степени более ковалентна, чем связь $Zr-O$.

Изменение упругих постоянных цирконатов $R_2Zr_2O_7$ в ряду $La-Lu$ показано на рис. 1. Расчет предсказывает, что C_{11} увеличивается, а C_{12} и сдвиговая постоянная C_{44} уменьшаются.

Согласно расчетам, ширина запрещенной щели редкоземельных цирконатов $R_2Zr_2O_7$ уменьшается по мере лантаноидного сжатия, от La к Lu . Для цирконата лантана $La_2Zr_2O_7$ расчет предсказывает 4.1 эВ, для цирконата европия $Eu_2Zr_2O_7$ — 3.5 эВ, для цирконата лютеция $Lu_2Zr_2O_7$ — 2.8 эВ. Экспериментальные данные по ширине запрещенной щели имеются в печати только для $Gd_2Zr_2O_7$, для других представителей ряда они отсутствуют.

Кристалл $R_2Zr_2O_7$ имеет набор мод: $\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 8F_{1u} + 4F_{2u}$. Моды A_{1g} , E_g , $4F_{2g}$ активны в комбинационном рассеянии, моды F_{1u} — в ИК, одна из них трансляционная. Остальные моды «молчащие», они не активны ни в ИК, ни в КР. Расчет фононного был выполнен на примере $Sm_2Zr_2O_7$. Результаты расчета в сравнении с имеющимися экспериментальными данными [24, 25] приведены в табл. 5. На рис. 2 представлены рассчитанный и полученный на эксперименте [25] КР спектр цирконата лантана $La_2Zr_2O_7$. В программе CRYSTAL при моделировании спектров на основе полученных из расчета частот и интенсивностей ИК и КР мод используются лоренцианы, причем фактор затухания (damping factor) берется одинаковым для всех пиков, что ограничивает возможность моделирования. Поэтому мы приводим здесь сравнение только для КР спектра цирконата лантана, который, в отличие от КР-спектров других цирконатов, измеренных в работе [25], имеет узкие пики.

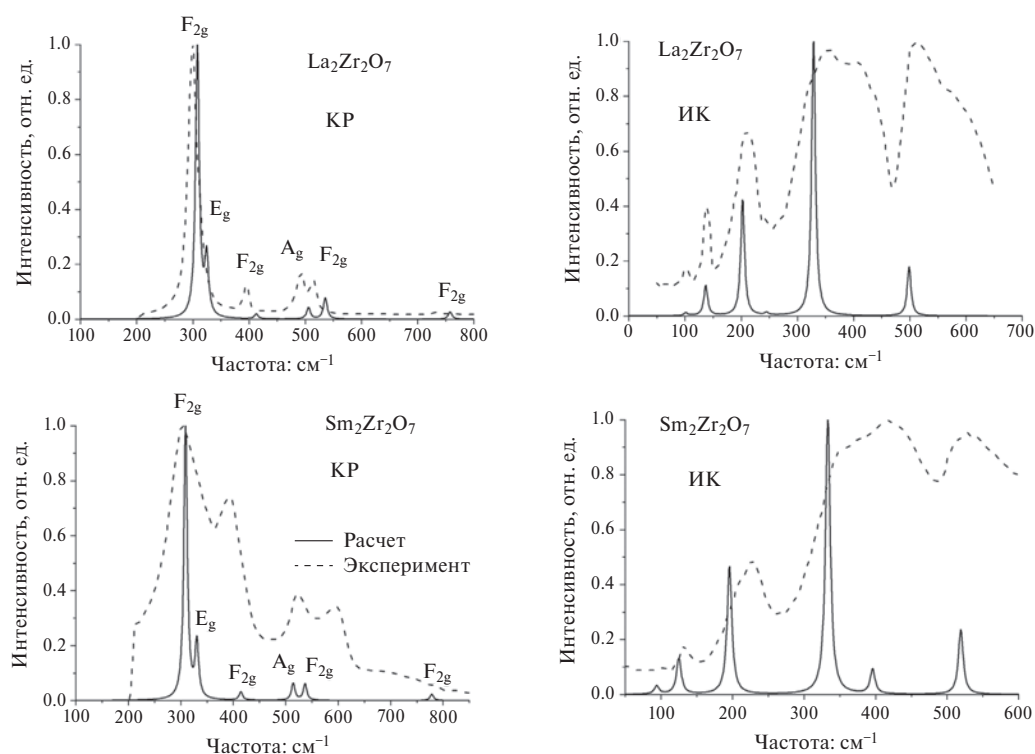


Рис. 2. КР спектр $La_2Zr_2O_7$, расчет и эксперимент [25]. Расчет выполнен для поликристалла, так же как и эксперимент.

Таблица 5. Частоты фононов в Г-точке. $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Частота, см^{-1}	Тип	ИК		КР		Экспе- римент. [24, 25]	Ионы
		Активна/ Неактивна	Интенсив- ность, км/моль	Активна/ Неактивна	Интенсив- ность, отн. ед.		
48	F_{2u}	I	0	I			Sm^S
89	E_u	I	0	I			Sm^S, Zr^W
94	F_{1u}	A	425	I		104	$\text{Sm}, \text{Zr}^S, \text{O1}, \text{O2}^W$
125	F_{1u}	A	1819	I		135	$\text{Sm}, \text{Zr}^W, \text{O1}, \text{O2}$
126	E_u	I	0	I			$\text{Zr}, \text{O1}^S$
129	F_{2u}	I	0	I			$\text{Zr}^S, \text{O1}$
196	F_{1u}	A	6505	I			$\text{Sm}^W, \text{Zr}, \text{O1}^S$
227	F_{1u}	A	0.04	I		228	$\text{O1}^S, \text{O2}$
231	A_{2u}	I	0	I			$\text{Sm}, \text{Zr}^W, \text{O1}^W$
251	F_{1g}	I	0	I			O1^S
292	F_{2u}	I	0	I			O1^S
306	A_{2u}	I	0	I			Sm^W, Zr
309	F_{2g}	I	0	A	1000	~300	$\text{O1}^S, \text{O2}^W$
331	E_g	I	0	A	206		O1^S
333	F_{1u}	A	139 36	I		378	$\text{Zr}, \text{O1}, \text{O2}^S$
392	A_{2u}	I	0	I			O1^S
396	F_{1u}	A	1264	I		419	$\text{Zr}^W, \text{O1}, \text{O2}^S$
407	E_u	I	0	I			$\text{Zr}, \text{O1}$
415	F_{2g}	I	0	A	31	~400	$\text{O1}, \text{O2}^S$
514	A_g	I	0	A	64	~520	O1
519	F_{1u}	A	3280	I		530	$\text{O1}^S, \text{O2}^W$
537	F_{2g}	I	0	A	61	~600	$\text{O1}, \text{O2}^S$
581	F_{1g}	I	0	I			O1^S
589	F_{2u}	I	0	I			O1^S
779	F_{2g}	I	0	A	23		O1

Примечание. Верхние индексы S и W в последнем столбце означают сильное и слабое участие иона в моде соответственно.

Из проведенного DFT расчета были определены вектора смещений ионов в каждой моде. Это позволило оценить степень участия каждого иона в каждой моде (табл. 6, столбец «Ионы», рис. 3). Редкоземельный ион участвует в низкочастотных модах, его участие проявляется в диапазоне частот до $\sim 250 \text{ см}^{-1}$. Для циркония этот диапазон больше — до $\sim 400 \text{ см}^{-1}$. Ионы кислорода участвуют во всем диапазоне частот (рис. 3).

Согласно расчетам, максимальные смещения $\sim 0.04 \text{ \AA}$ у редкоземельного иона в моде F_{2u} (48 см^{-1}), а также у ионов кислорода: в модах F_{2u} (292 см^{-1})

и F_{1u} (396 см^{-1}). В табл. 6, в столбце «Ионы» сделаны обозначения. Если смещение иона в данной моде больше или равно $0.02 \text{ \AA}$, оно обозначено как S (Strong), если смещение $0.005\text{--}0.01 \text{ \AA}$, оно обозначено W (Weak), если менее $<0.005 \text{ \AA}$, то ион не упоминается в этом столбце.

КР моды обусловлены только смещениями ионов кислорода. Причем, в модах E_g (331 см^{-1}) и A_g (514 см^{-1}) участвуют только ионы кислорода, находящиеся в позиции $48f$ (O1). Согласно расчетам (табл. 5), самой интенсивной КР модой является мода F_{2g} (309 см^{-1}), в которой преобладает

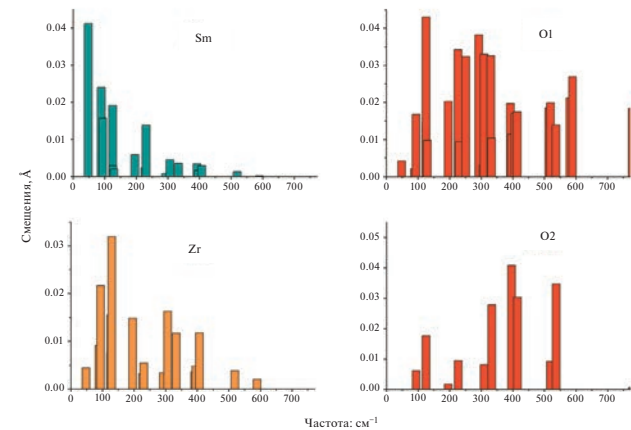


Рис. 3. $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Смещения Sm, Zr, O1 и O2 в фоновых модах.

Таблица 6. КР-моды $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Расчет PBE0

Давление, ГПа	F_{2g}	E_g	F_{2g}	A_g	F_{2g}	F_{2g}
0	309	331	415	514	537	779
3	318	340	423	522	547	791
6	328	350	431	530	556	804
9	337	359	440	538	565	816
12	346	368	448	545	574	828
$k, \text{см}^{-1} \cdot \text{ГПа}^{-1}$	3.1	3.1	2.8	2.6	3.1	4.1

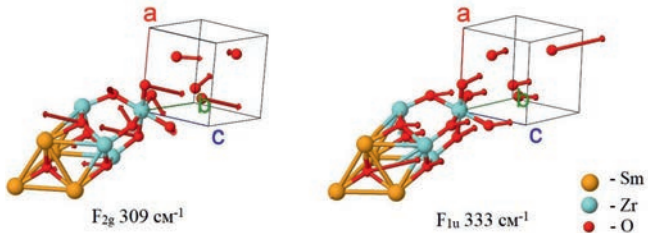


Рис. 4. Максимально интенсивная КР мода (а) и максимально интенсивная ИК мода (б) кристалла $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Таблица 8. «Молчащие» моды $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Расчет PBE0

Давление, ГПа	F_{2u}	E_u	E_u	F_{2u}	A_{2u}	F_{lg}	F_{2u}	A_{2u}	A_{2u}	E_u	F_{lg}	F_{2u}
0	48	89	126	129	231	251	292	306	392	407	581	589
3	58	94	132	133	238	259	301	311	396	415	595	604
6	66	95	140	137	245	266	309	315	400	422	608	618
9	72	95	149	140	251	273	317	319	405	430	622	633
12	77	93	158	143	257	280	325	322	410	438	635	647
$k, \text{см}^{-1} \cdot \text{ГПа}^{-1}$	2.4	0.3	2.7	1.2	2.2	2.4	2.7	1.3	1.5	2.6	4.5	4.8

участие ионов кислорода, находящиеся в позиции 48f. Максимально интенсивная ИК-мода и максимально интенсивная КР мода показаны на рис. 4. Таким образом, смещении наиболее интенсивного пика в КР спектре может сигнализировать об изменении координаты x кислорода в позиции 48f (O1).

В наиболее интенсивной ИК-моды F_{1u} (333 см^{-1}) преобладает участие ионов кислорода, находящиеся в позиции 8b (O2).

В высокочастотной ИК моде F_{1u} (519 см^{-1}) преобладает участие ионов кислорода, находящихся в позиции 48f (O1). В высокочастотной КР моде F_{2g} (779 см^{-1}) также преимущественно участвуют ионы кислорода, находящиеся в позиции 48f (O1), но интенсивность этой моды ничтожно мала (табл. 5).

Согласно расчетам, происходит сильное смешивание колебаний структурных единиц. В ИК-активных модах участвуют все ионы R, Zr, O1 и O2, но степень участия некоторых может быть незначительна. Можно отметить преобладающее участие редкоземельного иона в низкочастотной «молчащей» моде E_u (89 см^{-1}), и циркония в «молчащей» моде F_{2u} (129 см^{-1}).

В работе также было исследовано влияние гидростатического сжатия на фоновый спектр $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Частоты фонон $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в Г-точке при гидростатическом сжатии приведены в табл. 6–8. Для каждой моды зависимость частоты от давления была аппроксимирована прямой $Y = kx + b$.

Таблица 7. ИК-моды $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Расчет PBE0

Давление, ГПа	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}
0	94	125	196	227	333	396	519
3	99	129	200	232	344	408	530
6	102	134	204	237	354	419	540
9	103	139	208	243	365	430	551
12	103	143	212	249	375	441	563
$k, \text{см}^{-1} \cdot \text{ГПа}^{-1}$	0.7	1.5	1.3	1.8	3.5	3.7	3.6

В табл. 6–8 для каждой моды приведен угловой коэффициент k этой зависимости. Согласно расчетам, на гидростатическое сжатие сильнее всего реагируют высокочастотные моды, в которых принимает существенное участие кислород. Это мода F_{2g} с частотой 779 см^{-1} и моды F_{1u} с частотами 333, 396, 519 см^{-1} . Для них $k \approx 4\text{ см}^{-1}\cdot\text{ГПа}^{-1}$. Менее всего с давлением изменяется низкочастотная ИК-мода F_{1u} (94 см^{-1}), в которой участвуют редкоземельный ион и цирконий. Для этой моды $k \approx 1\text{ см}^{-1}\cdot\text{ГПа}^{-1}$.

В целом для КР мод, обусловленных только ионами кислорода, угловой коэффициент $k \approx 3\text{--}4\text{ см}^{-1}\cdot\text{ГПа}^{-1}$; для ИК мод, в которых в той или иной степени принимают участие все ионы, $k \approx 1\text{--}2\text{ см}^{-1}\cdot\text{ГПа}^{-1}$; для мод с частотами до 300 см^{-1} и $k \approx 4\text{ см}^{-1}\cdot\text{ГПа}^{-1}$ — для мод с частотами больше 300 см^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования из *ab initio* расчета в рамках МО ЛКАО подхода были рассчитаны упругие постоянные всего ряда редкоземельных цирконатов $R_2Zr_2O_7$ ($R = \text{La-Lu}$). Определены ИК, КР, а также «молчащие» моды $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Оценена степень участия ионов R, Zr и O в каждой моде. Выявлены моды с преимущественным или абсолютным участием кислорода в позиции 48f, которая характеризуется координатой x . К таким модам относится наиболее интенсивная КР-мода F_{2g} (309 см^{-1}). Смещение пика, соответствующего этой моде, может указывать на изменение координаты x кислорода в позиции 48f, и говорить о возможной перестройке решетки. Показано, что на гидростатическое сжатие сильнее всего ($k \approx 4\text{ см}^{-1}\cdot\text{ГПа}^{-1}$) реагирует высокочастотная КР мода F_{2g} , а также три высокочастотных ИК моды с частотами более 300 см^{-1} , обусловленные движением ионов кислорода.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № FEUZ-2023-0017) и в рамках темы государственного задания («Квант», № 122021000038-7). Расчеты проведены на кластере «Уран» ИММ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pokhrel M., Alcoutlabi M., Mao Y. // J. Alloys Compounds. 2017. V. 693. P. 719.
2. Tong Y., Wang Y., Yu Z. et al. // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 889.
3. Klee W.E., Weitz G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 2367.
4. Обамби М.А., Загребин М.А., Бучельников В.Д. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 481; Obambi M.A., Zagrebin M.A., Buchelnikov V.D. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 416.
5. Байбулова Г.Ш., Лачинов А.Н., Гадиев Р.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 688.
6. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. No. 4. Art. No. e1360.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
8. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
9. Demichelis R., Civalieri B., Ferrabone M., Dovesi R. // Int. J. Quantum Chem. 2010. V. 110. P. 406.
10. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
11. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J. et al. // Science. 2017. V. 355. No. 6320. P. 49.
12. Pierre M.L., Orlando R., Maschio L. et al. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. No. 9. P. 1775.
13. <https://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>
14. Maschio L., Kirtman B., Orlando R., Rerat M. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. No. 20. Art. No. 204113.
15. Maschio L., Kirtman B., Rerat M. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. No. 16. Art. No. 164102.
16. Perger W.F., Criswell J., Civalieri B., Dovesi R. // Comput. Phys. Commun. 2009. V. 180. P. 1753.
17. Чернышев В.А. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 7. С. 952; Chernyshev V.A. // Phys. Solid State. 2021. V. 63. No. 7. P. 953.
18. Kumar A., Singh D.K., Manam J. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 2360.
19. Vassen R., Cao X., Tietz F. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 2023.
20. Van Dijk M.P., de Vries K.J., Burggraaf A.J. // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. P. 913.
21. Wu J., Wei X., Padture N.P. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 3031.
22. Tian Y., Xu B., Zhao Z. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. V. 33. P. 93.
23. Коробельников Д.В., Журавлев Ю.Н. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 6. С. 1129; Korabel'nikov D.V., Zhuravlev Y.N. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. No. 6. P. 1166.
24. Zhang H., Sun K., Xu Q. et al. // J. Rare Earths. 2009. V. 27. No. 2. P. 222.
25. Shimamura K., Arima T., Idemitsu K., Inagaki Y. // Int. J. Thermophys. 2007. V. 28. P. 1074.

Structure and lattice dynamics of rare-earth zirconates $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$): *ab initio* calculation

V. A. Chernyshev^{1, *}, K. I. Glukhov¹, P. A. Zayats²

¹*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russia*

²*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620137, Russia*

**e-mail: vchern@inbox.ru*

An *ab initio* calculation of the structure and properties of the row of rare earth zirconates $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$) were performed. The crystal structure, phonon spectrum, and elastic properties of $R_2Zr_2O_7$ ($R = La-Lu$) have been calculated. Vickers Hardness was calculated. The influence of hydrostatic pressure on the frequencies of phonon modes have been studied. The CRYSTAL17 program was used.

Keywords: rare earth zirconates, DFT

УДК 538.953

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРА ПРОПАН–МЕТАН В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 318.15–333.15 К

© 2024 г. М. Н. Хотиенкова¹, В. Н. Андбаева^{1, *}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики
Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

*E-mail: andbaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Представлены результаты измерения капиллярной постоянной раствора пропан–метан вдоль линии насыщения в интервале температур 318.15–333.15 К при давлениях от давления насыщения чистого пропана до 4 МПа. Определено поверхностное натяжение раствора. Построены уравнения, аппроксимирующие концентрационную и барическую зависимости поверхностного натяжения в исследованном интервале температур.

Ключевые слова: капиллярная постоянная, поверхностное натяжение, пропан, метан, растворимость, газонасыщенный раствор

DOI: 10.31857/S0367676524090026, EDN: OESAKR

ВВЕДЕНИЕ

К основным экологическим проблемам современного мира относятся разрушение озонового слоя Земли, загрязнение атмосферы и Мирового океана и др. По данным World Energy Council, на угольные станции в США и Германии приходится более половины вырабатываемой электроэнергии, а в Австралии, Индии и Китае эта доля приближается к 80%. В России этот показатель не превышает 18%. Сжигание угля приводит к выбросам в атмосферу ядовитых веществ (SO_2 , NO, CO, Hg, As). Но самая большая проблема — это выброс углекислого газа. По этим причинам мировое сообщество постепенно переходит на альтернативные топлива и хладагенты. Согласно Монреальскому протоколу, хладагенты в охлаждающем оборудовании должны быть лишены возможности воспламеняться и соответствовать определенным экологическим требованиям [1]. Все больше набирает популярность оборудование, где в качестве рабочего вещества используется смесь углеводородов. В связи с этим встают задачи по исследованию различных свойств углеводородных систем.

Одним из важных физико-химических свойств является поверхностное натяжение σ . Оно играет ключевую роль в процессах кипения и конденсации. В кинетической теории нуклеации [2, 3] работа зародышеобразования новой фазы определяется третьей степенью σ [2].

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана система пропан–метан. Данный раствор применяется в различных производственных процессах: изготовление стекла, плавильни, используется в качестве топлива для автотранспорта и авиации. Раствор пропан–метан обладает нулевым потенциалом разрушения озонового слоя и его использование может существенно уменьшить выбросы загрязняющих веществ в атмосферу по сравнению с традиционными видами топлива.

Обзор статей, посвященных экспериментальному определению поверхностного натяжения раствора пропан–метан представлен в работе [4]. Имеющиеся данные относятся к ограниченной области температур и не могут быть использованы для построения уравнения, позволяющего определить поверхностное натяжение раствора в интервале температур от тройной до критической точки растворителя — пропана (85.52–369.89 К). Данная работа является первой частью серии работ, посвященных определению поверхностного натяжения раствора пропан–метан в широком интервале температур и построению единого уравнения для поверхностного натяжения.

В работе представлены экспериментальные данные по поверхностному натяжению системы пропан–метан, полученные методом капиллярного поднятия. Приводится вид уравнения состояния, с помощью которого был определен состав раствора, а также плотности жидкой и паровой фаз.

Получены уравнения, описывающие барическую и концентрационную зависимости поверхностного натяжения в интервале температур 318.15–333.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Метод капиллярного поднятия позволяет определить капиллярную постоянную a^2 исследуемого вещества из условия баланса давлений в сосуществующих фазах на уровне горизонтальной поверхности [5]. Дифференциальный вариант данного метода предполагает использование нескольких капилляров различного внутреннего диаметра (в эксперименте количество капилляров равно трем), что позволяет получить три независимых значения a^2 и тем самым повысить надежность полученных данных. Схема экспериментальной установки и методика проведения эксперимента представлены в работе [6].

В эксперименте катетометром измеряются высоты поднятия жидкости h_i в стеклянных капиллярах различного внутреннего диаметра. В предположении полной смачиваемости стенок капилляра a^2 можно определить по формуле:

$$a_{ij}^2 = h_{ij} / (b_i^{-1} - b_j^{-1}) \quad (1)$$

где h_{ij} — разность высот поднятия жидкости в двух капиллярах, b_i — радиус кривизны мениска в i -м капилляре.

Давление в системе, по значению которого определяется состав исследуемой смеси, измерялось пружинным манометром с неопределенностью $u(p) = 0.006$ МПа. Температура определялась с помощью платинового термометра сопротивления на 100 Ом с неопределенностью $u(T) = 0.02$ К. Термостатирование в эксперименте производилось прокачкой полиметилсилоксановой жидкости (ПМС-20) через циркуляционный термостат Julabo SL 12. Неопределенность измерения высоты столба жидкости в капилляре равна $u(h) = 0.03$ мм.

Таблица 1. Характеристики веществ, используемых в эксперименте.

Вещество	CAS номер	Химическая формула	Источник	Чистота вещества (мольная доля)
Пропан	74-98-6	C_3H_8	ООО «Чистые газы плюс»	0.9998
Метан	74-82-8	CH_4	ООО «Чистые газы плюс»	0.9999

В табл. 1 представлена информация об используемых в эксперименте рабочих веществах.

Неопределенность капиллярной постоянной $u(a^2)$ определяется точностью измерения высоты поднятия жидкости в капилляре (h_{ij}) и точностью определения радиусов капилляров (r_i):

$$u(a^2) = \sqrt{\left(\frac{\partial a^2}{\partial (\Delta h)} u(\Delta h)\right)^2 + \left(\frac{\partial a^2}{\partial (r)} u(r)\right)^2} \quad (2)$$

Объединенное стандартное отклонение капиллярной постоянной $u_c(a^2)$ можно оценить, используя уравнение (2), куда входит неопределенность капиллярной постоянной $u(a^2)$, давления $u(p)$ и температуры $u(T)$.

$$u_c(a^2) = \sqrt{\left(u(a^2)\right)^2 + \left(\frac{\partial a^2}{\partial (p)} u(p)\right)^2 + \left(\frac{\partial a^2}{\partial (T)} u(T)\right)^2} \quad (3)$$

Подробный расчет неопределенности капиллярной постоянной и поверхностного натяжения представлен в наших предыдущих работах [6, 7].

Наибольший вклад оказывает неопределенность, связанная с определением радиуса капилляра, а максимальное значение $u_c(a^2)$ не превосходит 0.030 мм².

Стандартная неопределенность определения поверхностного натяжения $u_c(\sigma)$ не превосходит 0.077 мН/м и складывается из неопределенности капиллярной постоянной, разности ортобарических плотностей жидкой и паровой фаз, рассчитанных по уравнению состояния, а также давления и температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе опытов капиллярная постоянная раствора пропан–метан измерена при четырех значениях температуры: 318.15, 323.15, 328.15 и 333.15 К от давления насыщения чистого пропана до 4 МПа. Результаты экспериментов (T, p, a^2) представлены в табл. 2.

Зависимость капиллярной постоянной раствора пропан–метан от давления представлена на рис. 1а. Здесь же пунктирной линией показана капиллярная постоянная чистого пропана [8]. Во всем исследованном диапазоне T и p зависимость капиллярной постоянной является квадратичной функцией давления. Увеличение давления (что соответствует росту концентрации метана в растворе) приводит к уменьшению капиллярной постоянной.

Поверхностное натяжение рассчитано по формуле [5, 9]:

$$\sigma = 0.5ga^2\Delta\rho, \quad (4)$$

Таблица 2. Температура T , давление p , концентрация метана в жидкой фазе x , концентрация метана в паровой фазе y , капиллярная постоянная a^2 , разность ортобарических плотностей $\Delta\rho$ и поверхностное натяжение σ раствора пропан–метан

T , К	p , МПа	x , моль %	y , моль %	a^2 , мм ²	$\Delta\rho$, кг/м ³	σ , мН/м
318.15	1.534	0	0	2.238	424.3	4.66
318.15	1.819	1.50	12.02	2.117	416.6	4.33
318.15	2.388	4.61	28.76	1.927	402.1	3.80
318.15	2.982	8.01	42.20	1.670	388.2	3.18
318.15	3.415	10.61	50.43	1.501	378.1	2.79
318.15	3.948	13.98	58.70	1.308	364.6	2.34
323.15	1.713	0	0	2.039	410.2	4.11
323.15	2.366	3.14	20.90	1.741	392.2	3.35
323.15	2.975	6.77	34.37	1.523	376.6	2.82
323.15	3.389	9.16	42.29	1.372	366.6	2.47
323.15	3.922	12.44	51.33	1.181	353.3	2.05
328.15	1.907	0	0	1.838	395.1	3.56
328.15	2.593	3.52	19.32	1.564	374.9	2.88
328.15	3.020	5.81	27.93	1.399	363.1	2.49
328.15	3.457	8.25	35.78	1.211	351.6	2.09
328.15	3.947	11.16	43.96	1.040	339.0	1.73
333.15	2.117	0	0	1.634	378.5	3.04
333.15	2.401	1.45	59.81	1.495	369.1	2.71
333.15	2.794	3.41	65.51	1.364	357.2	2.39
333.15	3.179	5.44	69.40	1.214	345.5	2.06
333.15	3.564	7.54	71.81	1.064	334.3	1.75
333.15	3.950	9.74	74.00	0.972	323.4	1.47

где $g = 9.8162$ Н/кг – ускорение свободного падения, $\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$ – разность ортобарических плотностей жидкой и паровой фаз.

Состав сосуществующих фаз раствора и значения ортобарических плотностей определены по равновесному значению давления, используя уравнение состояния GERG-2004 [10]. В данной модели приведенная энергия Гельмгольца раствора представлена в виде:

$$\alpha = \alpha^0 + \alpha^m + \alpha^r, \quad (5)$$

где α^0 – описывает свойства идеально газовой смеси при заданной плотности раствора, температуре и молярном составе, α^m – описывает неидеальность раствора, α^r – задает свойства чистых компонентов раствора. На линии фазового равновесия должны быть равны давления жидкой p' и паровой p'' фаз, а также химические потенциалы жидкой μ'

и паровой μ'' фаз первого и второго компонентов раствора:

$$\begin{cases} p' = p'' \\ \mu_1' = \mu_1'' \\ \mu_2' = \mu_2'' \end{cases} \quad (6)$$

Решение данной системы уравнений (6) проведено методом Ньютона–Рафсона [11]. Результаты расчета (x , y , $\Delta\rho$ и σ) представлены в табл. 2.

Концентрационные зависимости поверхностного натяжения раствора пропан–метан представлены на рис. 1б. В исследованном диапазоне параметров состояния изотермы поверхностного натяжения описываются квадратичными функциями концентрации метана в жидкой фазе раствора x . Для зависимости поверхностного натяжения от давления характерна аналогичная зависимость.

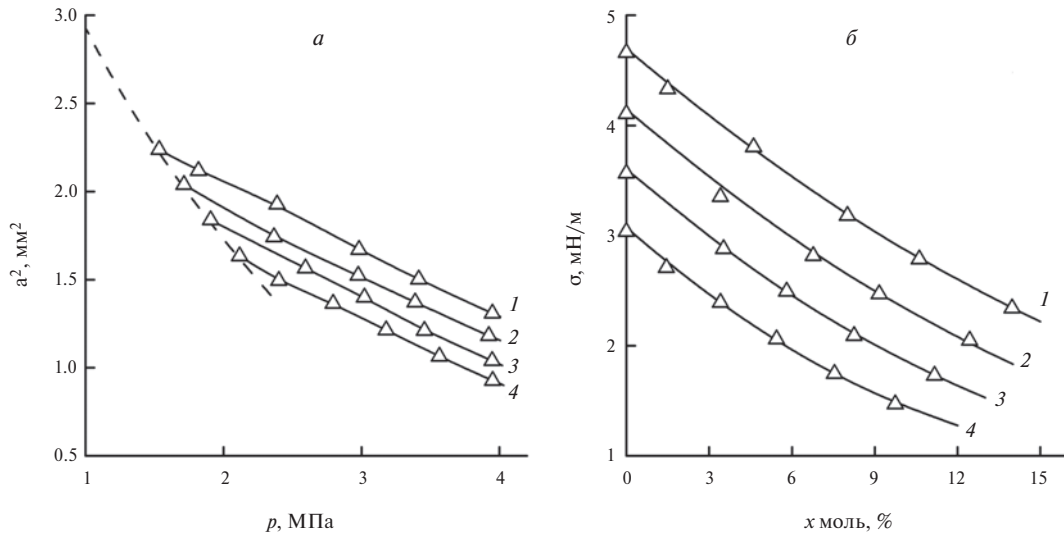


Рис. 1. Барическая зависимость капиллярной постоянной (а) и концентрационная зависимость поверхностного натяжения (б) раствора пропан–метан по изотермам. (1 – $T = 318.15$ К; 2 – 323.15 ; 3 – 328.15 ; 4 – 333.15).

Можно записать следующие соотношения для зависимостей поверхностного натяжения от давления и концентрации метана в жидкой фазе раствора:

$$\sigma = \sigma_0 + C_{p1} \cdot (p - p_s) + C_{p2} \cdot (p - p_s)^2, \quad (7)$$

$$\sigma = \sigma_0 + C_{x1} \cdot x + C_{x2} \cdot x^2. \quad (8)$$

Здесь p_s – давление чистого пропана на линии насыщения [12], $C_{p1} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_T$, $C_{p2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial p^2} \right)_T$, $C_{x1} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_T$, $C_{x2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} \right)_T$ и σ^0 – поверхностное натяжение чистого пропана [13]:

$$\sigma_0 = \sigma \cdot \epsilon^\mu (1 + \gamma_1 \epsilon + \gamma_2 \epsilon^5), \quad (9)$$

где $\sigma_s = 57.81$ мН/м, $\mu = 1.271$, $\gamma_1 = -0.144$, $\gamma_2 = 0.226$, $\epsilon = 1 - T/T_c$ ($T_c = 370.4$ К) [13],

$$\ln \left(\frac{p_s}{p_c} \right) = \frac{T_c}{T} (n_1 \epsilon + n_2 \epsilon^{1.5} + n_3 \epsilon^{2.2} + n_4 \epsilon^{4.8} + n_5 \epsilon^{6.2}), \quad (10)$$

где $n_1 = -6.7722$, $n_2 = 1.6938$, $n_3 = -1.3341$, $n_4 = -3.1876$, $n_5 = 0.94937$, $p_c = 1.2512$ МПа [12].

Функции $C_{p1}(\epsilon)$, $C_{p2}(\epsilon)$, $C_{x1}(\epsilon)$, $C_{x2}(\epsilon)$ могут быть записаны в виде

$$C_{p1} = c_{10} (1 + c_{11} \cdot \epsilon + c_{12} \cdot \epsilon^2) \quad (11)$$

$$C_{p2} = c_{20} (1 + c_{21} \cdot \epsilon + c_{22} \cdot \epsilon^2) \quad (12)$$

$$C_{x1} = c_{30} (1 + c_{31} \cdot \epsilon + c_{32} \cdot \epsilon^2) \quad (13)$$

$$C_{x2} = c_{40} (1 + c_{41} \cdot \epsilon + c_{42} \cdot \epsilon^2) \quad (14)$$

Коэффициенты уравнений (11)–(14) определены методом регрессионного анализа, значения

Таблица 3. Значения коэффициентов c_{ij} ур. (11) – (14)

j	i			
	1	2	3	4
0	–1.25239	0.80571	–0.25361	0.03217
1	–2.92379	13.2976	–1.55878	–12.31512
2	15.50458	47.84864	3.64249	42.3587

представлены в табл. 3.

На рис. 2 показаны отклонения экспериментальных данных по поверхностному натяжению σ раствора пропан–метан от значений σ_{eq} , рассчитанных по уравнениям (7) и (8) соответственно. На рис. 2 значение $\delta\sigma = \sigma - \sigma_{eq}$. В исследованном интервале температур и при давлениях до 4 МПа максимальные отклонения получены на изотерме $T = 323.15$ К: 0.085 мН/м (от уравнения (7)) и 0,092 мН/м (от уравнения (8)).

Свойства реальных растворов отличаются от свойств, рассчитанных по правилу аддитивности. При температурах ниже критической температуры низкипящего компонента (в данном случае критической температуры метана):

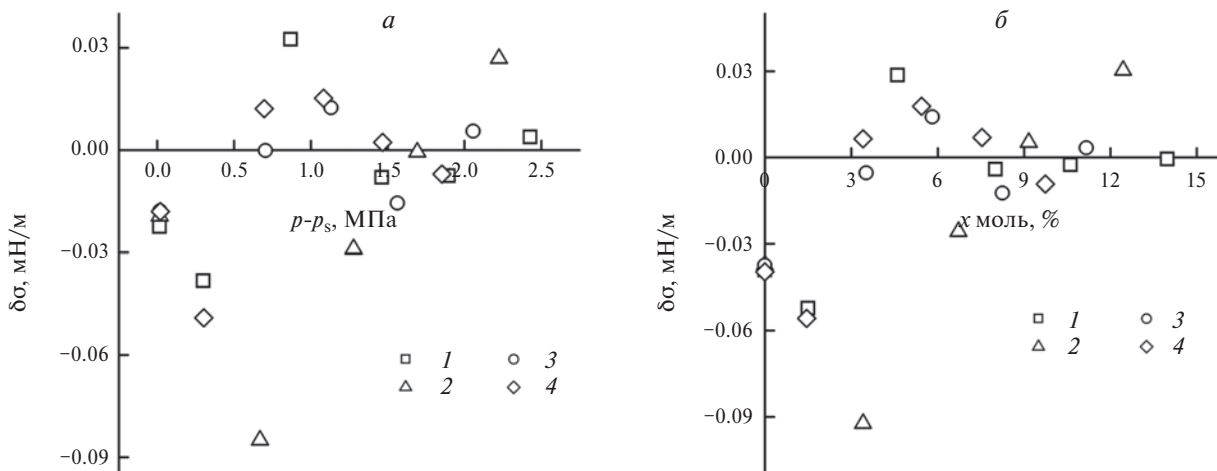


Рис. 2. Отклонения экспериментальных данных по поверхностному натяжению раствора пропан–метан от рассчитанных по уравнению (7) (а) и отклонения экспериментальных данных по поверхностному натяжению раствора пропан–метан от рассчитанных по уравнению (8) (б). (1 – $T = 318.15$ К; 2 – 323.15 ; 3 – 328.15 ; 4 – 333.15 .)

$$a_{ad}^2 = a_1^2(1-x) + a_2^2x, \quad (15)$$

где a_1^2 – капиллярная постоянная чистого пропана, a_2^2 – капиллярная постоянная чистого метана.

При температурах выше критической температуры метана ($T_c = 190.54$ К [5]):

$$a_{ad}^2 = \left(1 - \frac{x}{x_c}\right) a_1^2 \quad (16)$$

где x_c – мольная доля метана на критической линии.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по критическим параметрам раствора пропан–метан [4, 14–17]. Зависимость $x(T_c)$ была аппроксимирована уравнением вида:

$$x(T_c) = l_1 + l_2 T_c + l_3 T_c^2 + l_4 T_c^3, \quad (17)$$

где $l_1 = 15.734$ моль, %, $l_2 = 0.848$ моль, %·К⁻¹, $l_3 = -1.94802$ моль, %·К⁻², $l_4 = -1.16082 \cdot 10^{-6}$ моль, %·К⁻³.

Значения x_c для каждой изотермы рассчитаны по уравнению (17). Экспериментальные значения $a^2(x)$ меньше значений, рассчитанных по правилу аддитивности [уравнение (16)]. Величина $\Delta a^2 = a^2 - a_{ad}^2$ проявляет слабую асимметрию. Отклонения от аддитивности уменьшаются с повышением температуры. Минимумы на изотермах $\Delta a^2(x)$ с ростом температуры смещаются в сторону меньших значений концентрации метана в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В интервале температур 318.15 – 333.15 К по четырем изотермам и при давлениях, не

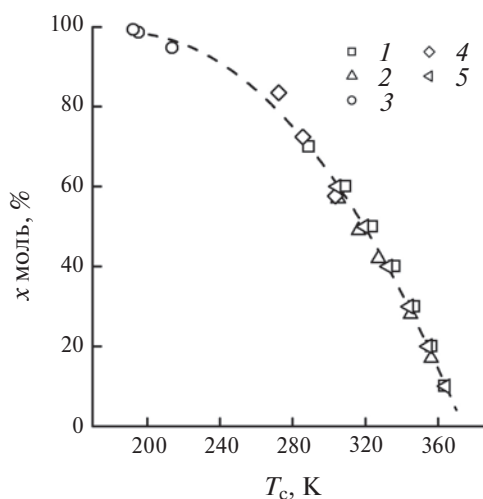


Рис. 3. Критическая линия раствора пропан–метан: 1 – [15]; 2 – [14]; 3 – [16]; 4 – [4], 5 – [17], пунктирная линия – данные, рассчитанные по уравнению (17).

превышающих 4 МПа, получены данные по капиллярной постоянной и определено поверхностное натяжение раствора пропан–метан вдоль линии насыщения. Состав раствора и ортобарические плотности определены по уравнению состояния.

Увеличение доли метана в растворе приводит к понижению как капиллярной постоянной, так и поверхностного натяжения. Измерения проводились при температурах выше критической температуры метана, поэтому исследуемый раствор можно отнести к классу газонасыщенных растворов. В отличие от водорода и гелия, растворимость которых в жидких углеводородах достаточно мала (порядка 3–4 моль, %) [7, 18], в экспериментах с раствором пропан–метан

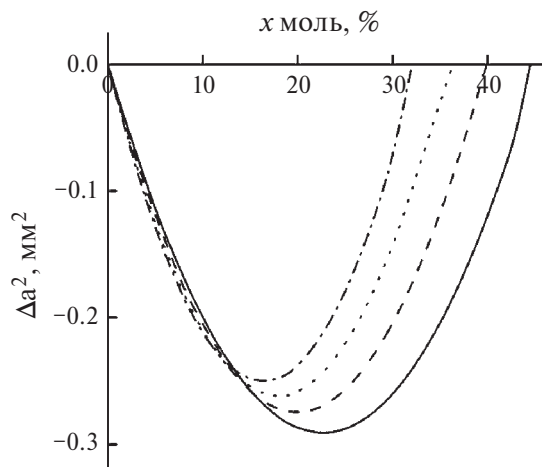


Рис. 4. Отклонение экспериментальных данных по капиллярной постоянной раствора пропан–метан от аддитивных значений, рассчитанных по уравнению (16): $T = 318.15$ К – сплошная линия; 323.15 К – штриховая линия; 328.15 К – пунктирная линия; 333.15 К – штрих-пунктирная линия.

концентрация метана достигала 14 моль, %. Даже в условиях комнатной температуры и при нормальном давлении, растворяясь в пропане метан образует однородный газовый раствор.

Дальнейшее исследование данной системы (расширение температурного и концентрационного диапазона) позволит получить новые коэффициенты уравнений (7) и (8), описывающие поверхностное натяжение раствора пропан–метан в интервале температур от тройной до критической точки растворителя (пропана).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Llovel F. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. No. 9. P. 4175.
2. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Andbaeva V.N. // J. Chem. Phys. B. 2022. V. 126. No. 51. P. 10907.
3. Паршкова М.А., Липнягов Е.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 11. С. 1554; Parshakova M.A., Lipnyagov E.B. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 11. P. 1586.
4. Seneviratne K.N., Hughes T.J., Johns M.L. et al. // J. Chem. Thermodynam. 2017. V. 111. P. 173.
5. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994.
6. Andbaeva V.N., Baidakov V.G. // Fluid Phase Equilib. 2023. V. 565. Art. No. 113644.
7. Андбаева В.Н., Хотуенкова М.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 11. С. 1541; Andbaeva V.N., Khotienkova M.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 11. P. 1575.
8. Andbaeva V., Baidakov V. // Fuel. 2020. V. 287. Art. No. 119546.
9. Андбаева В.Н., Хотуенкова М.Н., Каверин А.М. // Тезисы всеросс. конф. «XXXI Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2014). С. 506.
10. Kunz O., Klimeck R., Wagner W., Jaeschke M. The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. Düsseldorf: VDI Verlag GmbH, 2007. 555 p.
11. Волкова Е.А. Численные методы. М.: Физматлит, 2003. 249 с.
12. Lemmon E.W., McLinden M.O., Wagner W. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. P. 3141.
13. Baidakov V.G., Sulla I.I. // J. Phys. Chem. 1985. V. 59. P. 551.
14. Roof J.G., Baron J.D. // J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12. P. 292.
15. Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. // Ind. Eng. Chem. 1950. V. 42. P. 534.
16. Wichterle I., Kobayashi R. // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. P. 4.
17. Sage B.H., Lacey W.N., Schaafsma J.G. // Ind. Eng. Chem. 1934. V. 26. P. 214.
18. Андбаева В.Н., Хотуенкова М.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 210; Andbaeva V.N., Khotienkova M.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 154.
19. Sage B.H., Lacey W.N., Schaafsma J.G. // Ind. Eng. Chem. 1934. V. 26. P. 214.

Surface tension of propane–methane solution in the temperature range of 318.15–333.15 K

M. N. Khotienkova^{1, *}, V. N. Andbaeva¹

¹*The Institute of Thermal Physics of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016, Russia*

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

We presented the results of measuring of the capillary constant of a propane-methane solution along the saturation line in the temperature range of 318.15–333.15 K at pressures from the saturation pressure of pure propane up to 4 MPa. The surface tension of the solution was determined. Equations approximating the concentration and pressure dependences of surface tension are constructed.

Keywords: capillary constant, surface tension, propane, methane, solubility, gas-saturated solution

УДК 538.931

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОДИФФУЗИИ В ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН НИКЕЛЯ

© 2024 г. М. Г. Уразалиев¹*, М. Е. Ступак¹, В. В. Попов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Институт физики металлов имени М.Н. Михеева

Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

*E-mail: urazaliev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Методами атомистического моделирования проведен расчет коэффициента самодиффузии для симметричных границ зерен наклона и для границ зерен общего типа в никеле. Специальные границы зерен наклона построены в модели бикристалла, а границы зерен общего типа — в модели нанокристалла. Коэффициент самодиффузии представлен в виде температурной зависимости. Определены значения энергии активации самодиффузии.

Ключевые слова: диффузия по границам зерен, нанокристалл, никель, коэффициент самодиффузии, моделирование молекулярной динамики

DOI: 10.31857/S0367676524090034, EDN: OELQKZ

ВВЕДЕНИЕ

Самодиффузия в поликристаллических металлических материалах протекает наиболее быстро по границам зерен (ГЗ), дислокациям и другим внутренним поверхностям раздела. Среди путей ускоренной диффузии наибольший интерес представляет диффузия по границам зерен, так как она напрямую связана с такими процессами, как ползучесть, рост зерна, рекристаллизация, сверхпластичность и спекание.

Хотя в настоящее время можно исследовать атомные структуры некоторых ГЗ с использованием современных методов, таких как просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, прямое экспериментальное наблюдение диффузии по ГЗ в атомном масштабе чрезвычайно сложно. Моделирование процессов зернограничной самодиффузии дополняет экспериментальные исследования диффузии в ГЗ и делает возможным построение физической теории зернограничной диффузии.

Моделирование в теоретических исследованиях диффузии наиболее часто основано на континуальном методе исследования [1, 2], который по-прежнему актуален при рассмотрении системы границ зерен на больших масштабах, недоступных пока компьютерному атомистическому моделированию методом молекулярной динамики.

В континуальном приближении атомы отсутствуют, а среда является некоторой непрерывной субстанцией. В последние десятилетия прогресс в области вычислительной техники сделал возможным проводить диффузионные расчеты методом молекулярной динамики и получать удовлетворительную статистику на основе атомистических моделей.

Ряд исследований выявил сильную зависимость самодиффузии по ГЗ от характера ГЗ (например, малоугловые, высокоугловые, двойниковые, специальные, общего типа) [1–5]. Поэтому представляет интерес исследование самодиффузии по границам различных типов.

Моделирование зернограничной диффузии в модели бикристалла в ГЦК металлах для специальных ГЗ было проведено в ряде работ [6–15]. Во всех этих работах показано, что аналогично объемной диффузии, зернограничная диффузия контролируется преимущественно миграцией точечных дефектов. Кроме того, в работе [6] показано, что коэффициенты диффузии в специальных ГЗ с разным углом разориентации могут отличаться на несколько порядков.

Работы, в которых бы моделировалась зернограничная самодиффузия в никеле, почти отсутствуют в литературе, и только в работе [10] выполнено моделирование зернограничной диффузии в никеле для симметричной ГЗ и ассиметричных ГЗ наклона $\Sigma 5(310)$.

Для исследования зернограничной диффузии в поликристалле, содержащем набор различных типов границ зерен (преимущественно границ общего типа), подходит так называемая модель нанокристалла, то есть поликристалла со средним размером зерен порядка 10 нм со случайной ориентацией кристаллитов. Использование модели нанокристалла в атомистическом моделировании выгодно в вычислительном отношении.

Работы по исследованию самодиффузии в нанокристаллах железа и меди методом молекулярной динамики проводились в работах [16–18]. Эти работы в основном посвящены влиянию среднего размера зерна на зернограничную диффузию, и показано, что размерный эффект не имеет значительного влияния на зернограничную диффузию, особенно начиная со среднего размера зерна ~6 нм.

В дополнение к существующим работам по моделированию [16–18] имеется работа по экспериментальному исследованию самодиффузии в нанокристаллическом никеле [19].

Основная цель настоящей работы заключается в исследовании самодиффузии в границах зерен никеля на основе атомистических моделей нанокристалла (НК) и бикристалла.

Задачами работы являются расчет структуры и энергии ГЗ, энергии образования вакансий и коэффициента самодиффузии в бикристалле никеля на примере специальных ГЗ наклона $\langle 110 \rangle$: $\Sigma 9(114)$, $\theta = 38.942^\circ$; $\Sigma 11(113)$, $\theta = 50.479^\circ$; $\Sigma 3(111)$, $\theta = 109.471^\circ$; $\Sigma 11(332)$, $\theta = 129.521^\circ$ и $\Sigma 9(221)$, $\theta = 141.058^\circ$, а также построение нанокристалла никеля с границами зерен со случайной разориентацией и расчет коэффициента самодиффузии в нем.

При исследовании самодиффузии в бикристалле предполагался вакансионный механизм самодиффузии. Эта модель не может использоваться при слишком высоких температурах, при которых ГЗ становятся сильно разупорядоченными и понятие точечных дефектов может потерять смысл [20]. Таким образом, наши расчеты относятся к диффузии при относительно низких и средних температурах, при которых ГЗ имеют хорошо определенную упорядоченную структуру. При исследовании самодиффузии в нанокристалле предполагался механизм самодиффузии посредством сильно делокализованных вакансий, который также называется механизмом избыточного свободного объема [21]. Результаты моделирования сравниваются с имеющимися экспериментальными результатами.

МЕТОДЫ

Расчеты проводились с использованием программы LAMMPS [22]. В качестве визуализатора для анализа структур использовалась программа OVITO [23]. В простом случае вполне можно

использовать потенциалы Морзе [24], однако в нашем случае для расчетов использовался потенциал погруженного атома для никеля [25]. Выбор этого потенциала обусловлен тем, что рассчитанные период решетки, значения упругих модулей, энергии когезии и энергии образования вакансий достаточно близки к экспериментальным значениям, как показано в [26].

Для нахождения конфигурации соответствующей минимальной энергии использовался так называемый метод молекулярно-статического моделирования.

При моделировании бикристалла система содержала два блока, моделирующих зерна. Для каждого блока использовались периодические граничные условия по всем трем направлениям. Структуру и энергию ГЗ для каждой взаимной ориентировки блоков получали для различных начальных конфигураций в результате поиска локального минимума энергии методом сопряженных градиентов [27]. В дальнейшем анализировали структуру, соответствующую глобальному минимуму энергии. Схема трехмерного периодического расчетного блока моделирования, содержащего бикристалл, и поиск ГЗ с минимальной энергией образования подобны используемым в работе [28].

Энергию ГЗ, E_{gb} , рассчитывали с помощью выражения:

$$E_{gb} = \frac{E_p - N_{\text{atom}} E_{\text{coh}}}{2S}, \quad (1)$$

где E_p — полная потенциальная энергия бикристалла после минимизации энергии, N_{atom} — число атомов в системе, E_{coh} — энергия когезии (энергия связи, приходящаяся на один атом решетки идеального кристалла), S — площадь ГЗ. Наличие двух границ учитывает удвоенная площадь S в знаменателе.

В работе были рассчитаны энергии образования вакансий в разных позициях в исследуемых ГЗ и на разном расстоянии от плоскости границы.

Энергию образования вакансий рассчитывали по формуле:

$$E_v = E_f - (N_0 - 1) \frac{E_i}{N_0}. \quad (2)$$

Здесь E_i — начальная энергия системы до удаления атома, N_0 — общее число атомов, E_f — энергия системы после удаления атома. Член E_i/N_0 — энергия, приходящаяся на один атом.

Энергия образования вакансии определялась как энергия, необходимая для удаления атома из позиции в ГЗ и создания его бесконечно далеко от ГЗ. Для расчета коэффициента диффузии применялся метод прямой молекулярной динамики. Использовался изотермоизобарический ансамбль (NPT). Изменение температуры контролировалось при помощи термостата Нозе–Гувера [29, 30].

Чтобы избежать миграции ГЗ, использовали фиксированные условия на границах моделируемого блока, которые реализовывались путем отключения термостата в атомах на краях блока моделирования, находящихся в области шириной около 0.5 нм.

Коэффициент самодиффузии рассчитывали на основании среднего квадратичного смещения в диапазоне температур от 850 К до 1200 К. Предварительно границу отжигали в течение 0.5 нс. Время моделирования самодиффузии составляло 5 нс для бикристалла и 1 нс для нанокристалла.

Нанокристалл построен на основе алгоритма Вороного в программе ATOMSK [31]. Зерна в нанокристалле разориентированы случайным образом, средний размер зерна составляет 8 нм. Блок моделирования содержит 7334 89 атомов никеля. Использовали периодические граничные условия во всех направлениях. Полученную модель нанокристалла нагревали, подвергали выдержке при постоянной температуре (отжигу) и охлаждали подобно тому, как это делалось в работе [32].

Расчет самодиффузии по специальным ГЗ в бикристалле проводили в плоскости границ зерен в двух направлениях: в направлении оси наклона (направление z) и перпендикулярно ей (направление x). На основании исследований энергий образований точечных дефектов в различных материалах, выполненных в работах [33, 34], ширину ГЗ полагали равной ~ 1.5 нм.

Коэффициенты зернограничной самодиффузии D_x , D_z , в направлениях перпендикулярном и параллельном оси наклона, рассчитывались на основании среднего квадратичного смещения атомов в ГЗ по формулам:

$$D_x = \frac{\langle x_i^2(t) \rangle}{2t} \cdot \frac{n}{N}, D_z = \frac{\langle z_i^2(t) \rangle}{2t} \cdot \frac{n}{N}, \quad (3)$$

где $\langle x_i^2(t) \rangle$ и $\langle z_i^2(t) \rangle$ – среднее квадратичное смещений атомов в соответствующих направлениях вдоль зернограничной плоскости за время t , n – количество атомов в ГЗ в блоке моделирования, N – число атомов, приходящихся на 1 вакансию в условиях равновесия. Множитель n/N добавлен, чтобы учесть, что количество атомов в ГЗ в блоке моделирования отличается от количества атомов, приходящихся на 1 вакансию. Предварительно в ГЗ создавалась 1 вакансия в позиции с минимальной энергией образования.

Количество атомов, приходящихся на 1 вакансию, рассчитывалось как величина обратная равновесной концентрации вакансий, C_v :

$$N = \frac{1}{C_v}. \quad (4)$$

При расчете равновесной концентрации вакансий мы предполагали, что в реальном материале вакансий с минимальной энергией образования подавляющее большинство. С учетом этого

равновесная концентрация вакансий рассчитывалась по формуле:

$$C_v = \exp\left(-\frac{E_{vmin}}{kT}\right), \quad (5)$$

где E_{vmin} – минимальная энергия образования вакансии в границе зерна, T – абсолютная температура.

Эффективный коэффициент самодиффузии в нанокристалле рассчитывали по следующей формуле:

$$D_{eff} = \frac{\langle r_i^2 \rangle}{6t}, \quad (6)$$

где $\langle r_i^2 \rangle$ – среднее квадратичное смещение, t – время моделирования.

Согласно уравнению Максвелла–Гарнетта, эффективный коэффициент самодиффузии равен [35]

$$D_{eff}(d) = \frac{D_{gb}[2gD_{gb} + (3 - 2g)D_l]}{(3 - g)D_{gb} + gD_l}, \quad (7)$$

где D_{gb} – коэффициент зернограничной диффузии, D_l – коэффициент объемной диффузии, g – доля междолинных атомов.

С учетом того, что $D_{gb} \gg D_l$, выражение (7) приводится к виду:

$$D_{eff}(d) \approx \frac{2g}{3 - g} D_{gb} = \frac{2\delta}{d - \delta} D_{gb}. \quad (8)$$

Поскольку в случае поликристалла с условно одинаковыми кубическими зернами $g = \frac{3\delta}{d}$, выражение (8) может быть преобразовано к виду [36]:

$$D_{eff}(d) = \frac{2\delta}{d - \delta} D_{gb}, \quad (8a),$$

откуда следует, что

$$D_{gb} = \frac{D_{eff}(d - \delta)}{2\delta}, \quad (9)$$

где d – средний размер зерна, δ – ширина зернограничной области.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример блока моделирования представлен на рис. 1. Структура исследованных границ зерен в модели бикристалла представлена на рис. 2. ГЗ с осью $[1\bar{1}0]$ в бикристалле подвергались МД отжигу для того, чтобы проверить термическую устойчивость при конечных температурах, при которых структура ГЗ не разрушается. В ходе этой процедуры выявлено, что все рассматриваемые ГЗ устойчивы до 1200 К в течение всего времени моделирования. В табл. 1 приведены параметры рассматриваемых в настоящей работе ГЗ.

Так как в НК представлены в основном ГЗ общего типа с относительно несовершенной структурой с разной разориентацией, а объемная доля ГЗ

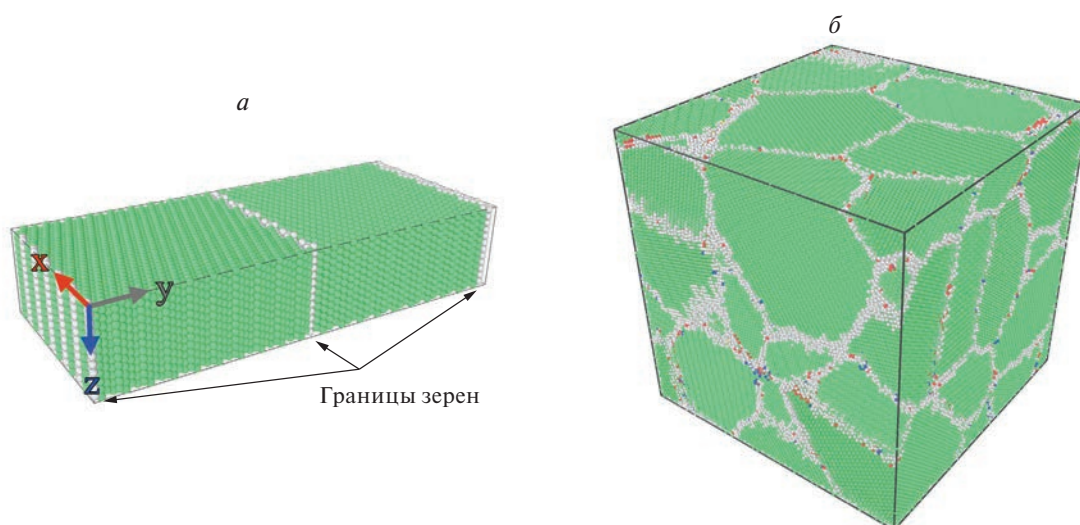


Рис. 1. Модель бикристалла (а) и нанокристалла (б) никеля, используемая в настоящей работе, визуализированная с помощью анализатора структуры CNA [37] в программе OVITO. Зеленым цветом обозначена ГЦК решетка атомов никеля, синим и красным – ОЦК и ГПУ соответственно. Серым цветом обозначены остальные атомы (зернограничная сетка).

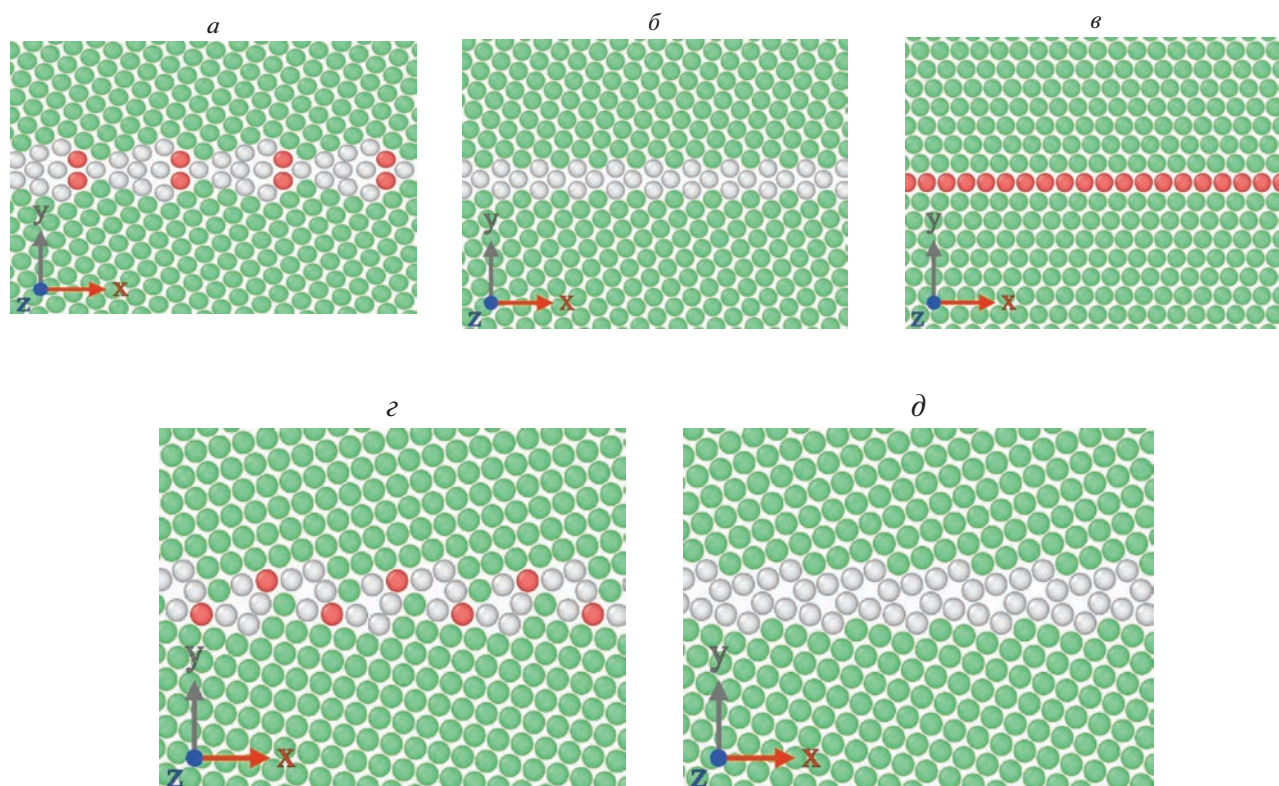


Рис. 2. Структура исследуемых в настоящей работе ГЗ: $\Sigma 9(114)$ (а), $\Sigma 11(113)$ (б), $\Sigma 3(111)$ (в), $\Sigma 11(332)$ (г), $\Sigma 9(221)$ (д). Структура визуализирована с помощью анализатора структуры CNA [37] в программе OVITO. Зеленым цветом обозначена ГЦК решетка атомов никеля, синим и красным – ОЦК и ГПУ соответственно. Серым цветом обозначены остальные атомы (зернограничная сетка), красным – решетка ГПУ.

Таблица 1. Параметры исследуемых ГЗ, количество атомов в блоке моделирования: энергия ГЗ ($E_{ГЗ}$), энергия активации самодиффузии (Q) по направлению вдоль ($\parallel$) и перпендикулярно ($\perp$) оси наклона ГЗ, минимальная энергия образования вакансии (E_{vac}).

Σ	Θ	Плоскость	Кол-во атомов	$E_{ГЗ}$, мДж/м ²	E_{vac} , эВ	Q , эВ/атом	
						$\perp$	$\parallel$
9	38.94	(114)	260 64	970	1.14	1.48	1.78
11	50.48	(113)	253 44	469	1.3	1.69	1.93
3	109.5	(111)	201 60	68	1.6	2.28	2.73
11	129.52	(332)	254 88	1058	0.8	2.35	2.07
9	141.06	(221)	207 36	1277	0.91	2.29	2.01

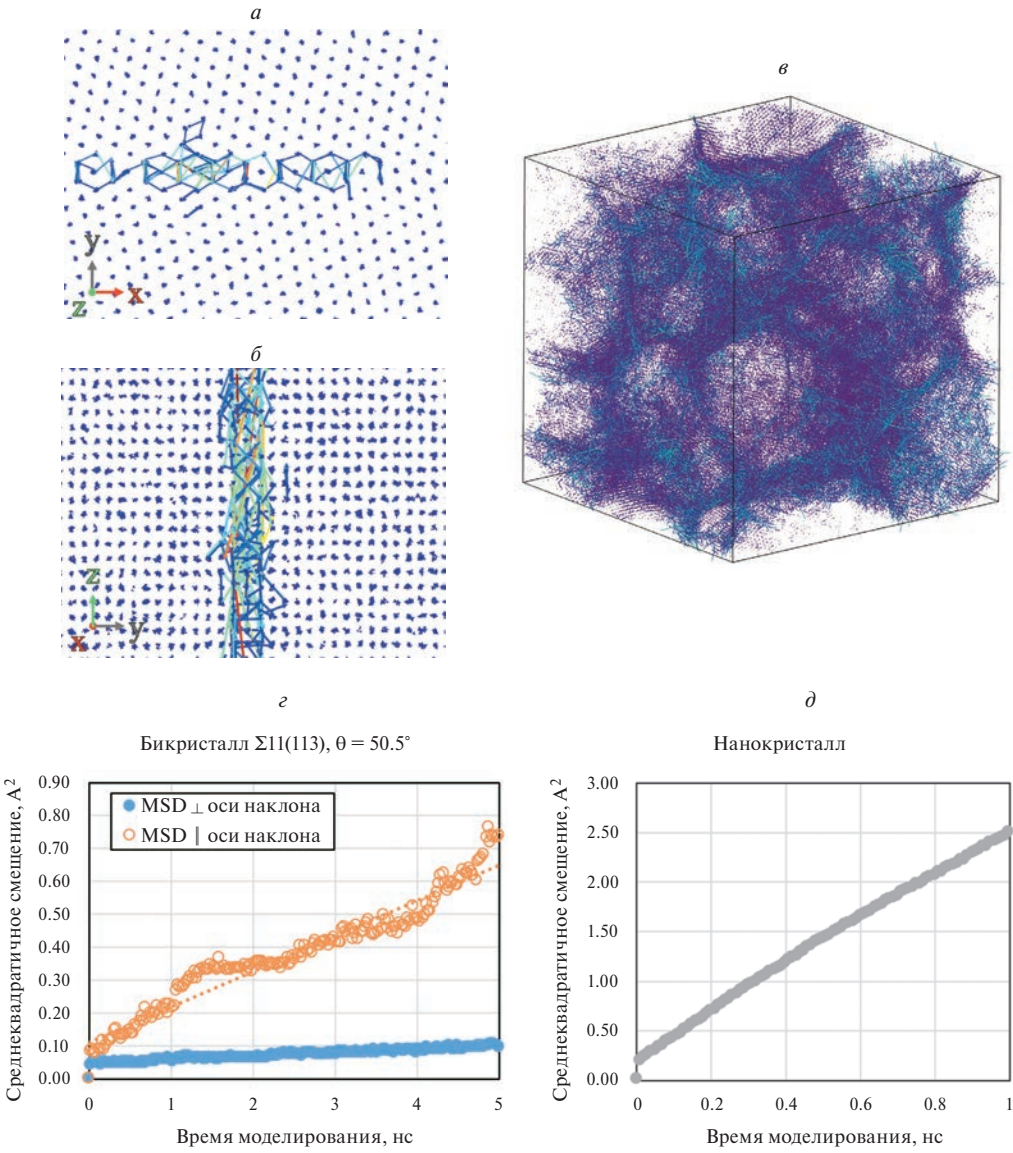


Рис. 3. Пример траектории смещения атомов при температуре 1100К в ГЗ $\Sigma 11(113)$ с разных ракурсов (а, б), в нанокристалле (в) и график зависимости среднеквадратичного смещения (г, д) для бикристалла и нанокристалла соответственно. Смещения визуализированы с помощью модификатора Displacement vector в программе OVITO.

относительно велика, при моделировании диффузии в модели НК нет необходимости искусственно создавать вакансии. Вместо этого все дефекты, посредством которых осуществляется самодиффузия, возникают самостоятельно при проведении МД моделирования.

Расчет самодиффузии проводился для температур в диапазоне от 850 К до 1200 К. Пример траектории смещения атомов и значение среднеквадратичного смещения для температуры 1100 К (для бикристалла и нанокристалла) приведены на рис. 3. Температурные зависимости рассчитанных коэффициентов зернограничной самодиффузии представлены на рис. 4.

Представленные температурные зависимости коэффициента диффузии (рис. 4) свидетельствуют о более быстрой диффузии в нанокристалле (+), чем в специальных границах. Энергия активации самодиффузии по ГЗ в нанокристалле была значительно меньше (0.56 эВ/атом), чем энергии активации самодиффузии по специальным ГЗ наклона (1.48–2.32 эВ/атом). Различие между диффузией в бикристалле и нанокристалле может объясняться наличием в нанокристалле большой объемной доли тройных стыков.

Кроме того, механизм диффузии в каждом случае различный. Самодиффузия в специальных ГЗ протекает по вакансионному механизму. Самодиффузия в нанокристалле, по-видимому, протекает по другому механизму. В работе [16] было впервые высказано предположение о возможности

реализации самодиффузии в нанокристалле по механизму избыточного свободного объема. Наличие избыточного свободного объема в ГЗ нанокристалла связано с наличием небольших свободных областей. Именно посредством этих областей, по-видимому, и осуществляется самодиффузия.

В ходе нашего исследования сделана попытка сравнить самодиффузию, протекающую по вакансионному механизму, с самодиффузией по механизму избыточного свободного объема.

Следует отметить особенности самодиффузии в двойниковой ГЗ $\Sigma 3(111)$ с углом разориентации 109.5° . Диффузия в данной границе проходит медленнее всего. Минимальная энергия образования вакансий в данной ГЗ имеет значения близкие к энергии образования вакансии в объеме. Вакансиям менее выгодно образовываться в ГЗ $\Sigma 3(109.5)$, чем в других исследуемых ГЗ наклона, поэтому коэффициент самодиффузии в ГЗ $\Sigma 3(111)$ меньше, а энергия активации самодиффузии выше, чем в других ГЗ. Энергия двойниковых ГЗ минимальна относительно других ГЗ наклона. Двойниковая ГЗ обладает зеркальной симметрией. Вследствие этого ярко выраженная зернограничная область с отличной структурой в ней отсутствует. Имеется лишь атомная плоскость (рис. 2в), совпадающая с зернограничной кристаллографической плоскостью (111).

Энергия активации самодиффузии в симметричных ГЗ в модели бикристалла соответствуют диапазону значений 1.48–2.32 эВ/атом. Экспериментальное исследование самодиффузии никеля

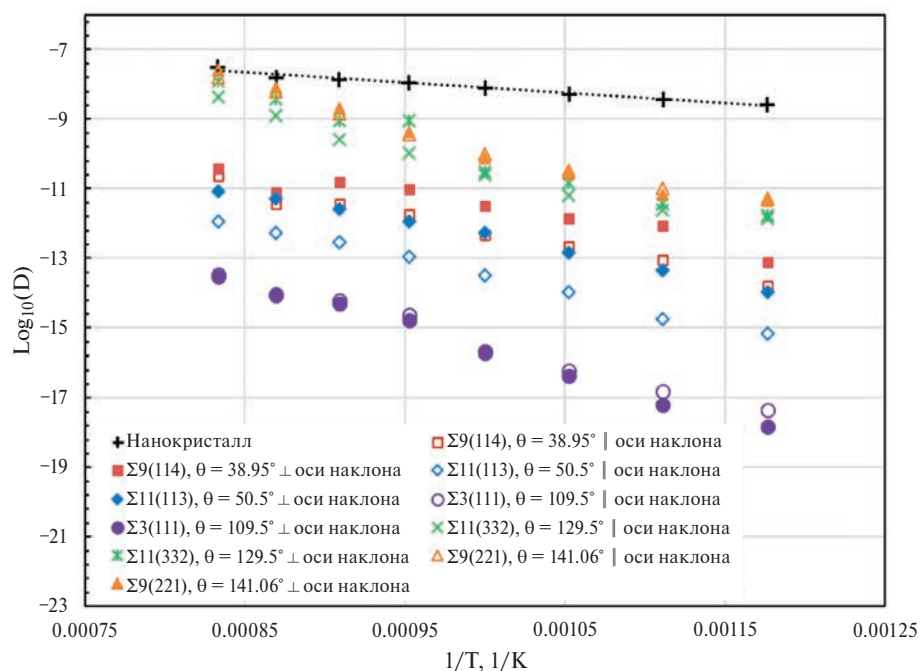


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии в исследуемых в настоящей работе ГЗ никеля.

в специальных границах зерен наклона дает среднее значение энергии активации 1.74 эВ/атом [39], что лежит в диапазоне значений, полученных в настоящей работе.

Экспериментальное исследование зернограницной самодиффузии в нанокристаллическом никеле было выполнено в работе [19], и было показано, что энергия активации зернограницной диффузии в нанокристаллическом никеле (0.48 эВ/атом) значительно меньше энергии активации зернограницной самодиффузии в крупнозернистом поликристалле никеля (1.03 эВ/атом [40]).

Энергия активации зернограницной диффузии в нанокристалле никеля, определенная в настоящем исследовании на основании результатов моделирования, составляет 0.56 эВ/атом. Это также много меньше энергии активации зернограницной диффузии в крупнозернистом поликристаллическом никеле и удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением, полученным в работе [19], особенно с учетом того, что в этой работе исследовался никель со значительно большим размером зерен (~ 70 нм), чем тот, для которого проводилось моделирование (~ 8 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами компьютерного моделирования выполнен расчет структуры и энергии ГЗ и энергии образования вакансий в пяти симметричных границах наклона $\langle 110 \rangle$ в Ni. Показано, что наиболее совершенную структуру и наименьшую энергию имеет двойниковая граница $\Sigma 3(111)[1\bar{1}0]$. Эта ГЗ имеет наибольшую минимальную энергию образования вакансии по сравнению с другими ГЗ.

Выполнено моделирование самодиффузии в исследуемых специальных ГЗ и построены температурные зависимости коэффициентов зернограницной самодиффузии, на основании которых определены энергии активации. Показано, что диффузия наиболее медленно протекает в двойниковой ГЗ. Энергия активации самодиффузии для этой ГЗ наибольшая.

Показано, что имеющееся в литературе экспериментальное значение энергии активации самодиффузии по специальным ГЗ наклона лежит в диапазоне значений, полученных в настоящей работе.

Построен нанокристалл никеля с границами зерен со случайной ориентацией. Показано, что самодиффузия по ГЗ в нанокристалле протекает более интенсивно по сравнению со специальными симметричными ГЗ наклона. В качестве возможных причин этого можно предполагать большую объемную долю тройных стыков в нанокристалле, а также различие механизмов диффузии: в специальных ГЗ наклона диффузия протекает исключительно по вакансионному механизму, а в ГЗ в нанокристалле, по-видимому, реализуется механизм

избыточного свободного объема, что проиллюстрировано в дополнительных материалах в [41,42].

Сравнение рассчитанной энергии активации зернограницной диффузии в нанокристалле удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки России «Функция», номер госрегистрации 122021000035-6. При проведении работ был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульков В.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1232; Kul'kov V.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1043.
2. Звягинцева А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1290; Zvyginceva A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1097.
3. Mishin Y., Herzig C. // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 260. P. 55.
4. Kaur I., Mishin Y., Gust W. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion. John Wiley, 1995. 5536 p.
5. Budke E., Herzig C., Prokofjev S., Shvindlerman L.S. // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 207. P. 465.
6. Suzuki A., Mishin Y. // Interface Sci. 2003. V. 11. P. 131.
7. Nomura M., Adams J.B. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 3202.
8. Koblinski P., Wolf D., Phillpot S.R., Gleiter H. // Philos. Mag. A. 1999. V. 79. P. 2735.
9. Sorensen M.R., Mishin Y., Voter A.F. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. No. 6. P. 3658.
10. Mendelev M.I., Zhang H., Srolovitz D.J. // J. Mater. Res. 2005. V. 20. P. 1146.
11. Mishin Y., Asta M., Li J. // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 1117.
12. Bai X.M., Voter A.F., Hoagland R.G. et al. // Science. 2010. V. 327. P. 1631.
13. Bai X.M., Vernon L.J., Hoagland R.G. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 214103.
14. Uberuaga B.P., Vernon L.J., Martinez E., Voter A.F. // Sci. Reports. 2015. V. 5. No. 1. P. 9095.
15. Mohammadzadeh R., Mohammadzadeh M. // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. Art. No. 035102.
16. Wang Y.J., Gao G.J.J., Ogata S. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. Art. No. 115413.
17. Mohammadzadeh M., Mohammadzadeh R. // Comput. Mater. Sci. 2017. V. 129. P. 239.
18. Mohammadzadeh R. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. No. 13. P. 135103.
19. Bokstein B.S. // NSMs. 1995. V. 6. P. 873.

20. Yamakov P.V., Wolf D., Phillpot S.R., Gleiter H. // Acta Mater. 2002. V. 50. No. 1. P. 61.
21. Shvindlerman L.S., Gottstein G., Ivanov V.A. et al. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 7725.
22. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. No. 1. P. 1.
23. Stukowski A. // Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. Art. No. 015012.
24. Семенов М.Ю., Королев И.П., Арестов В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 7. С. 948; Semenov M.Yu., Korolev I.P., Arestov V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 7. P. 728.
25. Stoller R.E., Tamm A., Béland L.K. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2016. V. 12. No. 6. P. 2871.
26. Уразалиев М.Г., Ступак М.Е., Попов В.В. // Физ. металл. металловед. 2021. Т. 122. С. 713; Urazaliev M.G., Stupak M.E., Popov V.V. // Phys. Metals. Metallogr. 2021. V. 122. P. 665.
27. Polyak B.T. // USSR Comput. Math. Math. Phys. 1969. V. 9. No. 4. P. 94.
28. Tschopp M.A., Solanki K.N., Gao F. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Art. No. 064108.
29. Nosé S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. No. 1. P. 511.
30. Hoover W.G., Holian B.L. // Phys. Lett. Sect. A. 1996. V. 211. P. 253.
31. Hirel P. // Comput. Phys. Comm. 2015. V. 197. P. 212.
32. Wagih M., Schuh C.A. // Scripta Mater. 2023. V. 237. Art. No. 115716.
33. Starikov S., Mrovec M., Drautz R. // Acta Mater. 2020. V.188. P. 560.
34. Frolov T., Olmsted D., Asta M. et al. // Nature Commun. 2013. V. 4. No. 1. Art. No. 1899.
35. Maxwell-Garnett J.C., Larmor J.Xii // Philos. Trans. Royal Soc. Lond. A. Contain. Pap. Math. Phys. Char. 1904. V. 203. No. 359–371. P. 385.
36. Hart E.W. // Acta Metallurg. 1957. V. 5. No. 10. P. 597.
37. Faken D., Jónsson H. // Comput. Mater. Sci. 1994. V. 2. No. 2. P. 279.
38. Fultz B., Frase H. // Hyperfine Interact. 2000. V. 130. P. 81.
39. Canon R.F., Stark J.P. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. No. 11. P. 4366.
40. Бокштейн С.З., Кишкин С.Т., Мишин Ю.М., Разумовский И.М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1125.
41. https://drive.google.com/drive/folders/117hFltef46fj3GGeHexiGVwocHSHv4J-?usp=drive_link
42. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.23789.60641>

Atomistic simulation of self-diffusion in nickel grain boundaries

M. G. Urazaliev^{1,*}, M. E. Stupak¹, B. B. Popov¹

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108, Russia

*e-mail: urazaliev@imp.uran.ru

The self-diffusion coefficient for symmetrical tilt boundaries and for the general type of grain boundaries in nickel has been calculated by atomistic simulation methods. The special tilt grain boundaries have been simulated in the bicrystal model, and the general type of grain boundaries in the nanocrystal model. The self-diffusion coefficient is presented as a temperature dependence. The activation energies of self-diffusion have been determined.

Keywords: grain boundary diffusion, nanocrystal, nickel, self-diffusion coefficient, molecular dynamics simulation

УДК 537.622.4

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ 2D-МАГНЕТИКА НА ПОДЛОЖКЕ

© 2024 г. И. В. Мальцев¹*, И. А. Кузнецов¹, И. В. Бычков¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Челябинский государственный университет», Челябинск, Россия

*E-mail: malts_iv@mail.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Изучено влияние температуры, внешнего магнитного поля и немагнитной подложки на двумерный магнетик со скирмионной структурой. Исследование выполнено с помощью Монте-Карло моделирования. Скирмионная структура обеспечивалась наличием взаимодействия Дзялошинского–Мория и анизотропии в энергии системы. Влияние подложки описывалось потенциалом Френкеля–Конторовой.

Ключевые слова: ферромагнитная плёнка, потенциал Френкеля–Конторовой, скирмион, Монте–Карло моделирование

DOI: 10.31857/S0367676524090043, EDN: OEKNGT

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию свойств наноструктур на основе 2D-магнитных материалов обусловлен широкой перспективой их применения в качестве электронных устройств спинтроники. 2D-магнетики делают возможным создание нового типа энергонезависимой памяти с более высокой плотностью записи. В качестве единицы информации в такой памяти могут выступать топологически защищенные вихреобразные спиновые структуры – скирмионы.

Кроме топологической устойчивости скирмионов, к их достоинствам можно отнести возможность управления посредством спин-поляризованного тока очень малой плотности [1, 2], что положительно отражается на энергопотреблении устройств. Способы получения одиночных скирмионов нанометрового масштаба исследовались в работах [1–8], формирование скирмионных кристаллов [9–12], движение скирмионов индуцируемое спин-поляризованным током [1, 3, 4, 13], а также способы детектирования [14, 15] и удаления [16] скирмионов.

Одним из механизмов образования скирмионов является наличие антисимметричного взаимодействия Дзялошинского–Мория [17, 18], которое конкурирует с обменным взаимодействием. В работе [19] показана возможность управления взаимодействием Дзялошинского–Мория, и соответственно динамикой скирмионов, с помощью электрического поля. А в работе [24] экспериментально показано влияние

магнитного поля на положение и размеры скирмионов в тонких пленках CoPt. Условия формирования скирмионной решетки в тонкой пленке, состоящей из антиферромагнитного и сегнетоэлектрического слоев, исследовалось в работе [25].

Одними из многих материалов, в которых возможно образование магнитных скирмионов, являются кубические нецентросимметричные магнетики. В них может присутствовать неколлинеарные спиновые конфигурации, которые могут состоять из одной или нескольких спиралей, тем самым образуя скирмионы. MnSi со структурой B20 является примером геликоидального магнетика. В экспериментальной работе по рассеянию нейтронов [20] в MnSi получена двумерная скирмионная фаза, которая может быть представлена как гибридное состояние, состоящее из трех спиралей с волновыми векторами, формирующими между собой угол 120°.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использована 3D-модель Гейзенберга на квадратной решетке. Взаимодействие Дзялошинского–Мория лежит в плоскости (x, y) для получения геликоидальной конфигурации спинов, внешнее магнитное поле приложено вдоль оси z. Гамильтониан такой модели будет выглядеть [21]:

$$H = -J \sum_{i,j} \vec{S}_{i,j} \cdot (\vec{S}_{i,j+1} + \vec{S}_{i+1,j}) - \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
& -D \sum_{i,j} \left(\left(\vec{S}_{i,j} \times \vec{S}_{i,j+1} \right)_x + \left(\vec{S}_{i,j} \times \vec{S}_{i+1,j} \right)_y \right) + \\
& A_1 \sum_{i,j} \left(\left(S_{i,j}^x \right)^4 + \left(S_{i,j}^y \right)^4 + \left(S_{i,j}^z \right)^4 \right) - \\
& -A_2 \sum_{i,j} \left(S_{i,j}^x S_{i,j+1}^x + S_{i,j}^y S_{i+1,j}^y \right) - h \sum_{i,j} S_{i,j}^z,
\end{aligned}$$

где J – обменный интеграл ферромагнитного взаимодействия, в данной работе мы приняли $J = 1$, D – взаимодействие Дзялошинского–Мория, A_1 и A_2 – постоянные анизотропии (в данной работе мы приняли $A_1 = 0.5$), h – внешнее магнитное поле. Моделирование выполнялось на решетке размером 18×18 , поэтому отношение D/J было выбрано равным $\sqrt{6}$, что дает значение волнового вектора $k = 2\pi/6$, позволяющее разместить несколько периодов спирали. Для упрощения моделирования, постоянная решетки, как и постоянная Больцмана были выбраны равными единице. При моделировании был использован стандартный алгоритм Метрополиса. Первые $2 \cdot 10^6$ МК шагов на спин для каждой температуры отбрасывались, термодинамические параметры рассчитывались в течении следующих $2 \cdot 10^6$ МК шагов на спин.

Анализ полученных конфигураций магнитной системы был выполнен с помощью Фурье-преобразования $\langle \vec{S}_k^- \rangle = \sum_{\vec{r}} \langle \vec{S}_{\vec{r}}^- \rangle e^{-i\vec{k}\vec{r}}$ усредненной спиновой конфигурации $\langle \vec{S}_{\vec{r}}^- \rangle$. Для определения типа полученной конфигурации строился профиль интенсивностей $\left| \langle \vec{S}_k^- \rangle \right|^2$ в плоскости (k_x, k_y) .

Варьируя параметры анизотропии и внешнего поля, можно добиться нескольких видов спиновых конфигураций. Фазовая диаграмма данной системы получена в работе [21]. В данной работе исследовались 3 скирмионные фазы с параметрами $(A_2, h) = (2, 0)$ – фаза SC_1 , $(3, 0)$ – фаза SC_2 , $(1, 2)$ – фаза SC_h , имеющие различные спиновые конфигурации и профили интенсивностей, которые изображены на рис. 1 (при $T = 0.01$).

Фаза SC_1 и SC_2 образуются в результате суперпозиции двух спиновых спиралей, о чем наглядно свидетельствует их профиль интенсивности. При этом видно, что интенсивность одной из спиралей в SC_1 заметно меньше другой. Фаза SC_h промодулирована в трех направлениях, отстоящих друг от друга на 120° . Профиль интенсивности для фазы SC_h имеет шестиугольную форму.

Для исследования влияние магнитного поля на магнитную структуру системы рассчитывалась локальная хиральность по формуле

$$8\pi\chi_{i,j} = \vec{S}_{i,j} \cdot \left(\left(\vec{S}_{i,j+1} \times \vec{S}_{i+1,j} \right) + \left(\vec{S}_{i,j-1} \times \vec{S}_{i-1,j} \right) \right) \quad (2)$$

Изменение локальной хиральности при увеличении магнитного поля схематически обозначено на рис. 2. При $h = 0$ для фаз SC_1 и SC_2 отчетливо видны области формирования скирмионов (светлые участки) и антискирмионов (темные участки). С увеличением магнитного поля периодическая структура разрушается и появляются одиночные скирмионы. При низком значении анизотропии A_2 и в отсутствии поля h система находится в фазе $\vec{S}\vec{S}$ со спиральным упорядочением спинов в плоскости (x, y) . С повышением магнитного поля спиральная фаза переходит в скирмионную SC_h , но при дальнейшем увеличении поля одиночные скирмионы не появляются.

Влияние температуры на спиновую структуру можно исследовать с помощью определения параметра порядка, что непросто сделать для неколлинеарного расположения спинов [10]. Для этого необходимо провести сравнение спиновой конфигурации $\vec{S}_{\vec{r}}$ при температуре T на каждом шаге моделирования с основным состоянием системы. Далее нужно провести усреднение по всем шагам и по всем спинам. Таким образом, параметр порядка Q определяется аналогично параметру порядка Эдварда–Андерсона для спиновых стекол [22]:

$$Q(T) = \frac{1}{L^2 n_{\text{шаг}}} \sum_{\vec{r}} \sum_{n_{\text{шаг}}} \vec{S}_{\vec{r}}(T) \cdot \vec{S}_{\vec{r}}^0, \quad (3)$$

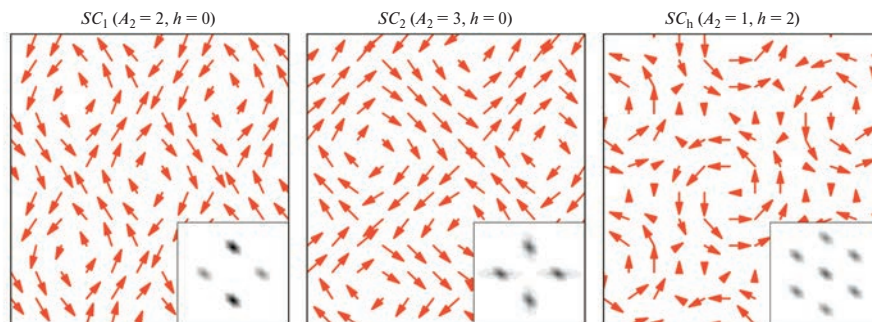


Рис. 1. Спиновая конфигурация и профиль интенсивностей для скирмионных фаз при низкой температуре ($T = 0.01$). Стрелками обозначены направления спинов в плоскости XY .

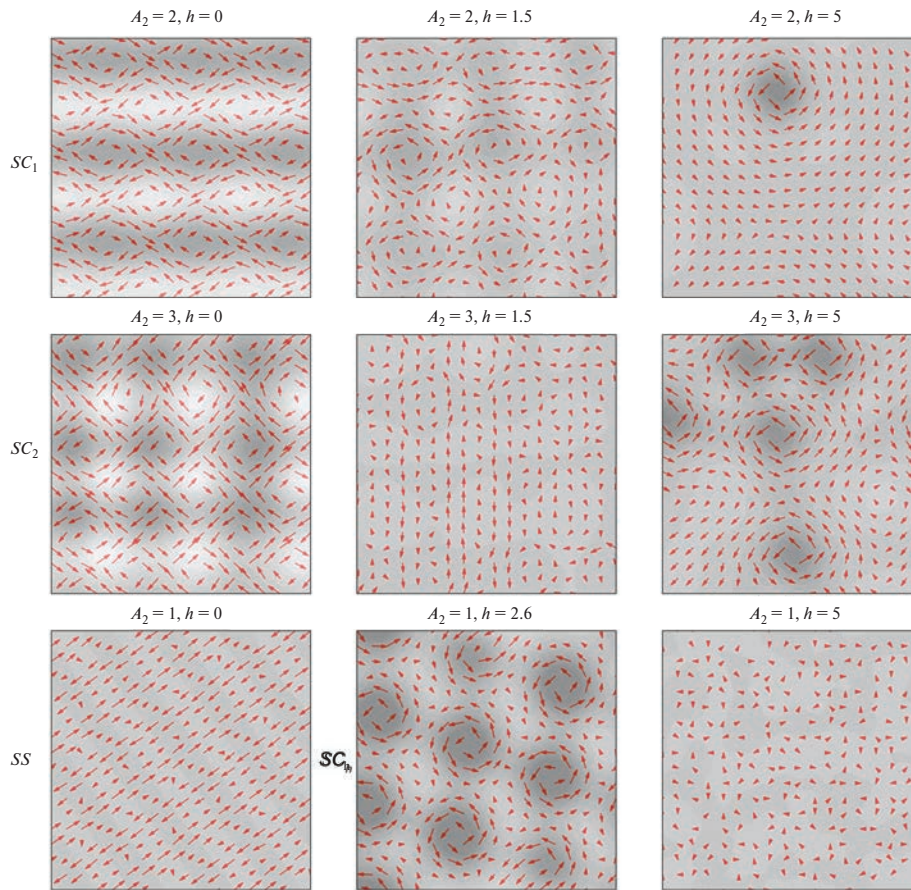


Рис. 2. Изменение магнитной структуры фаз SC_1 , SC_2 , SS под действием магнитного поля. Темными и светлыми участками обозначены значения локальной хиральности χ_{ij} . Стрелками обозначены направления спинов в плоскости XY .

где $\vec{S}_r(T)$ — конфигурация магнитной системы при температуре T для каждого шага Монте–Карло, $n_{\text{шаг}}$ — общее количество шагов Монте–Карло, L — размер решетки, $\vec{S}_r^0$ — основное состояние магнитной системы. При таком определении параметр порядка $Q(T)$ будет близок к единице, когда все спины в текущей конфигурации слабо отклоняются от основного состояния, а при переходе в парамагнитную фазу $Q(T)$ будет близок к нулю.

Далее необходимо рассмотреть вопрос о том, является ли скирмионная фаза основным состоянием исследуемой системы. Для этого были рассчитаны конфигурации магнитной системы для трех скирмионных фаз при нулевой температуре с помощью алгоритма Метрополиса. Расчет подтвердил, что основным состоянием системы при параметрах $(A_2, h) = (2, 0)$ и $(3, 0)$ действительно является скирмионная фаза, состоящая из двух спиновых спиралей. Однако для значений $(A_2, h) = (1, 2)$ этого сделать не удалось.

Обращая внимание на то, что здесь было важно исследовать процесс разрушения скирмионной фазы, в качестве основного состояния были

рассмотрены также конфигурации, полученные иным способом.

Так как основным показателем, определяющим тип спиновой конфигурации, стал профиль интенсивностей $\left\langle \left| \vec{S}_k \right| \right\rangle^2$, то и факт перехода из одной фазы к другой можно отследить по изменению этого профиля. Поэтому в качестве основного состояния можно взять такие спиновые конфигурации, которые соответствовали бы профилям интенсивностей для скирмионной фазы. Чтобы получить такие конфигурации, профили интенсивностей, полученные при $T = 0.01$ были очищены от всех примесей, то есть были оставлены только основные пики. Далее с помощью обратного Фурье-преобразования получены требуемые конфигурации. Они и были приняты в качестве основного состояния при расчете зависимости $Q(T)$ на рис. 3.

По зависимости $Q(T)$ для фазы SC_1 можно сделать вывод о том, что переход в парамагнитную фазу осуществлялся в 2 этапа. Рассмотрение зависимости $Q(T)$ отдельно для каждой компоненты говорит о том, что при $T < 0.1$ фаза SC_1 сохраняется,

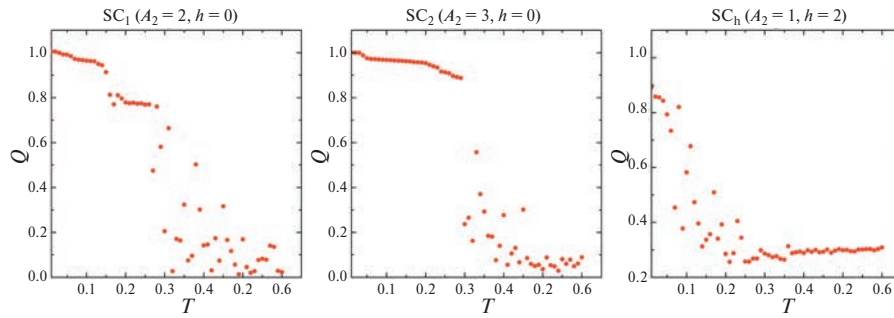


Рис. 3. Зависимость параметра порядка $Q(T)$ для скирмионных фаз SC_1 , SC_2 , SC_h .

в промежутке от 0.1 до 0.2 пропадает упорядочение по оси x . При $T > 0.3$ начинает пропадать порядок и по оси y . При этой же температуре начинается разрушаться фаза SC_2 . Фаза SC_h начинает разрушаться еще при температуре $T < 0.1$ и к $T \approx 0.3$ переходит в ферромагнитную фазу.

УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ПОДЛОЖКИ

Также было исследовано влияние подложки на магнитную систему, которое проявляется через взаимодействие атомов 2D-магнетика и подложки. Влияние атомов подложки на геометрическое положение атомов 2D-магнетика моделируется с помощью двумерного потенциала Френкеля–Конторовой [23] с периодически расположенными потенциальными ямами:

$$U_{\text{sub}} = \frac{\alpha_{\text{FK}}}{2} \left(2 - \cos\left(\frac{2\pi x}{b_x}\right) - \cos\left(\frac{2\pi y}{b_y}\right) \right), \quad (4)$$

где x , y — координаты на поверхности подложки, b_x и b_y периоды потенциала подложки вдоль осей x и y соответственно, а α_{FK} — амплитуда этого потенциала.

Упругое взаимодействие между атомами 2D-магнетика описывается в гармоническом приближении.

$$U_{\text{el}} = \frac{g}{2} \sum_{n,m} \left((x_{n+1,m} - x_{n,m} - a)^2 + (y_{n,m+1} - y_{n,m} - a)^2 \right), \quad (5)$$

где g — упругая постоянная, $(x_{n,m}, y_{n,m})$ координаты (n, m) атома, a — постоянная решетки магнетика.

Влияние подложки на магнитную систему проявлялось через зависимость обменного интеграла от расстояния между атомами магнетика.

$$J(r_{ij}) = J_0 e^{\left(-|r_{ij}-a|/r_0\right)}, \quad (6)$$

где J_0 — обменный интеграл недеформированной ФМ пленки. Параметр r_0 определяет степень убывания обменного интеграла с расстоянием и зависит от вещества пленки. В данной работе $r_0 = 0.1$, соотношение $\alpha_{\text{FK}}/g = 0.002$.

Перед началом исследования магнитной структуры находилось равновесное положение атомов магнетика при помощи метода последовательных итераций. В качестве одной итерации выступало пробное смещение каждого атома на случайный вектор. Если новое положение атома уменьшало потенциальную энергию системы ($U_{\text{sub}} + U_{\text{el}}$), то оно принималось. При достижении минимума потенциальной энергии проход по всем атомам не меняет их положения, и итерационный процесс останавливается.

Влияние потенциала подложки на температурную эволюцию спиновых конфигураций показано на рис. 4. Тут изображена зависимость параметра порядка от температуры для фаз SC_1 и SC_2 . На графике для SC_1 можно заметить, что при наличии подложки скирмионная структура начинает разрушаться при $T > 0.2$ не переходя в состояние с одной спиновой спиралью.

При этом, в случае если период потенциала больше постоянной решетки магнетика, скирмионная структура начинает разрушаться раньше. Для фазы SC_2 существенного влияния потенциала подложки на спиновые конфигурации замечено не было.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования были выделены несколько скирмионных фаз с различной структурой, исследовано влияние на них температуры и внешнего магнитного поля. Влияние магнитного поля проявлялось в нарушении периодичной магнитной структуры и образовании одиночных скирмионов с последующим переходом в ферромагнитную фазу.

При повышении температуры скирмионная структура разрушалась, а процесс разрушения различался для каждой фазы.

Было проведено исследование влияния немагнитной подложки на структуру 2D-магнетика. Подложка моделировалась путем введения в энергию системы двумерного потенциала Френкеля–Конторовой с периодом, близким к постоянной решетки магнетика. Результатом стало разрушение

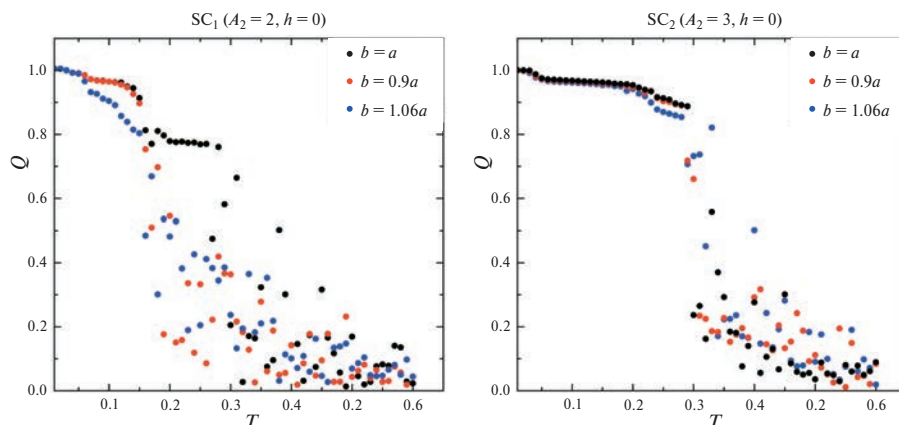


Рис. 4. Зависимость $Q(T)$ при различных значениях периода потенциала подложки b ($\alpha_{\text{FK}}/g = 0.002$).

скирмионной структуры при более низких температурах (для периода потенциала больше постоянной решетки) и исчезновение перехода из скирмионной фазы, состоящей из двух спиралей в фазу, состоящую из одной спирали.

Разработка Монте–Карло модели выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00355); численные расчеты выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения темы государственного задания № 075-00992-24-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iwasaki J., Mochizuki M., Nagaosa N. // Nature Nanotech. 2013. V. 8. P. 742.
2. Boulle O., Vogel J., Yang H. et al. // Nature Nanotech. 2017. V. 12. P. 830.
3. Sampaio J., Cros V., Rohart S. et al. // Nature Nanotech. 2013. V. 8. P. 839.
4. Woo S., Litzius K., Krüger B. et al. // Nature Mater. 2016. V. 15. P. 501.
5. Yu G., Jenkins A., Ma X. et al. // Nano Lett. 2018. V. 18. No. 2. P. 980.
6. Rana K.G., Finco A., Fabre F. et al. // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 13. Art. No. 044079.
7. Guang Y., Bykova I., Liu Y. et al. // Nature Commun. 2020. V. 11. P. 949.
8. Moreau-Luchaire C., Moutafis C., Reyren N. et al. // Nature Nanotechnol. 2016. V. 11. P. 444.
9. Sun L., Cao R.X., Miao B.F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 167201.
10. Sharafullin I.F., Diep H.T. // Symmetry. 2020. V. 12. No. 1. Art. No. 26.
11. Hog S.E., Sharafullin I.F., Diep H. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 563. P. 169920.
12. Hu X.C., Wu H.T., Wang X.R. // Nanoscale. 2022. V. 14. P. 7516.
13. Emori S., Bauer U., Ahn S.M. et al. // Nature Mater. 2013. V. 12. P. 611.
14. Hanneken C., Otte F., Kubetzka A. et al. // Nature Nanotechnol. 2015. V. 10. P. 1039.
15. Hamamoto K., Ezawa E., Nagaosa N. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. No. 11. P. 112401.
16. Romming N., Hanneken C., Menzel M. et al. // Science. 2013. V. 341. No. 6146. P. 636.
17. Dzyaloshinskii I. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 4. No. 4. P. 241.
18. Moriya T. // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 91.
19. Dai B., Wu D., Razavi S.A. et al. // Sci. Adv. 2023. V. 9. No. 7. Art. No. eade6836.
20. Mühlbauer S., Binz B., Jonietz F. et al. // Science. 2009. V. 323. P. 915.
21. Yi S.D., Onoda S., Nagaosa N. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. Art. No. 054416.
22. Edwards S.F., Anderson P.W. // J. Physics F. Met. Phys. 1975. V. 5. No. 5. P. 965.
23. Frenkel Y., Kontorova T. // Acad. Sci. USSR J. Phys. 1939. V. 1. P. 137.
24. Темирязов А.Г., Здоревейцев А.В., Темирязева М.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 368; Temiryazev A.G., Zdoroveishchev A.V., Temiryazeva M.P. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 318.
25. Шарафуллин И.Ф., Нугуманов А.Г., Баишева А.Х. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 511; Sharafullin I.F., Nugumanov A.G., Baisheva A.H. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 443.

Effect of magnetic field and temperature on the structure of a two-dimensional magnetic on a substrate

I. V. Maltsev^{1, *}, I. A. Kuznetsov¹, I. V. Bychkov¹

¹*Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001, Russia*

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

We presented a study of the influence of temperature, external magnetic field, and non-magnetic substrate on a two-dimensional magnet with a skyrmion structure. The study was conducted using Monte Carlo simulation. The skyrmion structure was ensured by the presence of the Dzyaloshinsky-Moriya interaction and anisotropy in the energy of the system. The effect of the substrate was described by the Frenkel-Kontorova potential.

Keywords: ferromagnetic thin film, FrenkelKontorova potential, skyrmions, Monte-Carlo simulation

УДК 538.9

СОЛИТОНЫ В ПОЛУБЕСКОНЕЧНОМ ФЕРРОМАГНЕТИКЕ С АНИЗОТРОПИЕЙ ТИПА «ЛЕГКАЯ ПЛОСКОСТЬ»

© 2024 г. В. В. Киселев^{1, 2}, А. А. Расковалов^{1, 2, *}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: raskovalov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Рассмотрена модель Ландау–Лифшица для полубесконечного ферромагнетика с анизотропией типа «легкая плоскость». Получены ее новые аналитические решения, которые описывают взаимодействие солитонов с границей ферромагнетика. Найдены дополнительные законы сохранения, гарантирующие устойчивость солитонов при их столкновении с границей образца. Вычислены изменения параметров солитонов после столкновения.

Ключевые слова: солитоны, уравнение Ландау–Лифшица, ферромагнетик, легкоплоскостная анизотропия

DOI: 10.31857/S0367676524090052, EDN: OEGPYD

ВВЕДЕНИЕ

Основные уравнения теории магнетизма существенно нелинейны. При рассмотрении слабонелинейных возбуждений их еще можно решить стандартными методами теории возмущений. Однако анализ сильновозбужденных состояний магнитных сред возможен только с привлечением специальных аналитических и численных методов [1, 2]. Наиболее эффективным из таких методов является метод обратной задачи рассеяния [3, 4]. К сожалению, он приспособлен лишь для решения задач в безграничных средах. Реальные образцы имеют конечные размеры. В таких случаях метод обратной задачи рассеяния сталкивается с серьезными трудностями при отображении краевых условий задачи в данные рассеяния. Исключение составляют образцы со специальными (интегрируемыми) краевыми условиями. Для моделей ферромагнетиков, учитывающих основные обменные взаимодействия и квадратичную по намагниченности кристаллографическую анизотропию, такие краевые условия выявлены в работе [5]. Однако нелинейная динамика конечных ферромагнитных образцов до сих пор мало изучена.

В данной работе мы рассмотрим модель Ландау–Лифшица для ферромагнетика с анизотропией

типа «легкая плоскость» (плоскость Oxy) на полуоси $0 \leq z < \infty$. Энергия образца [6]:

$$E = \frac{1}{2} \int_0^\infty dz \left[\alpha \left(\partial_z \vec{M} \right)^2 + K \left(\vec{M} \cdot \vec{e}_3 \right)^2 \right] + H \left(\vec{M} \cdot \vec{e} \right) |_{z=0}. \quad (1)$$

Здесь $\vec{M}(z, t)$ – вектор намагниченности ($\vec{M}^2 = M_0^2 = \text{const}$), z, t – пространственная координата и время, $\alpha > 0$ и $K > 0$ – постоянные обменного взаимодействия и анизотропии, $\vec{H} = H\vec{e}$ – эффективное поле однонаправленной поверхностной анизотропии [7, 8]. Векторы $\vec{e} = (1, 0, 0)$ и $\vec{e}_3 = (0, 0, 1)$ задают направления поверхностного поля и оси анизотропии.

Для упрощения формул перейдем к безразмерным переменным:

$$\vec{S} = -\frac{\vec{M}}{M_0}, \quad h = \frac{H}{M_0 \sqrt{\alpha K}}, \quad z \rightarrow z \sqrt{\frac{\alpha}{K}}, \\ t \rightarrow \frac{t}{\gamma M_0 K},$$

где γ – магнитомеханическое отношение. В безразмерных переменных, возможным нелинейным

возбуждениям в полубесконечном образце соответствуют решения уравнения Ландау–Лифшица [3, 9, 10]:

$$\partial_t \vec{S} = [\vec{S} \times \partial_z^2 \vec{S}] - (\vec{e}_3 \cdot \vec{S}) [\vec{S} \times \vec{e}_3], \quad \vec{S}^2 = 1, \quad (2)$$

с интегрируемыми краевыми условиями:

$$[\vec{S} \times (\partial_z \vec{S} + h \vec{e})] |_{z=0} = 0; \quad (3)$$

$$\vec{S}(z, t) \rightarrow \vec{e}, \quad \partial_z \vec{S}(z, t) \rightarrow 0 \quad \text{при } z \rightarrow +\infty$$

и начальным распределением намагниченности: $\vec{S}(z, t=0) = \vec{S}_0(z)$.

Смешанное граничное условие (3) означает, что магнитные моменты на границе образца частично закреплены. При $h \rightarrow 0$ оно переходит в условие со свободными магнитными моментами на поверхности: $[\vec{S} \times \partial_z \vec{S}] |_{z=0} = 0$, а при $|h| \gg 1$ сводится к условию полного закрепления магнитных моментов на границе образца: $S_1 |_{z=0} = \pm 1$.

Для интегрирования модели (2), (3) нами использован нелинейный аналог метода «изображений» используемого в электростатике. Впервые такая техника была предложена в работах [11, 12] для нелинейного уравнения Шредингера на полуоси. Основная идея состоит в продолжении по определенной симметрии поля намагниченности, заданного на полуоси, на всю ось $-\infty < z < \infty$ с последующим решением исходной задачи по традиционной схеме метода обратной задачи рассеяния.

С помощью такого подхода в полубесконечных образцах изотропного гейзенберговского ферромагнетика были предсказаны и аналитически описаны особые солитоны, которые претерпевают сильные деформации в ходе взаимодействия с границей образца [13]. В данной работе мы изучим влияние легкоплоскостной магнитной анизотропии на особенности образования и свойства таких солитонов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Отражение волны поворота от границы образца

Напомним, что обменные взаимодействия допускают формирование локализованных около границы образца солитонов с дискретными частотами и характерными модуляционными свойствами [13]. Мы показали, что анизотропия типа «легкая плоскость» (базисная плоскость параллельна границе образца) исключает образование неподвижных приграничных солитонов. Движущиеся частицеподобные возбуждения полубесконечного легкоплоскостного ферромагнетика делятся на два класса.

К первому из них относятся солитоны, которые при удалении от границы образца принимают форму волн стационарного профиля без внутренних

колебаний намагниченности. Их строение и свойства существенно зависят от величины поверхностного поля h . А именно в малых полях $|h| < \text{ch}^{-1} \rho$ имеем

$$\begin{aligned} S_1 &= -1 + \frac{2}{\tau} \text{th}^2 \rho \text{ch}^2 y, \\ S_2 &= -\frac{2 \text{sign} c_0}{\tau} \text{th}^2 \rho \text{sh} s \text{ch} y, \\ S_3 &= -\frac{2 \text{sign} c_0}{\tau \text{ch}^2 \rho} \text{sh} \rho \text{ch} s \text{ch} y, \\ \tau &= \text{ch}^2 s + \text{th}^2 \rho \text{sh}^2 y, \end{aligned} \quad (4)$$

в то время, как в больших полях $|h| > \text{ch}^{-1} \rho$:

$$\begin{aligned} S_1 &= -1 + \frac{2}{\tau} \text{th}^2 \rho \text{sh}^2 y, \\ S_2 &= -\frac{2 \text{sign} c_0}{\tau} \text{th}^2 \rho \text{ch} s \text{sh} y, \\ S_3 &= -\frac{2 \text{sign} c_0}{\tau \text{ch}^2 \rho} \text{sh} \rho \text{sh} s \text{sh} y, \\ \tau &= \text{sh}^2 s + \text{th}^2 \rho \text{ch}^2 y, \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $y = \frac{z}{\text{ch} \rho} - \frac{1}{2} \ln |f|$, $f = \frac{h \text{ch} \rho + 1}{h \text{ch} \rho - 1}$, $s = \frac{\text{sh} \rho}{\text{ch}^2 \rho} (t - t_0)$, $t_0 = \frac{\text{ch}^2 \rho}{2 \text{sh} \rho} \ln \frac{|f|}{c_0^2}$; c_0 — вещественная константа интегрирования, ρ — вещественный параметр. Обсудим особенности отражения солитонов (4), (5) от края образца.

В слабых полях $|h| < \text{ch}^{-1} \rho$ в момент $t = t_0$ столкновения солитона (4) с границей образца все магнитные моменты в области локализации солитона ложатся в плоскость Oxz . В отрицательных слабых полях $-\text{ch}^{-1} \rho < h < 0$ компонента S_1 намагниченности по мере удаления вглубь образца монотонно возрастает (рис. 1а), а при положительных $0 < h < \text{ch}^{-1} \rho$ вблизи границы образца в некоторой точке $z_0 = \text{ch} \rho \ln |f| / 2 > 0$ происходит частичное перемагничивание среды: $S_1^{(0)} = -1 + 2 \text{th}^2 \rho$ (рис. 1б). В обоих случаях в момент отражения $t = t_0$ все магнитные моменты в солитоне (4) наклонены по направлению к границе образца при значениях $c_0 \rho > 0$ (рис. 1в), и по направлению от границы при значениях $c_0 \rho < 0$.

В сильных полях $|h| > \text{ch}^{-1} \rho$ отражение солитона (5) от края образца происходит в другой плоскости Oxy . При отрицательных полях $h < -\text{ch}^{-1} \rho$ компонента S_1 намагниченности по мере удаления вглубь образца также монотонно возрастает (рис. 2а), а при положительных значениях $h > \text{ch}^{-1} \rho$ в точке $z_0 = \text{ch} \rho (\ln f) / 2$ в отличие от предыдущего случая

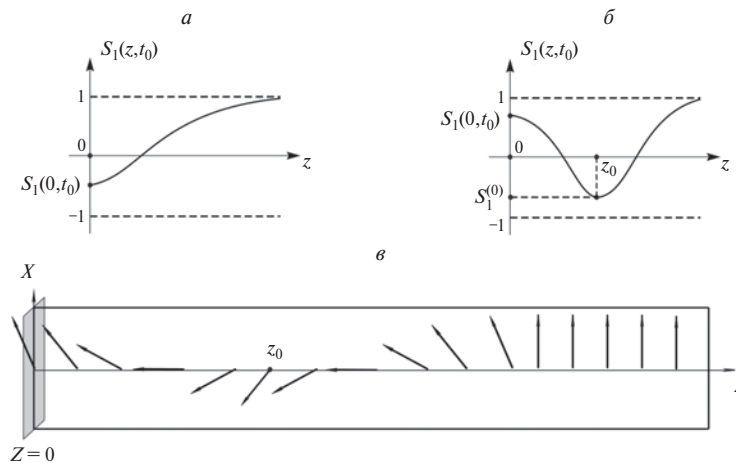


Рис. 1. Компонента S_1 намагниченности при отрицательных (а) и положительных (б) значениях поля h и распределение магнитных моментов в образце (в) в момент столкновения солитона (4) с границей образца.

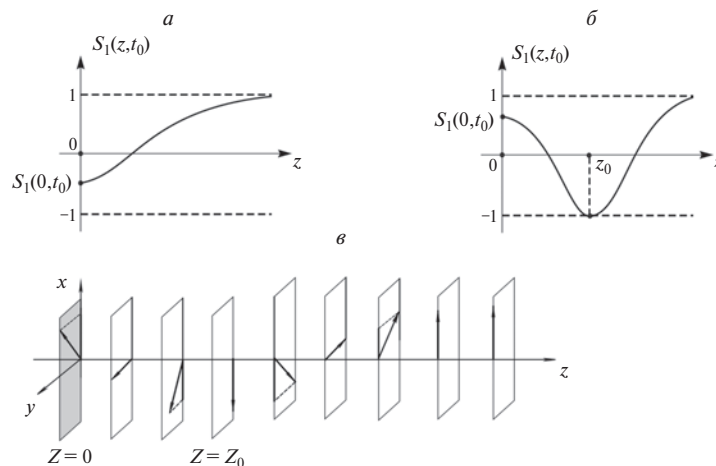


Рис. 2. Компонента S_1 намагниченности при отрицательных (а) и положительных (б) значениях поля h и распределение магнитных моментов в образце (в) в момент столкновения солитона (5) с границей образца.

наблюдается полное перемагничивание среды: $S_1 = -1$ (рис. 2б и 2в).

Обсудим изменения ядер солитонов (4), (5) после их столкновения с краем образца. Под «ядром» мы понимаем область пространственной локализации солитона, за пределами которой намагниченность в образце экспоненциально мало отличается от таковой в отсутствие солитона.

Пусть для определенности параметр $\rho > 0$. В слабых поверхностных полях $|h| < \text{ch}^{-1} \rho$ солитон (4) на больших расстояниях от края образца перед отражением от него (при $t \ll t_0$, $z \gg 1$) принимает вид волны поворота намагниченности типичной для неограниченной среды [3]:

$$S_1 = \text{th} \xi_-, S_2 = \text{sign } c_0 \frac{\text{th} \rho}{\text{ch} \xi_-}, S_3 = -\frac{\text{sign } c_0}{\text{ch} \rho \text{ch} \xi_-},$$

$$\xi_- = [z + Vt - z_-] / l_0. \quad (6)$$

Волна поворота (6) локализована в области шириной $l_0 = \text{ch } \rho > 1$ и движется по направлению к границе образца со скоростью: $V = \text{th } \rho$. Величина $z_- = -\text{ch} \rho \ln(|c_0| \text{th } \rho / |f|)$ определяет координату центра волны (6) в сопутствующей ей системе отсчета, где $z + Vt = 0$. Название солитона (6) отражает тот факт, что в его ядре намагниченность поворачивается из положения $\vec{S}(z, t) \approx (-1, 0, 0)$ (при $\xi_- \ll -1$) в положение $\vec{S}(z, t) \approx (1, 0, 0)$ (при $\xi_- \gg 1$). Плоскость поворота вектора $\vec{S}(z, t)$ неизменна, ортогональна плоскости Oyz и составляет с осью Oz угол δ_- :

$$\sin \delta_- = \text{sign } c_0 \text{th } \rho, \quad \cos \delta_- = -\text{sign } c_0 / \text{ch } \rho.$$

В центре волны (при $\xi_- = 0$) имеем:

$$\vec{S} = (0, \sin \delta_-, \cos \delta_-).$$

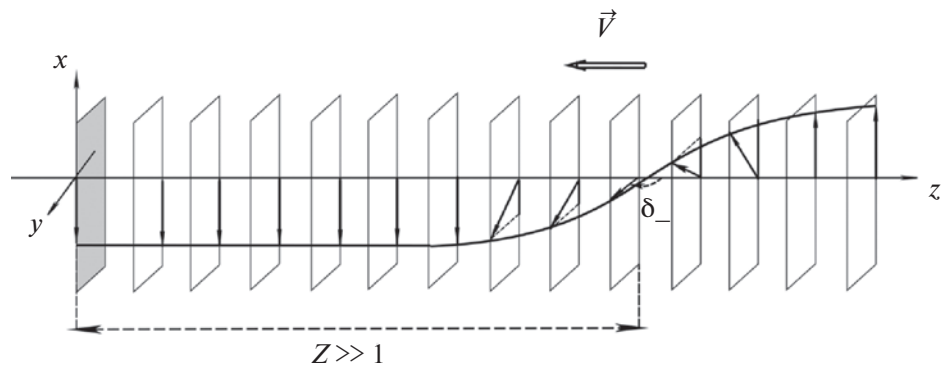


Рис. 3. Волна поворота (6) вдали от границы образца; выбран случай $c_0 > 0$.

В другом предельном случае (при $t \gg t_0$, $z \gg 1$) вдали от края образца после отражения солитон (4) представляет похожую волну поворота намагниченности (см. рис. 3):

$$S_1 = \text{th} \xi_+, S_2 = -\text{sign} c_0 \frac{\text{th} \rho}{\text{ch} \xi_+}, S_3 = -\frac{\text{sign} c_0}{\text{ch} \rho \text{ch} \xi_+},$$

$$\xi_+ = [z - Vt - z_+] / l_0. \quad (7)$$

Она отличается от (6) направлением движения вглубь образца и другим сдвигом центра тяжести: $z_+ = \text{ch} \rho \ln(|c_0| / \text{th} \rho)$. Величина $\Delta z = z_+ - z_- = \text{ch} \rho \ln(c_0^2 / |f|)$ позволяет оценить характерное время Δt взаимодействия солитона (4) с поверхностью образца: $\Delta t = |t - t_0| \leq \Delta z / V$. Кроме того, в волне (7) плоскость поворота намагниченности, хотя и остается ортогональной плоскости Oyz , но в центре солитона образует другой угол δ_+ с осью Oz :

$$\sin \delta_+ = -\text{sign} c_0 \text{th} \rho, \quad \cos \delta_+ = -\text{sign} c_0 / \text{ch} \rho.$$

В итоге намагниченность в центре солитона (4) после его столкновения с границей поворачивается на угол

$$\delta_+ - \delta_- = 2 \arg[1 + i \text{sh} \rho] = 2 \arctg \text{sh} \rho. \quad (8)$$

При наличии сильных поверхностных полей $|h| > \text{ch}^{-1} \rho$ солитон (5) в результате столкновения с границей образца также не меняет свой размер и приобретает дополнительный сдвиг: $\Delta z = z_+ - z_- = \text{ch} \rho \ln(c_0^2 / f)$. Кроме того, намагниченность в центре солитона (5) после его столкновения с границей образца поворачивается в плоскости Oyz на другой угол:

$$\delta_+ - \delta_- = \pi + 2 \arctg \text{sh} \rho, \quad (9)$$

который отличается от (8) на π .

Таким образом, сдвиг фазы комплексного поля $S_3 + i S_2$ в центре волны поворота после ее отражения от края образца в случаях слабого $|h| < \text{ch}^{-1} \rho$

и сильного $|h| > \text{ch}^{-1} \rho$ поверхностного поля аналогичен изменению фазы световой волны при ее отражении от границы с менее и более оптически плотной средой [14].

Хотя зарождение солитонов всегда требует затрат энергии, при положительных (отрицательных) и конечных значениях поверхностного поля энергетически более выгодно образование на полуси четного (нечетного) числа волн поворота.

Отражение бризера от границы образца

Второй класс солитонных возбуждений в полубесконечном образце содержит движущиеся частицеподобные объекты с внутренними колебательными степенями свободы – бризеры. В толще образца они упруго сталкиваются между собой и с волнами поворота намагниченности. Отражение бризеров от края образца также является упругим и сопровождается сильной деформацией солитонных ядер.

Напомним, что в обменном приближении на размеры областей пространственной локализации любых солитонов в полубесконечном ферромагнитном образце не было ограничений [13]. Учет кристаллографической анизотропии приводит к сужению ядер солитонов и ограничению их размеров. В размерных переменных пространственные параметры солитонов получаются умножением безразмерных значений на магнитную длину $\sqrt{\alpha/K}$.

Обсудим изменение структуры бризера после его отражения от края образца. Вдали от поверхности образца (при $z \gg 1$, $t \rightarrow \pm \infty$) колебания бризера приобретают регулярный характер, и он превращается в прецессирующий солитон неограниченной среды [3]:

$$S_1 = 1 - \frac{2}{\tau_{\pm}} \left[\cos^2 s_{\pm} + \frac{\cos^2 \varphi}{|\text{sh} \mu|^2} \right];$$

$$S_2 = \pm \frac{\text{ctg} \varphi}{\tau_{\pm} |\text{sh} \mu|^2} [\cos s_{\pm} \text{ch} y_{\pm} \text{sh} 2\rho -$$

$$\begin{aligned}
& -\sin s_{\pm} \operatorname{sh} y_{\pm} \sin (2\varphi)] \\
S_3 &= \frac{2 \operatorname{ctg} \varphi}{\tau_{\pm} |\operatorname{sh} \mu|^2} [\operatorname{sh} \rho \cos \varphi \operatorname{ch} y_{\pm} \sin s_{\pm} + \\
& \operatorname{ch} \rho \sin \varphi \operatorname{sh} y_{\pm} \cos s_{\pm}], \quad (10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
y_{\pm} &= \left[z \mp Vt - z_{\pm}^{(0)} \right] / l_0, \quad s_{\pm} = k z \mp \omega t + s_{\pm}^{(0)}, \\
\tau_{\pm} &= \cos^2 s_{\pm} + \operatorname{ctg}^2 \varphi \operatorname{ch}^2 y_{\pm}.
\end{aligned}$$

Солитон (10) параметризуется комплексным числом $\mu = \rho + i\varphi$; $-\infty < \rho < \infty$, $0 < \varphi < \pi$. Величины

$$\begin{aligned}
l_0 &= \left(\frac{\operatorname{ch} \rho \sin \varphi}{|\operatorname{sh} \mu|^2} \right)^{-1} > 0, \quad V = \frac{\operatorname{th} \rho (\operatorname{ch}^2 \rho + \cos^2 \varphi)}{|\operatorname{sh} \mu|^2}, \\
\omega &= \frac{\operatorname{ch} \rho \cos \varphi}{|\operatorname{sh} \mu|^4} (\operatorname{sh}^2 \rho - \sin^2 \varphi), \quad k = \frac{\operatorname{sh} \rho \cos \varphi}{|\operatorname{sh} \mu|^2},
\end{aligned}$$

соответственно, определяют толщину стенок, ограничивающих ядро бризера, скорость движения центра солитона, частоту и волновое число осцилляций в его ядре. В пределах ядра солитона (10) намагниченность совершает неоднородную эллиптическую прецессию с частотой ω вокруг оси Ox . При этом компонента S_1 (10) осциллирует с двойной частотой. Поэтому растров конуса прецессии пульсирует с частотой 2ω . Единственным результатом отражения бризера (10) от границы образца является сдвиг координаты центра солитона:

$$\begin{aligned}
z_{+}^{(0)} &= l_0 \ln \left| \frac{\kappa}{\operatorname{th} \rho \operatorname{cth} \mu} \right|, \quad z_{-}^{(0)} = l_0 \ln \left| \frac{f}{\kappa \operatorname{th} \rho \operatorname{cth} \mu} \right|, \\
f &= \frac{i h \operatorname{sh} \mu + 1}{i h \operatorname{sh} \mu - 1}
\end{aligned}$$

и изменение начальной фазы его прецессии:

$$s_{+}^{(0)} = \arg \left[\operatorname{th} \rho \operatorname{cth} \mu \kappa^{-1} \right], \quad s_{-}^{(0)} = \arg \left[\kappa \operatorname{th} \rho \operatorname{cth} \mu f^{-1} \right].$$

Здесь κ — произвольный комплексный параметр. В отличие от случая неограниченной среды, бризер на полуоси так же, как и волна поворота, не может быть неподвижным ($\rho \neq 0$, $V \neq 0$).

Мы показали, что в пределе $|h| \rightarrow \infty$ решение начально-краевой задачи (2), (3) для полуограниченного образца, содержащее N волн поворота намагниченности, произвольное число бризеров и диспергирующих спин-волновых пакетов, переходит в решение той же модели при краевых условиях:

$$\vec{S}(z=0, t) \rightarrow (-1)^N \vec{e}; \quad \vec{S}(z, t) \rightarrow \vec{e}, \quad \partial_z \vec{S}(z, t) \rightarrow 0$$

при $z \rightarrow +\infty$.

Отсюда следует, что образованием четного или нечетного числа волн поворота в системе можно

управлять, меняя характер закрепления спинов на границе.

Интегралы движения для нелинейных возбудений

Комбинация обратного спектрального преобразования с методом «изображений» позволяет найти серию локальных интегралов движения для нелинейных возбудений в полуограниченном ферромагнетике с анизотропией типа «легкая плоскость». Как и в неограниченной среде, производящим функционалом таких интегралов является не зависящий от времени коэффициент прохождения задачи рассеяния. Полученные интегралы движения обеспечивают динамическую стабильность солитонов в объеме образца. В терминах спектральных данных каждый из них (в том числе энергию (1) образца) можно представить как сумму вкладов от набора отдельных солитонов и квазичастиц спектра спиновых волн.

В полуограниченном образце для чисто солитонных состояний (в отсутствие диспергирующих волн) существует дополнительная серия законов сохранения. Они отвечают за то, что солитоны соблюдают краевые условия (3) при их взаимодействии с границей образца. С целью пояснить их происхождение напомним, что в неограниченной среде коэффициент отражения обратной задачи рассеяния вблизи особых точек вспомогательной линейной системы экспоненциально мал. Поэтому асимптотические ряды для него по отклонениям спектрального параметра от особых точек тривиальны и не дают какой-либо информации о поведении солитонов. Применяя технику «изображений», поле намагниченности, заданное на полуоси $0 < z < \infty$, мы четным образом продолжаем на всю ось $-\infty < z < \infty$. Продолжение имеет скачки производных на интервале $-\infty < z < \infty$. Вследствие этого, асимптотический ряд для коэффициента отражения по отклонениям спектрального параметра от особой точки линейной системы становится степенным. Для чисто солитонных состояний коэффициент отражения тождественно равен нулю. Отсюда сразу следует, что все слагаемые степенного ряда должны обращаться в нуль. Таким образом, в полуограниченном образце для солитонов коэффициент отражения обратной задачи рассеяния является производящим функционалом дополнительных законов сохранения:

$$\begin{aligned}
& \left[-2 \sum_{k=0}^s w_1^{(2k-1)} \omega_{2(s-k)+1} + i h \omega_{2s} \right]_{z=0} = 0, \\
& s = 0, 1, \dots \quad (11)
\end{aligned}$$

Функции $\omega_n(z, t)$ определяются цепочкой рекуррентных соотношений:

$$\partial_z \omega_n + 2iS_1 \sum_{m=0}^{n+1} w_1^{(n-m)} \omega_m - i \sum_{\{p+k+q=n\}} \omega_p \left(-i w_1^{(k)} S_2 + w_3^{(k)} S_3 \right) \omega_q + i \left(i w_1^{(n)} S_2 + w_3^{(n)} S_3 \right) = 0.$$

Здесь $n = 0, 1, 2, \dots$, $\omega_0 = -(S_3 + iS_2)/(1 + S_1)$, $w_{1,3}^{(k)}$ — коэффициенты в разложениях: $w_{1,3}(u) = \sum_{k=-1}^{\infty} w_{1,3}^{(k)} u^k$, где $2w_1(u) = 1/\operatorname{sh} u$, $2w_3(u) = \operatorname{cth} u$. $\sum_{\{p+k+q=n\}}$ означает сумму произведений трех множителей, индексы которых удовлетворяют ограничению $p + k + q = n$. Простейшее из условий (11) имеет вид

$$\partial_z \ln[(S_3 + iS_2)/(1 + S_1)]|_{z=0} = h.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, аналитически исследовано упругое отражение солитонов от границы полубесконечного ферромагнетика. Изучена динамика солитонов при разных величинах эффективного поля однонаправленной поверхностной анизотропии. Показано что объемная анизотропия типа «легкая плоскость» исключает образование неподвижных солитонов и ограничивает размеры движущихся солитонов. Ядра солитонов при столкновениях с границей образца сильно деформируются. Поэтому такие солитоны невозможно описать традиционными методами, пригодными для неограниченной среды. Результаты работы следует учитывать при моделировании динамики солитонных процессов в образцах конечных размеров. Аналитические решения могут быть использованы для планирования новых экспериментов и верификации численных расчетов.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки России “Квант”, № 122021000038-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев В.В., Расковалов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 2. С. 151; Kiselev V.V., Raskovalov A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 2. С. 85.
2. Мехоношин Д.С., Памятных Л.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 310; Mekhonoshin D.S., Pamyatnykh L.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. С. 267.
3. Борисов А.Б., Киселев В.В. Квазиодномерные магнитные солитоны. М.: Физматлит, 2014. 520 с.
4. Фаддеев Л.Д., Тахтаджян Л.А. Гамильтонов подход в теории солитонов. М.: Наука, 1986. 543 с.
5. Склянин Е.К. // Функт. анал. прил. 1987. Т. 21. С. 86; Sklyanin E.K. // Funct. Analyt. Appl. 1987. V. 21. P. 164.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. 656 с.
7. Meiklejohn W.H., Bean S.P. // Phys. Rev. 1956. V. 102. No. 5. P. 1413.
8. Meiklejohn W.H., Bean S.P. // Phys. Rev. 1957. V. 105. No. 3. P. 904.
9. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния. М.: Наука, 1978. 448 с.
10. Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В. Спинные волны. М.: Наука, 1967. 368 с.
11. Бибииков П.Н., Тарасов В.О. // ТМФ. 1989. Т. 79. № 3. С. 334; Bibikov P.N., Tarasov V.O. // Theor. Math. Phys. 1989. V. 79. No. 3. P. 570.
12. Tarasov V.O. // Inverse Problems. 1991. V. 7. P. 435.
13. Киселев В.В. // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. № 3. С. 375; Kiselev V.V. // JETP. 2023. V. 163. No. 3. P. 330.
14. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 721 с.

Solitons in the semi-infinite ferromagnet with the anisotropy of an “easy-plane” type

V. V. Kiselev^{1, 2}, A. A. Raskovalov^{1, 2, *}

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108, Russia

²Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russia

*e-mail: raskovalov@imp.uran.ru

The Landau–Lifshitz model for semi-infinite ferromagnetic sample with anisotropy of an “easy-plane” type is considered. The new analytical solutions are found, which describe interaction of solitons with the boundary of a ferromagnet. Additional integrals of motion are obtained, that guarantee stability of the solitons under their collision with the boundary of the sample. The changes of parameters of solitons after the collision are calculated.

Keywords: solitons, Landau — Lifshitz equation, ferromagnet, easy-plane anisotropy

УДК 536.242

ОБРАБОТКА ДАННЫХ ИМПУЛЬСНОГО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА С ПОМОЩЬЮ PYTHON

© 2024 г. А. А. Губин^{1, 3, *}, А. А. Марчукова², И. И. Поволоцкий³, Д. В. Волосников³

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук имени И.Я. Постовского», Екатеринбург, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

*E-mail: artiom.gubin@vk.com

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Разработан алгоритм и создано оригинальное программное обеспечение для получения и постобработки массива экспериментальных данных. Методом управляемого импульсного нагрева зонда исследуется перенос теплоты в жидких бинарных средах и их фазовые диаграммы, включающие область кратковременно перегретых состояний. Программа на языке Python апробирована при анализе 1250 файлов, содержащих более 10^7 значений.

Ключевые слова: импульсный нагрев, жидкость, интенсификация теплопередачи, массив данных, Python, визуализация

DOI: 10.31857/S0367676524090061, EDN: OEDXJF

ВВЕДЕНИЕ

В теплофизике быстропротекающих фазовых переходов [1, 2], при изучении теплообмена в жидких средах, кратковременно перегретых относительно линии равновесия жидкость–пар или (для раствора) жидкость–жидкость [3, 4], широко используются различные языки программирования для получения и обработки опытных данных [5, 6]. Особой популярностью пользуется язык Python благодаря простому синтаксису и наличию множества готовых библиотек, позволяющих сократить время написания кода [7]. Так, например, в методе управляемого импульсного нагрева для изучения переноса теплоты в перегретых бинарных средах и построения их расширенных фазовых диаграмм (ФД), вовлекающих в рассмотрение область перегретых состояний, существует проблема обработки больших массивов данных [8, 9]. В зависимости от программы исследований, измерения проводятся двумя независимыми методиками при различных давлениях и/или температурах и заданных концентрациях раствора [11, 13]. Если в случае исследования ФД бинарного раствора массив регистрируемых значений составляет несколько сотен файлов

и содержит более 10^6 экспериментальных значений, то в случае исследования теплоотдачи к перегретым растворам увеличивается не только число файлов, но и содержание в них экспериментальных значений до 10^7 . Обработка такого значительного количества измеренных экспериментальных значений с помощью стандартных математических пакетов трудоемко и малопродуктивно. Таким образом, возникает задача написания ПО с удобным аналитическим интерфейсом для формализации процесса обработки и анализа данных [10].

Цель работы — автоматизация вычислений и расчетов ряда теплофизических параметров в экспериментах с управляемым импульсным нагревом зонда; создание удобного интерфейса для графоаналитического анализа и наладка программного кода для оптимизации обработки значительных массивов экспериментальных данных.

МЕТОД УПРАВЛЯЕМОГО ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ЗОНДА

Развиваемый нами метод управляемого импульсного нагрева проволоочного зонда заключается в джоулевом нагреве малоинерционного

термосопротивления из платины, помещенного в исследуемое вещество. Нагрев происходит от начального значения температуры T_0 с регистрацией температуры зонда во времени $T(t)$, при этом $T(t) \gg T_0$. В рамках исследования перегретых состояний растворов решаются две основные задачи: изучение ФД, определение собственно линии достижимого перегрева раствора относительно линии равновесия жидкость-пар, и определение транспортных свойств (тепловой проводимости) внутри границ ФД. Отметим, что изучение свойств веществ и ФД перегретых состояний возможно при применении импульсных методов нагрева с опцией управления температурой зонда. При использовании камеры высокого давления можно изменять параметры проведения опытов p в диапазоне от атмосферного давления до 40 МПа.

В методе управляемого импульсного нагрева зонда применяется два режима: нагрев проволочного зонда с термосопротивлением $R(t)$ импульсом постоянного тока $I(t)$ [11, 12] и изотермическое воздействие с постоянным температурным напором $T_{st}(t) - T_0 = \text{const}$ [13]. Характерные времена нагрева t при реализации данных режимов варьируют в диапазонах 100–500 мкс и 10–100 мс соответственно. В опыте посредством быстродействующего АЦП (аналого-цифрового преобразователя) регистрируются амплитуды двух импульсов напряжения: падение напряжения на зонде $U(t)$ и на «токовом» резисторе. По этим данным рассчитываются ток в цепи зонда $I(t)$, электрическая мощность $P(t)$ и температура $T_{st}(t)$. Так в результате одного измерения оператор экспериментальной установки получает набор точек термограмм $T_i(t)$ и мощностей $P_i(t)$. Оценим объем информации (число реализаций в отдельных файлах) и количество регистрируемых в эксперименте значений [14, 15]. В первом случае, исследуется ФД бинарного раствора. При изменении концентрации одного из компонентов с шагом 10–20 мас. % (от 6 до 11), которые исследуются при порядке тридцати значениях давления (30), в массив регистрируемых значений добавляется ~ 500 файлов, содержащих от (1020) до (5020) записей и времени и температуры (2), что составляет от $N = 6 \cdot 30 \cdot 2 \cdot 1020 = 3.672 \cdot 10^5$ до $N = 11 \cdot 30 \cdot 2 \cdot 5020 = 3.3132 \cdot 10^6$ экспериментальных значений (в скобках указаны значения для расчета массива N). Во втором случае, температура зонда $T_{st}(t)$ изменяется от опыта к опыту в диапазоне 100–500 °С с шагом 25 °С. Это изменение регистрируется одновременно с изменением греющей мощности $P(t) = I^2(t) \cdot R(t)$ в два массива с $n = 2 \cdot 10^4$ экспериментальных точек в каждом. При этом в случае 3–5-кратного повтора опыта число файлов достигает ~ 750, а число экспериментальных точек в них достигает $3 \cdot 10^7$. Задача создания удобного программного интерфейса включает в себя: обработку первичных экспериментальных данных, их усреднение и сглаживание, выделение сигнала, связанного со спонтанным

вскипанием раствора, реализация процедуры пакетной обработки экспериментальных данных, расчет значений коэффициента теплоотдачи и сопоставление с соответствующими аддитивными значениями исходных компонентов.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТОВ

Одним из требований к образцам перед изучением ФД и линии достижимого перегрева является их обезвоживание. Осушение исходных компонентов и образцов растворов производилась с помощью двух видов цеолита: NaA-БС (4 Å) и молекулярные сита 3 Å от Sigma-Aldrich. Перед осушкой образцов цеолиты 4 Å прокачивали при 380 °С в течение 8–9 ч; а молекулярные сита 3 Å при 260 °С в течение 6 ч. В образцы для осушки вносили 20 мас. % цеолитов. Время нахождения цеолитов в образцах — одни сутки. После чего проводили измерение влаги одним из наиболее широко используемых аналитических методов — методом титрования по Карлу Фишеру. Удовлетворительным содержанием влаги считались значения 10–30 ppm.

Методика определения температуры достижимого перегрева жидкости, предшествующего ее спонтанному вскипанию, включает в себя возможность расчета, на основе первичных данных, ключевых параметров опыта: среднеинтегральной температуры зонда (по его объему) $T(t)$ и соответствующей ей мощности тепловыделения $P(t)$. Наиболее тонкий момент связан с выделением момента вскипания на фоне электрических шумов. За признак, отвечающий началу вскипания, принимается момент возмущения хода температуры зонда во времени $T(t = t^*)$, где t^* — начало вскипания, по характерному изменению хода производной $dT(t)/dt$ при выбранной степени его сглаживания (рис. 1).

Кривая $T(t)$ является, по сути, более наглядной при описании процесса, но имеет больший уровень зашумленности в виду операции деления двух файлов, а именно, падения напряжения на зонде и на образцовом сопротивлении, применяемом для вычисления тока в цепи зонда.

Протокол определения температуры достижимого перегрева [16] и критических параметров [17] состоит из четырех пунктов:

1. Проверка качества сигнала вскипания, а именно его сосредоточенность во времени и повторяемость по температуре в серии последовательных измерений.
2. Определение значения обобщенной поправки $\delta T(T', l)$ к среднеинтегральной температуре выбранного зонда $T^* = T(t = t^*)$ длины l [16].
3. Регистрация зависимости $T^*(p)$, при ступенчатом увеличении давления в опытах с исследуемыми

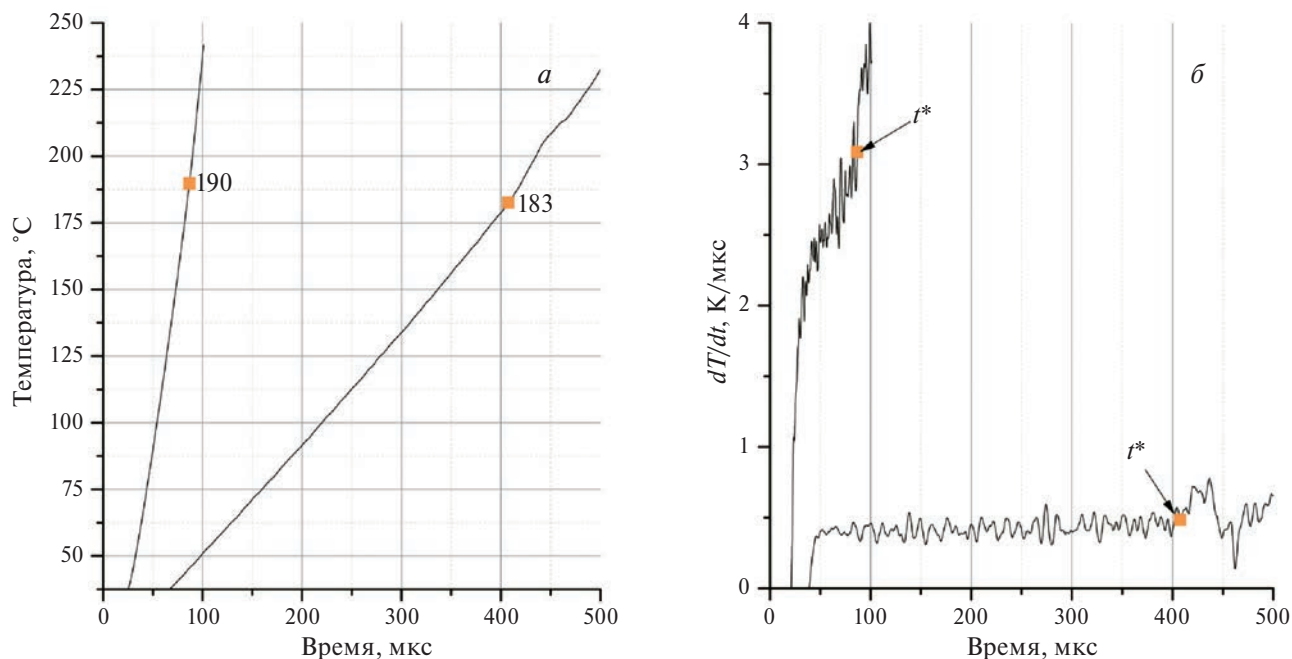


Рис. 1. Raw-files изменения температуры зонда $T(t)$ (а) и ее производной по времени (б) в гексане при атмосферном давлении. Моменту вскипания t^* , отмеченному стрелочкой, соответствует характерный излом зависимости $dT(t)/dt$.

веществами при нескольких скоростях нагрева, в частности, при 10^6 и $5 \cdot 10^6$ K/c.

4. На основе определенных в опытах значений температуры достижимого перегрева $T^*(p)$ и с учетом значения обобщенной поправки $\delta T(T', l)$ к величине температурного напора ($T^* - T_0$) производится расчет действительных температур достижимого перегрева T_r^* и критической температуры T_c исследуемых образцов. Укажем, что критическая температура T_c выбранной для расчета поправки жидкости (в нашем случае это гексан) хорошо известна.

В режиме изотермического воздействия при выбранной степени перегрева [13] в опыте регистрируется мощность $P(t)$, необходимая для поддержания постоянства заданной температуры T_{st} , и отслеживается ее изменение при изменении параметра эксперимента — давления p или концентрации c . Далее по формуле (4), см. следующий раздел, рассчитываются средняя (по поверхности зонда) плотность теплового потока и мгновенный коэффициент теплоотдачи $K_T(t)$ с учетом теплоемкости и концевых потерь самого зонда (мощность в вакууме) при заданном температурном напоре.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Для достижения цели данной работы разработано и написано программное обеспечение, блок-схема которого представлена на рис. 2. Для его запуска требуется установка Python, а также таких сторонних библиотек как NumPy, SciPy, Matplotlib, Pandas

и PyQt5. Назначение каждого блока и последовательность выполнения представлены ниже:

Старт: В зависимости от типа экспериментальных данных запускается либо блок для обработки данных с прямоугольным импульсом тока, либо блок для обработки данных температурного плато.

I: Загрузка набора термограмм $T_{\text{зонд}}(t)$ при заданной концентрации одного из компонент $x_1 = \text{const}$ и при разных давлениях в измерительной ячейке $p = p_i$, $i = 1 \dots N$. Выбор нужных файлов осуществляется с помощью функции `getOpenFileNames()` из сторонней библиотеки PyQt5 класса `QtWidgets.QFileDialog`, которая возвращает путь к каждому из выбранных файлов в виде строки. Чтение данных из файла реализовано с помощью функции `read_table()` из библиотеки Pandas модуля `io.parsers`, которая принимает путь к файлу и возвращает данные из него в виде типа данных `DataFrame`. Для дальнейших расчетов также необходимо знать величину давления, соответствующую каждой термограмме. Как правило, название каждого файла формируется по определенному шаблону, где для величины давления выделена ячейка. Поэтому чтение величины давления осуществляется из названия файла либо автоматически, если оно соответствует определенному шаблону, либо определяется вручную для одной термограммы путем выбора первого символа давления в названии файла, а для остальных термограмм автоматически.

II: Сглаживание каждой из термограмм $T_{\text{зонд}}(t)$ либо методом Савицкого—Голая, либо фильтром

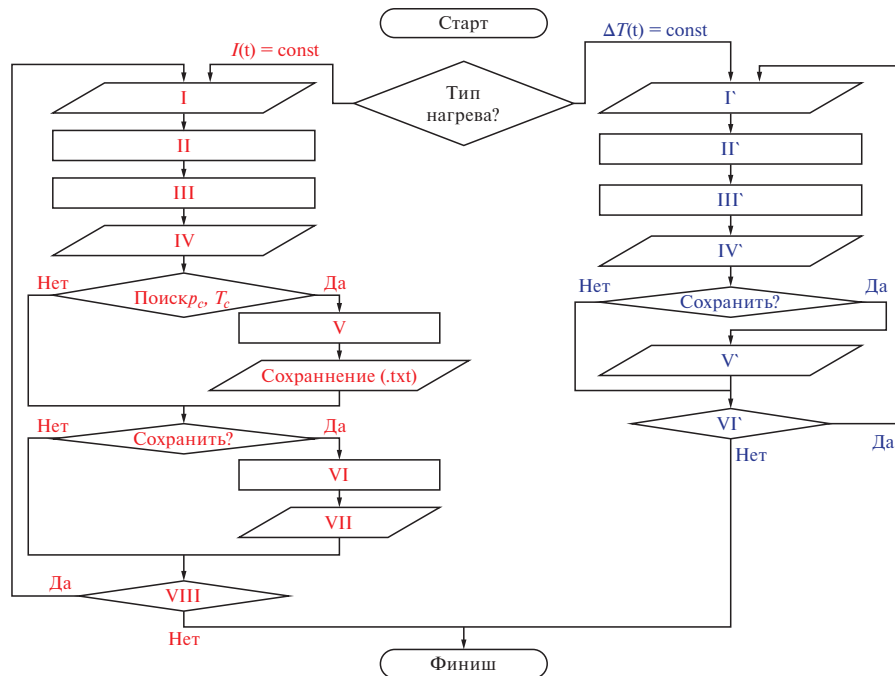


Рис. 2. Блок-схема ПО.

нижних частот на усмотрение оператора. Для сглаживания методом Савицкого–Голая была использована функция `savgol()`, из библиотеки `SciPy` из модуля `signal`. Данная функция принимает массив данных, а также параметр `WindowSize`, который определяет степень сглаживания. Сам параметр задается пользователем в интерфейсе программы. Фильтр нижних частот реализован с помощью функций `butter()` и `sosfiltfilt()` из той же библиотеки и того же модуля. Функция `butter()` принимает порядок фильтра а также отсекаемую частоту и возвращает набор коэффициентов, используемых функцией `sosfiltfilt()`. Отсекаемая частота задается пользователем также через пользовательский интерфейс (см. рис. 3а).

III: Вычисление производных по формулам (1–3). На данном этапе также используется библиотека `SciPy` в целях сглаживания, а также библиотека `Numpy` для работы с массивами.

$$\frac{dT_{\text{изонд}}}{dt} \quad (1)$$

$$\frac{dT_{\text{изонд}}}{dp} = \frac{T_{\text{max}}(t) - T_{\text{изонд}}(t)}{p_{\text{max}} - p_i} \quad (2)$$

$$\frac{d^2T_{\text{изонд}}}{dpdt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{T_{\text{max}}(t) - T_{\text{изонд}}(t)}{p_{\text{max}} - p_i} \right) \quad (3)$$

Так, для взятия производной по времени была использована функция `gradient()` из библиотеки `Numpy`

IV: Графическое отображение сглаженных термограмм $T_{\text{изонд}}(t)$ и производных [формулы (1–3)]. Построение графиков осуществляется с помощью библиотеки `Matplotlib` путем внедрения его в интерфейс программы используя функции `FigureCanvasQTAgg()` и `NavigationToolbar2QT()`.

V: Определение величины $p_c = p_i^*$ по исчезновению сигнала вскипания на соответствующей производной экспериментальной кривой изобары. Затем с помощью разработанных встроенных инструментов на одной из производных «критической» термограммы оператором определяется момент фазового перехода $t_{\text{ф.п.}}$, а по $t_{\text{ф.п.}}$ автоматически определяется величина критической температуры $T_c = T_i^*(t_{\text{ф.п.}})$.

VI: Формирование двумерных массивов обработанных экспериментальных данных с помощью функций `hstack()`, `vstack()` и `transpose()` из библиотеки `Numpy`.

VII: Сохранение двумерных массивов в 4 отдельных файлах с расширением `.csv` с помощью библиотеки `Pandas` [формирование `DataFrame` с помощью функции `DataFrame()` и его сохранение с помощью функции `to_csv()`], которые в дальнейшем можно использовать для построения графиков в доступных пакетах обработки графических данных.

VIII: Оператору предоставляется выбор продолжить обработку данных, либо завершить работу.

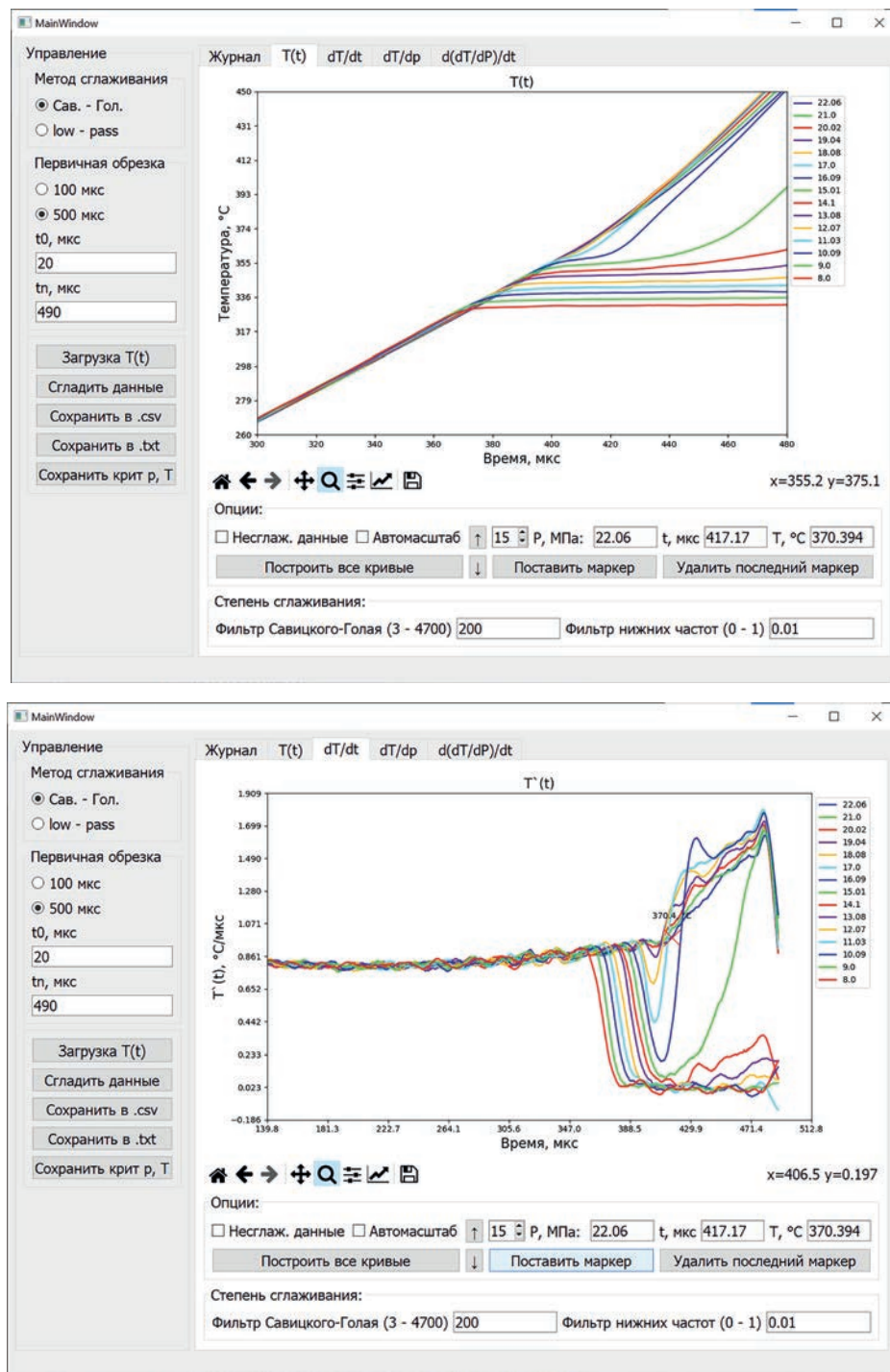


Рис. 3. Графический интерфейс ПО для определения ФД (линии достижимого перегрева и критических параметров) на примере воды: исходные данные термограмм (вверху), значения их производных по времени (внизу).

Γ : Загрузка набора данных для точки $p = \text{const}$, $x_1 = \text{const}$. В него входят: T_0 — температура окружающей среды, R_0 — сопротивление зонда при температуре T_0 , x_1 — концентрация одного из компонент в исследуемом растворе, а также следующие одномерные массивы при разных температурных напорах подаваемых на зонд $dT = T_i - T_0$: $P_{\text{ивак}}(t)$ — мощность на зонде при вакууме в ячейке, $T_{\text{изонд}}(t)$ и $P_{\text{изонд}}(t)$ — температура зонда и мощность на зонде в ходе нагрева исследуемого вещества. Загрузка $T_{\text{изонд}}(t)$ является опциональной, поскольку возможно чтение температурного напора из названия файла тем же методом, что был описан в пункте I.

II': Сглаживание каждого массива $P_{\text{ивак}}(t)$, $T_{\text{изонд}}(t)$ и $P_{\text{изонд}}(t)$ теми же методами, что и в блоке II.

III': Расчет коэффициента теплоотдачи (КТО) и относительного изменения КТО исследуемого бинарного раствора и аддитивного КТО [формулы (4–6)]:

$$K_T = \frac{P_{\text{зонд}}(t) - P_{\text{вак}}(t)}{S \cdot (T_{\text{зонд}}(t) - T_0)}, \quad (4)$$

$$\Delta K_T = \frac{K_T - K_{\text{адд}}}{K_{\text{адд}}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

$$K_{\text{адд}} = x_1 \cdot K_T^{(1)} + (1 - x_1) \cdot K_T^{(2)}, \quad (6)$$

где S — площадь поверхности зонда, вычисляется через R_0 ; x_1 — концентрация одного из компонент раствора; $K_T^{(1)}$ — КТО чистого первого компонента; $K_T^{(2)}$ — КТО чистого второго компонента.

Итого на выходе имеется два 3D-массива: КТО раствора и его изменение относительно аддитивного КТО. У обоих массивов одна ось соответствует заданному температурному напору, а вторая — времени.

IV': Графическое отображение сглаженных 2D [$P(t)$, $T(t)$, $P_{\text{вак}}(t)$] и 3D [$K_T(T, t)$, $\Delta K_T(T, t)$]-массивов данных также осуществляется с помощью библиотеки Matplotlib, см. рис. 4

V': Сохранение готовых двумерных массивов при заданных $p = \text{const}$ и $x_1 = \text{const}$ в два отдельных файла .csv с помощью библиотеки Pandas.

VI': Оператору предоставляется выбор продолжить обработку данных либо завершить работу.

Финиш: Завершение обработки данных импульсного эксперимента.

Таким образом, одним из основных факторов, позволивших ускорить обработку данных с помощью описанной программы, состоит в пакетной обработке — оператору достаточно выбрать нужные файлы для получения готовых к анализу графиков, т.е. сокращается время от начала обработки до начала анализа. Кроме того, исключается возможность совершения ошибки в ходе расчетов, поскольку все вычислительные операции автоматизированы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках автоматизации теплофизических исследований создана оригинальная программа на языке Python. Апробация ПО проведена на примере обработки и анализа данных метода управляемого импульсного нагрева бинарных растворов и их исходных компонентов. Реализована пакетная обработка экспериментальных файлов, позволяющая в разы

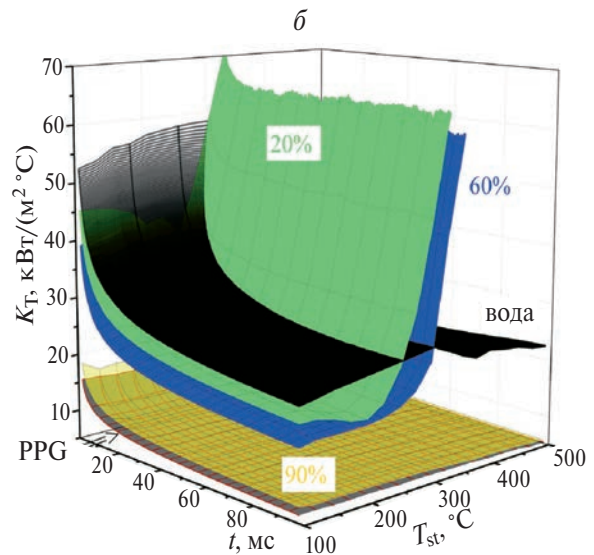
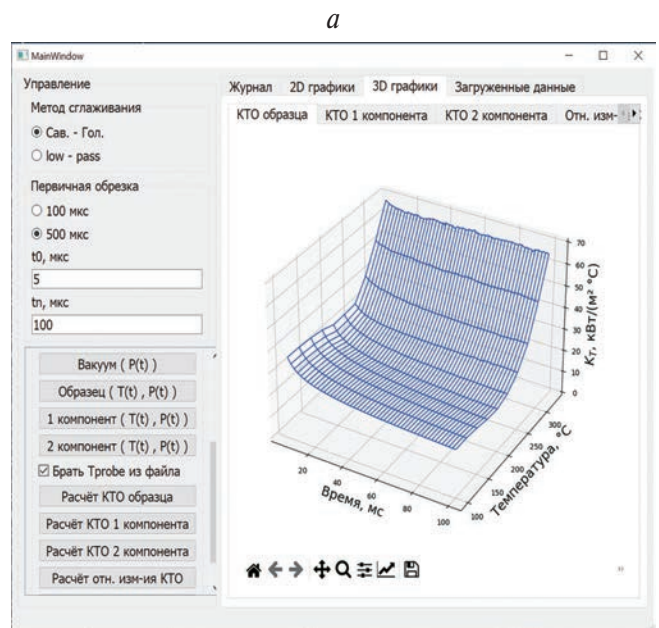


Рис. 4. Мгновенный коэффициент теплоотдачи в водный раствор полипропиленгликоля (PPG): (а) графический интерфейс ПО, пример определения КТО в водный раствор с 20 мас. % PPG; (б) сопоставление КТО в исходные компоненты водного раствора PPG и в образцы (числа соответствуют мас. % содержанию PPG в воде).

сократить время обработки и сопоставления массивов данных, содержащая более тысячи файлов и более 10^7 экспериментальных значений. Средства и инструменты, используемые в ходе создания программы, являются бесплатными проектами и позволяют отказаться от части коммерческих пакетов.

Дальнейшими направлениями развития ПО в рамках метода управляемого импульсного нагрева зонда являются расчет и анализ данных непосредственно в ходе проведения теплофизического

эксперимента; разработка универсального алгоритма, позволяющего автоматически оценивать критические параметры растворов, определять семейство околоскритических изобар, момент фазового перехода, связанного с переменной знака амплитуды сигнала вскипания на околоскритической изобаре; разработка процедуры интерполирования и экстраполирования для оптимизации числа экспериментальных реализаций; апробация и использование библиотек с более развитым функционалом для повышения информативности и создания 3D графиков в оболочке разрабатываемого ПО.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-69-10006, <https://rscf.ru/project/23-69-10006/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skripov P.V. // *Energies*. 2022. V. 15. No. 12. Art. No. 4440.
2. Паршакова М.А., Липнягов Е.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 215; Parshakova M.A., Lipnyagov E.V. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 2. P. 158.
3. Лексин М.А., Ягов В.В., Забиров А.Р. и др. // *TBT*. 2020. Т. 58. № 3. С. 393; Lexin M.A., Yagov V.V., Zabirov A.R. et al. // *High Temp.* 2020. V. 58. No. 3. P. 369.
4. Онуфриев С.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 4. С. 430; Onufriev S.V. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2018. V. 82. No. 4. P. 372.
5. Котов А.Н., Лукьянов К.В., Сафонов В.Н. и др. // *Приб. и техн. эксперим.* 2020. № 6. С. 133.
6. Котов А.Н., Старостин А.А., Шангин В.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 11. С. 1547; Kotov A.N., Starostin A.A., Shangin V.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 11. P. 1580.
7. МакКинни Уэс. Python и анализ данных. М.: ДМК Пресс, 2023. 536 с.
8. Скрипов П.В., Старостин А.А., Волосников Д.В. // *ДАН*. 2003. Т. 390. № 2. С. 192; Skripov P.V., Starostin A.A., Volosnikov D.V. // *Dokl. Phys.* 2003. V. 48. No. 5. P. 228.
9. Волосников Д.В., Поволоцкий И.И., Скрипов П.В. // *Письма в ЖТФ*. 2021. Т. 47. № 22. С. 21; Volosnikov D.V., Povolotsky I.I., Skripov P.V. // *Tech. Phys. Lett.* 2022. V. 48. No. 1. P. 15.
10. Volosnikov D.V., Povolotskiy I.I., Igolnikov A.A. et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 1105. Art. No. 012153.
11. Рютин С.Б. // *Приб. и техн. эксперим.* 2021. № 5. С. 152; Rutin S.B. // *Instrum. Exper. Tech.* 2021. V. 64. No. 5. P. 781.
12. Rutin S.B., Igolnikov A.A., Skripov P.V. // *J. Engin. Thermophys.* 2022. V. 31. P. 664.
13. Волосников Д.В., Поволоцкий И.И., Старостин А.А., Скрипов П.В. // *TBT*. 2021. № 2. С. 384; Volosnikov D.V., Povolotsky I.I., Starostin A.A., Skripov P.V. // *High Temp.* 2021. V. 59. No. 2–6. P. 283.
14. Volosnikov D.V., Povolotskiy I.I., Skripov P.V. // *J. Eng. Thermophys.* 2023. V. 32. No. 1. P. 14.
15. Volosnikov D.V., Povolotskiy I.I., Skripov P.V. // *Appl. Thermal Eng.* 2024. V. 236. Art. No. 121532.
16. Rutin S.B., Galkin D.A., Skripov P.V. // *Thermochim. Acta*. 2017. V. 651. P. 47.
17. Skripov P.V., Bar-Kohany T., Antonov D.V. et al. // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2023. V. 207. Art. No. 123970.

Processing data of a pulse thermal physics experiment using *Python*

A. A. Gubin^{1,3,*}, A. A. Marchukova², I. I. Povolotskiy³, D. V. Volosnikov³

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russia

²I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108, Russia

³The Institute of Thermal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016, Russia

*e-mail: artyom.gubin@vk.com

An algorithm has been developed and original software has been created for obtaining and post-processing an array of experimental data. The method of controlled pulsed heating of a wire probe has been used. The heat transfer in liquid binary media and their phase diagrams in the region of short-term superheated states has been studied. The *Python* program was tested by analyzing 1250 files containing more than 10^7 values.

Keywords: pulse heating, liquid, heat transfer intensification, data array, *Python*, visualization

УДК 621.762.2:621.926

ПЛАЗМЕННАЯ СФЕРОИДИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ Al-Zn-Mg-Fe-Ni СПЛАВА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

© 2024 г. А. О. Курьшев^{1, *}, А. Н. Петрова¹, И. Г. Бродова¹, Д. Ю. Распосиенко¹, В. В. Астафьев¹, И. Г. Ширинкина¹, С. И. Новиков¹, С. А. Ильиных²

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: kuryshchev61912@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Исследовано влияние технологических параметров комплексного метода получения порошка для 3D-печати нового алюминиевого сплава никалина, включающего диспергирование в шаровой мельнице и последующую сфероидизацию частиц при плазменной обработке.

DOI: 10.31857/S0367676524090071, EDN: OEBENZ

ВВЕДЕНИЕ

По всему миру активно разрабатываются технологии аддитивного производства широкого спектра материалов. Особенный интерес для исследователей и промышленности представляет 3D-печать металлических материалов порошковым методом селективного лазерного плавления (СЛП). В России одним из основных производителей материалов на Al основе для 3D-печати является Центр аддитивных технологий на базе ИЛМиТ компании РУСАЛ. Институтом разработана линейка из восьми алюминиевых сплавов, среди которых наибольший интерес представляет сплав системы Al-Si-Ni для деталей, работающих при повышенных температурах (порядка 250 °С). Он может применяться как после отжига, так и после закалки и старения, обладает хорошей технологичностью в процессе СЛП и высоким уровнем механических характеристик ($\sigma_B \sim 360$ МПа, $\delta \sim 11\%$) [1, 2]. Также ведущими разработчиками в области порошков для аддитивных технологий является ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [3] и ОАО «Всероссийский институт легких сплавов» [4]. Исследования институтов направлены на развитие работ по сверхбыстрой кристаллизации Al сплавов, легированных Mn, Cr, Ti, Zr, которая реализуется в методе СЛП. К производимому порошку предъявляются такие требования как сферическая форма частиц и распределение размера частиц

в пределах от 10 до 60 мкм. Эти характеристики являются ключевыми и от них зависят текучесть порошка, равномерность распределения и плотность слоя, необходимое количество подводимой энергии для плавления частиц порошка, шероховатость получаемой поверхности. Кроме того, порошки должны иметь высокую степень химической очистки металла от примесей и окислов и высокую однородность химического состава.

Авторами [5] разработана методика получения порошка с гранулометрическим составом от 10 до 60 мкм из сплава АК9ч, а также продемонстрирована возможность получать компактные детали со структурами, нетипичными для традиционных технологий литья.

Методы изготовления порошков играют важную роль в развитии аддитивных технологий.

Компания ООО «Гранком», которая является дочерним предприятием ПАО «Русполимет», получает порошки для 3D принтеров методом атомной атомизации [6–8]. При распылении методом газовой атомизации получается фракция 10–60 мкм металлического порошка, характеристики которого полностью соответствуют требованиям, выдвигаемым ведущими производителями 3D-принтеров. Кроме газовой атомизации, для получения порошков для СЛП, широко применяется метод водяной атомизации, основанный на распылении струей воды при высоких скоростях нагретого до температур плавления металлического материала и последующего сверхбыстрого затвердевания

мелких частицы порошка [9–11]. Кроме этого, активно развивается метод плазменной атомизации с вращающимся электродом, заключающийся в быстром охлаждении капель металла после плазменной обработки [12,13]. В настоящее время наиболее распространенным материалом на основе алюминия для аддитивных технологий, например, для СЛП, являются порошки Al-Si сплавов (АК12 и АК9) и сплавы системы Al-Si-Cu-Mg (типа АК6) [14, 15].

Тем не менее появление алюминиевых сплавов нового поколения ставит вопрос о расширении линейки сплавов, получаемых проволочными и порошковыми технологиями [16, 17]. Так были разработаны сплавы типа никалин на основе системы Al-Zn-Mg, в которых железо является не вредной примесью, а легирующим компонентом, образующим вместе с никелем Fe-Ni эвтектику [18]. Сплав также практически не содержит меди, что положительно влияет на его стоимость, а наличие эвтектики улучшает его литейные свойства. Как и сплавы системы Al-Mg-Zn никалин является термически упрочняемым сплавом и может быть использован как в литом, так и в деформированном состоянии, что расширяет область его применения по сравнению с высокопрочными деформируемыми сплавами типа В95, А7075 [18,19]. Все это делает никалин привлекательным для использования в аддитивных технологиях, но отсутствие порошка соответствующего состава не позволяют реализовать их на практике. В связи с этим, задача разработки технологии получения такого порошка является актуальной. Целью данной работы является апробация комплексного метода получения порошкового никалина диспергированием стружки сплава в шаровой мельнице с последующей сфероидизацией частиц при плазменной обработке.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного материала для порошка использовали стружку, полученную из прутка сплава никалин с химическим составом (мас. %) Al-2.95Mg-7.22Zn-0.57Ni-0.52Fe-0.1Si-0.21Zr. Порошок получали диспергированием в вибрационной шаровой мельнице. Стружку загружали в стальные ступки объемом 1л. Помол порошка проводили при помощи мелющих шаров в атмосфере аргона при давлении 0.1 МПа. Масса мелющих шаров составляла 1.95 кг. В вибрационной шаровой мельнице было получено 10 партий порошка. При помоле изменяли такие параметры как время помола, которое варьировали от 1 до 24 часов, а также отношение массы загружаемой стружки сплава к массе мелющих шаров — К. После обработки в шаровой мельнице полученный порошок в некоторых случаях просеивали через сита с размером ячейки 100 мкм для устранения грубых частиц.

Для осуществления сфероидизации порошка никалина использовали многофункциональную плазменную установку МАК-100 (разработка Института металлургии УрО РАН).

Анализ размеров и формы частиц порошков проводили с помощью оптического микроскопа МС-2-ZOOM. Расчет размера частиц осуществлялся в программе Fiji, которая переводит оптическое изображение в двухбитное черно-белое изображение и автоматически определяет размер частиц по их площади. Статистическую обработку полученных данных проводили с помощью программы Excel. Определяли средний линейный размер (максимальный размер частиц) и среднюю толщину (средний минимальный размер), фактор формы (отношение среднего максимального размера к среднему минимальному размеру) и строили распределение частиц по размеру (гранулометрический состав). В качестве характеристик гранулометрического состава были приняты среднее квадратичное отклонение (СКО), показывающее ширину распределения частиц по размеру, и доля годного порошка, то есть, доля частиц размером не более 150 мкм. Количество измеренных частиц составляло более 5000. Погрешность определения линейных размеров частиц не превышает 5%.

Исследование морфологии и структуры частиц и структуры полученного порошка проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira, а также методом энергодисперсионного анализа с помощью спектрометра Oxford Instruments Ultim Xmax.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ СПЛАВА НИКАЛИН В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ НА РАЗМЕР, ФОРМУ И СТРУКТУРУ ЧАСТИЦ ПОРОШКА

В вибрационной шаровой мельнице было получено 10 партий порошка. Исследовано влияние коэффициента К и времени помола на размерные характеристики и структуру частиц порошка. Параметры помола и отсева, средний размер частиц, фактор формы частиц и доля годного порошка представлены в табл. 1.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что при увеличении времени помола с 1 до 24 ч наблюдается немонокотонное диспергирование частиц, что наглядно показано на графике изменения среднего размера частиц от продолжительности помола (рис. 1а). После 1 ч помола средний размер частиц порошка составляет 213 мкм (рис. 1б), затем после 2–3 ч происходит укрупнение частиц за счет их агломерации до 309 мкм (рис. 1в), а далее после 12 ч агломераты разбиваются и измельчаются до среднего размера 166 мкм. При дальнейшем увеличении времени

Таблица 1. Параметры экспериментов по диспергированию сплава никалин в вибрационной шаровой мельнице и размерные характеристики частиц порошка

Номер партии	Время помола, ч	К	Просеивание	Средний размер, мкм	Фактор формы	Доля годного порошка, %
1	1	1/65	—	213	1.6	60
2	2	1/65	—	309	2.7	17
3	3	1/65	—	342	2.0	25
4	6	1/65	—	284	2.0	8
5	12	1/65	—	166	2.2	46
6	24	1/65	—	161	1.3	49
7	24	1/45	—	148	1.4	52
8	24	1/65	Отсев на сите 100 мкм	90	1.5	93
9	24+6	1/65, 1/195	Отсев на сите 100 мкм	78	1.0	91
10	24+6	1/65, 1/195	С финальным просеиванием <100 мкм	77	1.2	97

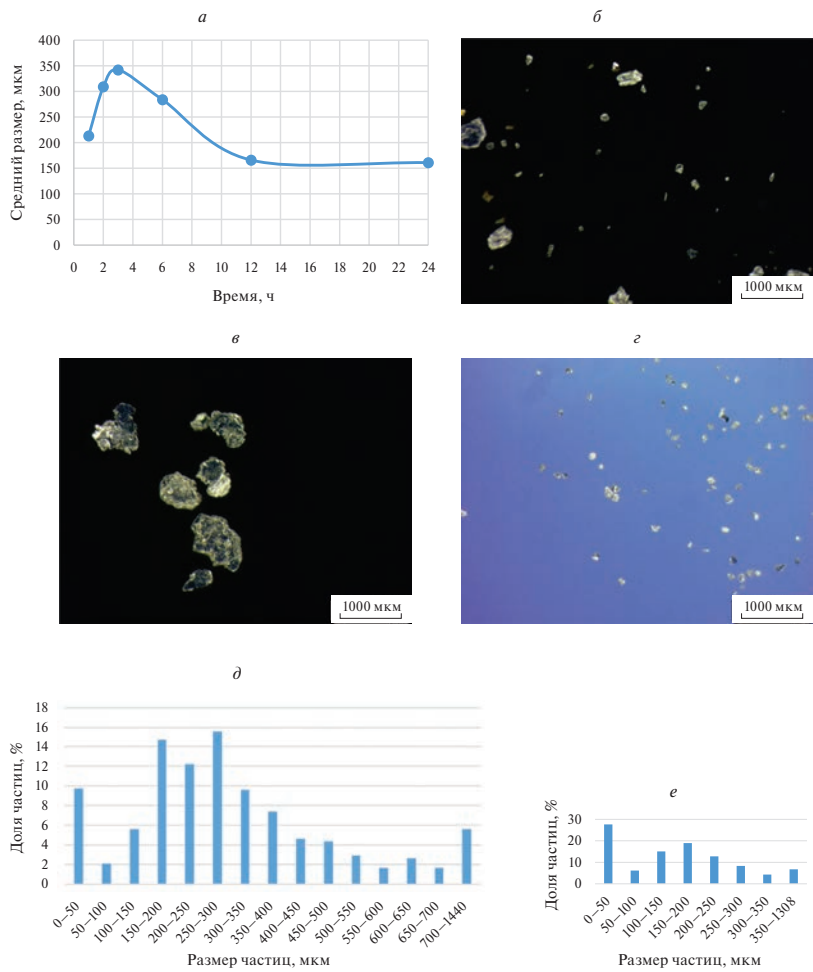


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц от времени помола (а), их морфология (б–г) и гранулометрический состав (д, е): 1 (б), 2 (в), 24 (г, е), 12 ч (д).

помола с 12 до 24 ч средний размер частиц порошка не меняется и составляет 161 мкм (рис. 1г).

Увеличение времени помола также существенно влияет на гранулометрический состав исследованных проб (рис. 1д и 1е). Так $СКО_{1 \text{ час}} = 252.3$ мкм, $СКО_{12 \text{ часов}} = 81.2$ мкм (рис. 1д). При 24 ч обработки $СКО_{24 \text{ часа}} = 119$ мкм (рис. 1е). Доля годного порошка при $K = 1/65$ повышается с 17% при 2 ч обработки до 49% после 24 ч.

Кроме того, время помола изменяет морфологию и фактор формы частиц. При времени помола 12 ч и менее формируются плоские вытянутые частицы, и только при 24 ч помола фактор формы частиц приближается к 1 и составляет 1.3–1.4. Увеличение коэффициента K до $1/45$, то есть увеличение массы закладываемой в ступку стружки не приводит к существенному изменению гранулометрического состава порошка и не улучшает форму частиц (табл. 1).

С целью получить фракцию порошка меньшего размера, после обработки в шаровой мельнице в течение 24 ч был произведен отсев порошка на сите с размером ячейки 100 мкм. После отсева средний размер частиц составил 90 мкм, а доля годного порошка возросла до 93%. Для оценки возможности дальнейшего измельчения порошка, используя промежуточное просеивание и увеличение времени помола, эту партию порошка дополнительно обработали в шаровой мельнице еще в течение 6 часов. При обработке изменили коэффициент с $K=1/65$ до $K = 1/195$. В результате такой комплексной обработки были получены плоские равноосные частицы порошка, фактор формы составил 1.0, при этом средний размер частиц уменьшился до 78 мкм. В качестве финальной операции, для избавления от крупных конгломератов частиц (рис. 2а) сплава использовали просеивание на сите с ячейкой 100 мкм.

Данная процедура повлияла на долю годного порошка, которая составила 97% (рис. 2б).

На основании проведенных экспериментов, для последующей плазменной обработки с целью формообразования частиц порошка, был выбран следующий режим диспергирования стружки сплава в вибрационной шаровой мельнице: помол в течение 24 часов при $K = 1/65$. При данном режиме получена партия порошка со следующими размерными характеристиками: средний размер частиц 148 мкм, толщиной 118 мкм, фактор формы 1.3.

На рис. 3 показаны частицы порошка из опытной партии, предназначенной для плазменной обработки. Как видно, частицы имеют компактную осколочную форму с развитой поверхностью (рис. 3а). На фоне алюминиевой матрицы видны дисперсные частицы интерметаллидов (рис. 3б), которые по данным энергодисперсионного анализа содержат никель и железо (рис. 2в и 2г). Учитывая результаты исследования структуры никалина подробно описанные в работе [19], можно считать, что это дисперсные эвтектические алюминиды Al_9FeNi , измельченные в процессе интенсивной пластической деформации при помоле. Их размеры составляют менее 2 мкм, что в 30 раз меньше размеров алюминидов, формирующихся в литом сплаве никалин такого же состава [19].

Таким образом, обработка сплава в шаровой мельнице не только диспергирует материал, но и модифицирует его структуру.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Проведено две серии экспериментов по формообразованию частиц осколочной формы после помола в шаровой мельнице.

В первой серии плазменная обработка проводилась в атмосфере аргона. Технические

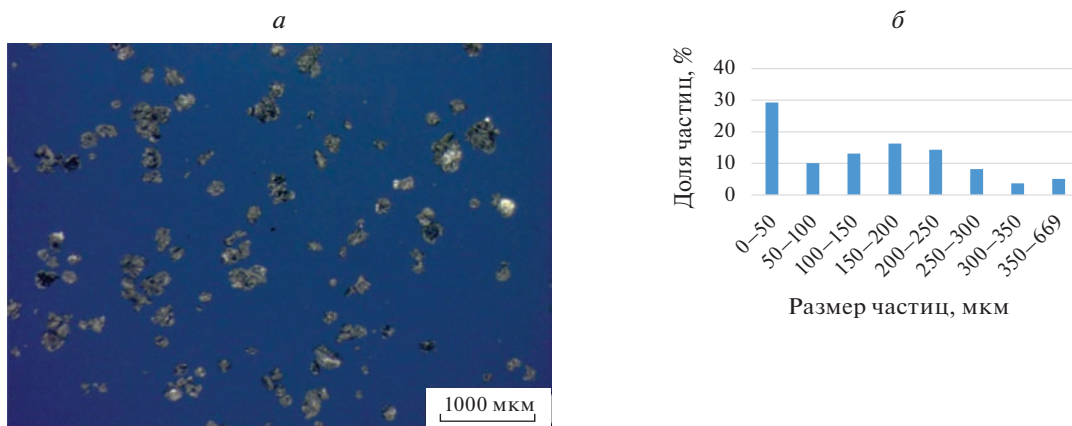


Рис. 2. Порошок, полученный при двухступенчатом размоле 24+6 ч, и после просеивания: частицы порошка (а); гранулометрический состав (б).

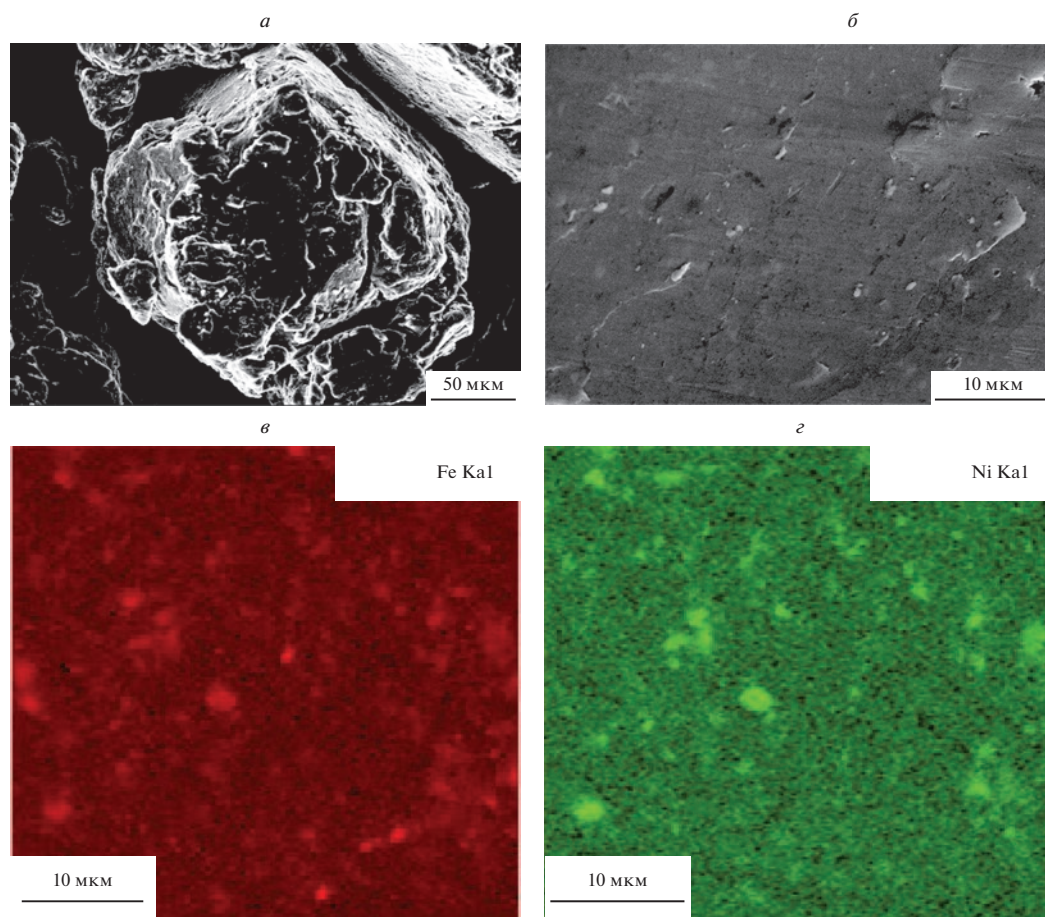


Рис. 3. Структура частиц порошка после размола: СЭМ изображение (*а, б*); карты распределения химических элементов (*в, з*).

режимы обработки: давление 0.2 МПа, ток от 120 до 140 А при постоянном напряжении 40 В. Такая плазменная обработка не повлияла на формообразование частиц порошка (рис. 4а). Их средний размер и доля годного порошка практически не изменились и составили: средний размер 155 мкм, доля годного порошка 47%. Однако было отмечено, что более крупные частицы (размером более 440 мкм) частично оплавливались (рис. 4б). Вероятно, мелкие частицы опытной партии порошка после размола в шаровой мельнице недостаточное время находятся под влиянием высокой температуры плазмы и разносятся в процессе обработки к стенкам камеры, не достигая температуры плавления.

Вторая партия порошка получена в эксперименте с плазмообразующей смесью воздуха и пропана и такими же техническими характеристиками. В процессе такой плазменной обработки формируются частицы неправильной формы с гладкой поверхностью (рис. 4в). Удалось достичь частичной сфероидизации частиц порошка (рис. 4з), доля сферических частиц составляет 12%. Плазменная обработка практически

не изменила размерные характеристики частиц порошка (табл. 2) и их гранулометрический состав.

После плазменной обработки, для отделения крупной фракции порошок просеивали на сите с размером ячейки 100 мкм, в результате данной операции получили порошок со средним размером частиц 100 мкм, долей годного порошка 85% и долей сферических частиц 20%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения порошковых композиций из высокопрочного алюминиевого сплава никалин, пригодного для синтеза деталей сложной формы методом селективного лазерного плавления, предложен и апробирован комплексный метод, сочетающий в себе диспергирование стружки сплава в шаровой мельнице и последующую плазменную обработку для придания частицам сферической формы.

Исследовано влияние времени помола и соотношения массы мелющих шаров к массе загружаемой стружки из сплава никалин на процесс

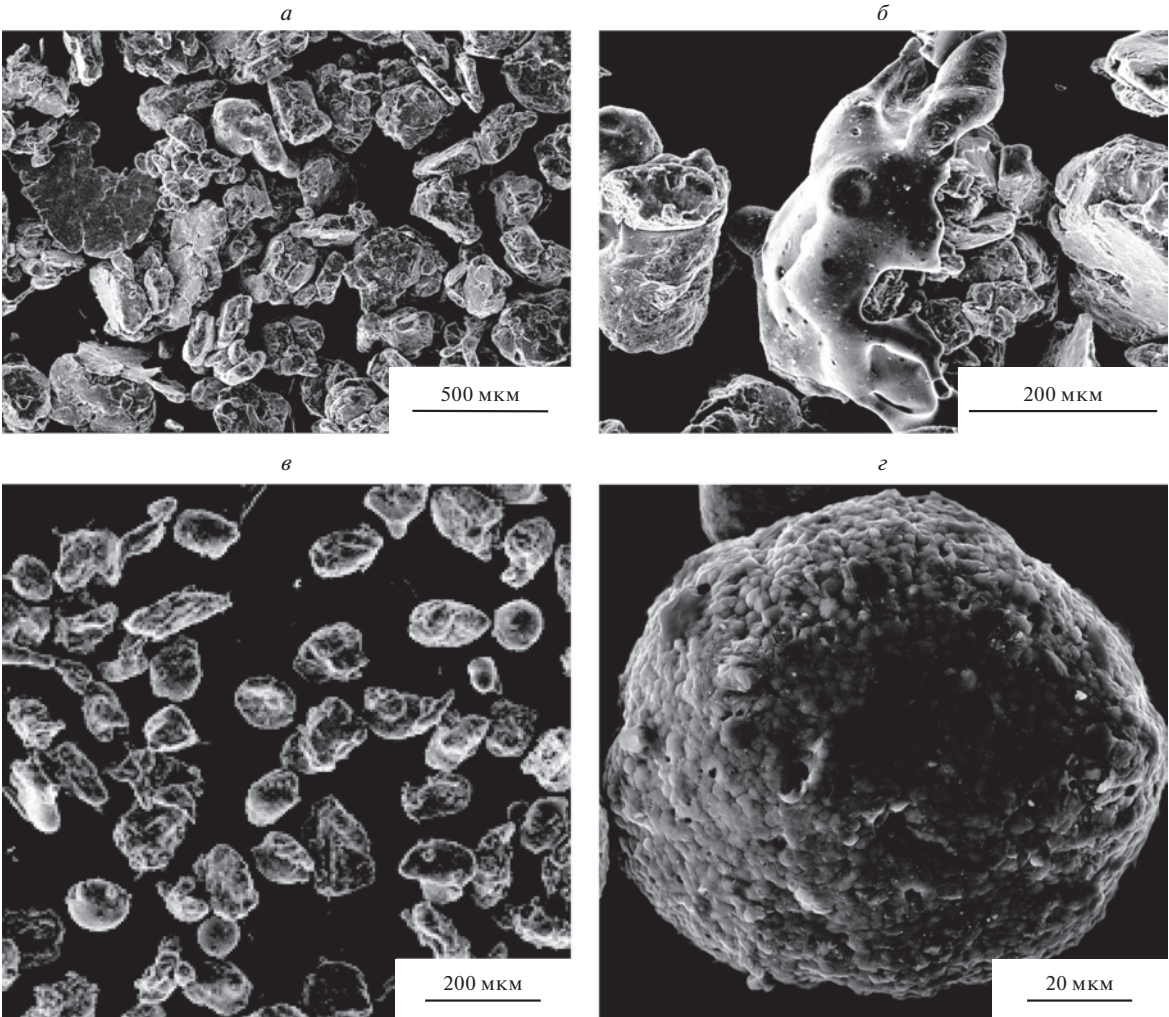


Рис. 4. СЭМ изображения частиц после плазменной обработки в: аргоне (а, б); смеси воздуха и пропана (в, з).

Таблица 2. Сравнение параметров порошка после размола в шаровой мельнице и формообразования при плазменной обработке в эксперименте с плазмообразующей смесью воздуха и пропана

Параметр	После шаровой мельницы	После плазменной обработки	После плазменной обработки и просеивания
Средний размер, мкм	148	157	100
Фактор формы	1.3	1.3	1.2
Доля годного порошка, %	49	43	85
Максимальный размер частиц, мкм	440	416	250

измельчения материала в вибрационной шаровой мельнице. При помоле менее 12 ч формируются плоские частицы и только после 24 ч обработки компактные частицы осколочной формы имеют средний размер 150 мкм. Доля частиц порошка с размером менее 150 мкм повышается с 17% при 2 ч обработки до 49% после 24 ч.

Комбинация процессов размола и просеивания порошка привела к улучшению его размерных характеристик и увеличению доли годного порошка. Удалось получить порошок со следующими размерными характеристиками: средний размер частиц уменьшился до 77 мкм при факторе формы – 1.2, а доля частиц размером менее 150 мкм составила 97%.

Проведено сравнение состава газовой среды при одних и тех же характеристиках плазменной обработки и показано, что замена чистого аргона на смесь пропана с воздухом дала положительный результат. Был получен порошок, состоящий из частиц округлой и сферической формы среднего

размера 100 мкм. Доля частиц сферической формы составила 20%.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки России № 122021000033-2 «Разработка новых эффективных технологий получения и обработки материалов с высокими функциональными и конструкционными свойствами на основе изучения структурно-фазовых превращений в металлических сплавах», шифр «Структура».

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манн В.Х., Крохин А.Ю., Вахромов Р.О. и др. Алюминиевый сплав для аддитивных технологий. Патент № WO2019/226063. 2019.
2. Балякин А.В., Гончаров Е.С., Злобин Е.П. // Матер. междунар. науч.-техн. конф. им. Н.Д. Кузнецова «Перспективы развития двигателестроения»: Самара, 2023. С. 289.
3. Каблов Е.Н. // Интеллект и технологии. 2015. № 2(11). С. 52.
4. Литвинцев А.И. // Технология легких сплавов. 2015. № 4. С. 25.
5. Рябов Д.К., Зайцев Д.В., Дынин Н.В. и др. // Труды ВИАМ. 2016. № 9. С. 20.
6. Qilin G. // Addit. Manuf. 2020. V. 31. P. 1.
7. Демченко А.И., Андрейко А.И., Максимов А.А. // Матер. VII междунар. конф. Аддитивные технологии: настоящее и будущее (Москва, 2021). С. 265.
8. Григорьев А.В., Разумов Н.Г., Попович А.А. // Металл. и материаловед. 2017. Т. 23. № 4. С. 247.
9. Judge W., Kipouros G. Encyclopedia of aluminum and its alloys. Taylor&Francis, 2018. 1977 p.
10. Кашапов Р.Н., Кашапов Н.Ф., Кашапов Л.Н. // Изв. вузов. 2017. Т. 4. № 10. С. 102.
11. Салокеева А.Р., Ермаков Б.С. // Легкие сплавы. 2016. № 4. С. 1.
12. Калайда Т.А., Кирсанкин А.А., Каплан М.А. и др. // Усп. химии и хим. технол. 2019. Т. 23. № 3. С. 31.
13. Чернетский А.В. Введение в физику плазмы. М.: Атомиздат, 1969. 303 с.
14. Поболь И.Л., Бакиновский А.А., Степанкова М.К. и др. // Литье и металлургия. 2018. № 4. С. 133.
15. Караваев А.К., Пучков Ю.А. // Вестн. Моск. гос. тех. ун-та им. Н.Э. Баумана. Сер. машиностр. 2020. № 5. С. 71.
16. Минаев Н.В., Демина Т.С., Минаева С.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1530; Minaev N.V., Demina T.S., Minaeva S.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 11. P. 1315.
17. Вознесенская А.А., Кочуев Д.А., Разносчиков А.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 439; Voznesenskaya A.A., Kochuev D.A., Raznoschikov A.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 339.
18. Белов Н.А. // Технол. легких сплавов. 2010. № 4. С. 7.
19. Петрова А.Н., Бродова И.Г., Разоренов С.В. и др. // Физ. металл. и металловед. 2019. Т. 120. № 12. С. 1.

Plasma spheroidization of Al-Zn-Mg-Fe-Ni alloy powders for selective laser fusion

A. O. Kuryshev¹*, A. N. Petrova¹, I. G. Brodova¹, D. Y. Rasposienko¹, V. V. Astafiev¹,
I. G. Shirinkina¹, S. I. Novikov¹, S. A. Ilyinyh²

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620137, Russia

²Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016, Russia

*e-mail: kuryshev61912@gmail.com

The influence of the technological parameters of a complex method for obtaining a powder for 3D printing of a new aluminum alloy Nikalin in the process of dispersion in a ball mill with subsequent spheroidization of particles during plasma processing is investigated.

Keywords: mechanical dispersion, plasma spheroidization, aluminum alloys, nicalin, additive technologies

УДК 538.935

ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА И СУРЬМЫ В ДИАПАЗОНЕ НАБЛЮДЕНИЯ АНОМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ХОЛЛА

© 2024 г. Н. П. Степанов^{1, 2, *}, М. С. Иванов³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Забайкальский государственный университет», Чита, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Байкальский государственный университет», Иркутск, Россия

³Забайкальский институт железнодорожного транспорта – филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет путей сообщения», Чита, Россия

*E-mail: np-stepanov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Исследованы температурные зависимости удельной электропроводности и коэффициента Холла в монокристаллах теллурида висмута и сурьмы. В образцах с высоким содержанием теллурида сурьмы обнаружено уменьшение холловской подвижности в области азотных температур, что указывает на наличие дополнительного механизма рассеяния носителей заряда.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, коэффициент Холла, подвижность носителей заряда, электрон-плазмонное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0367676524090086, EDN: OEAREX

ВВЕДЕНИЕ

Теллуриды висмута и сурьмы продолжают активно использоваться в термоэлектрическом приборостроении, в связи с чем являются объектами активного изучения. Исследователи уделяют внимание изучению их объемных характеристик, влияющих на их термоэлектрические свойства [1, 2]. В процессе исследования используются самые разнообразные подходы, связанные с изменением соотношения компонент теллурида висмута и теллурида сурьмы в составе твердого раствора, вносятся легирующие примеси как донорного, так и акцепторного типа, исследуется влияние магнитоактивных примесей. В каждом случае проводится серия измерений, в ходе которых определяется интервал температур, в котором термоэлектрическая эффективность, зависящая от коэффициента термоэдс, удельной электропроводности и теплопроводности, достигает максимальных значений.

Кроме этого, представляют интерес пленки, изготовленные из теллуридов висмута и сурьмы [3–6], а также наноматериалы [7, 8]. Исследуются

их характеристики и как топологических изоляторов [9, 10].

Вышесказанное обуславливает необходимость углубленного изучения элементарных возбуждений электронной и ионной систем в этих материалах, а также проведения анализа возможности возникновения их взаимодействий, которые могут оказывать воздействие на электронную систему. Действительно, на наш взгляд, необходимо учитывать и то обстоятельство, что кристаллы $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ отличаются близкими значениями энергий элементарных возбуждений в электронном, фононном и плазмонном спектрах. Максимальное их сближение, например, при изменении температуры или внесении легирующей примеси, предопределяет возможность возникновения взаимодействий элементарных возбуждений, и как следствие, формирования сложно структурированных состояний электронной и ионной подсистем. Эти состояния могут влиять на физические свойства материалов. Например, в монокристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ p -типа проводимости были обнаружены особенности в температурной зависимости

магнитной восприимчивости [11], которые наблюдаются в диапазоне температур сближения энергии плазмона E_p и энергетического зазора ΔE , отделяющего уровень химического потенциала от зоны тяжелых дырок. Этот энергетический зазор играет большую роль в рассматриваемых материалах. Например, известно, что в кристаллах Bi_2Te_3 p -типа, в области температур, предшествующих наступлению собственной проводимости, наблюдается аномальное поведение коэффициента Холла R_H [12–14]. Выражение «аномальное поведение коэффициента Холла» применительно к кристаллам $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ было использовано в широко известной работе [15] и отражает особенность, заключающуюся в увеличении коэффициента Холла с ростом температуры в собственном полупроводнике. Объясняется такое поведение коэффициента Холла сложной структурой валентной зоны и тепловыми переходами электронов между подзонами тяжелых и легких дырок. Повышение температуры приводит к уменьшению концентрации легких дырок с эффективной массой $0.09 m_0$, которая примерно в 26 раз меньше эффективной массы тяжелых $2.4 m_0$, где m_0 — масса свободного электрона [16]. В связи с этим коэффициент Холла увеличивается до температур, при которых вклад тяжелых малоподвижных дырок станет доминирующим. Важно отметить, что уменьшение температуры, наоборот, ведет к увеличению концентрации легких дырок и энергии плазмона, так как плазменная частота пропорциональна корню квадратному из концентрации свободных носителей заряда. Увеличение энергии плазмона способствует сближению значений E_p и ΔE , и усилению электрон-плазмонного взаимодействия.

Целью данной работы является изучение закономерностей в изменении температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла $R_H(T)$ твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$, при изменении x от 0 до 2. При этом, повышенное внимание уделялось кристаллам, в которых по данным оптических [17] и магнитных [11] исследований наблюдается сближение E_p и ΔE .

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являются монокристаллы твердых растворов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ($0 < x < 2$). Кристаллы были выращены методом Чохральского в институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. Образцы для гальваномагнитных исследований вырезались из слитков, имеющих массу от 100 до 200 г при помощи электроискровой резки. Далее химическим травлением удалялся нарушенный при резке поверхностный слой кристалла толщиной до 0.1 мм. Образцы вырезались с учетом кристаллографических направлений и имели форму параллелепипедов. Физические характеристики образцов представлены в табл. 1.

Измерение удельного сопротивления и коэффициента Холла проводилось в диапазоне температур от 78 до 300 К в лаборатории физики полуметаллов РГПУ им. А. И. Герцена (г. Санкт-Петербург) на установке, которая в течение длительного времени используется для проведения исследования термоэлектрических материалов на основе висмута и сурьмы. Установка осуществляет измерения комплекса характеристик, влияющих на термоэлектрическую эффективность материала

Таблица 1. Физические характеристики образцов

Но- мер	Образец	Геометри- ческие размеры, мм (Д×Т×Ш)	σ , 10^4 , См/см			R_H , см ³ /Кл			μ_H , см ² /В·с		
			78 К	288 К	при $T_{RH(max)}$	78 К	288 К	при $T_{RH(max)}$	78 К	288 К	при $T_{RH(max)}$
1	Bi_2Te_3	10.5×2.2×1.6	0.37	0.06	0.08	0.65	0.79	0.91 ($T = 225$ К)	2423	360.7	761.7
2	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$	12.0×2.2×2.7	0.59	0.08	0.10	0.32	0.63	0.72 ($T = 286$ К)	1865	515.9	590.5
3	$\text{Bi}_{1.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_3$	13.8×1.8×1.7	0.79	0.14	—	0.26	0.45	—	2070.6	626.6	—
4	$\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$	13.8×2.0×1.7	1.31	0.27	—	0.07	0.14	—	898.9	388.2	—
5	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	12.9×1.6×1.8	1.76	0.45	—	0.11	0.05	—	1883.9	245.5	—
6	$\text{Bi}_{0.01}\text{Sb}_{1.99}\text{Te}_3$	14.6×2.2×1.7	1.91	0.59	—	0.06	0.06	—	1200.6	368.1	—
7	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$	12.1×1.8×1.9	44.70	0.11	0.12	0.52	0.64	0.72 ($T = 250$ К)	2310 65.2	691.9	884.6

в автоматическом режиме под управлением программно-аппаратного комплекса, который также выполняет усреднение и первичную обработку данных. При этом, погрешность стабилизации температуры в точке измерений не превышает 2 К. Измерение удельного сопротивления осуществлялось на постоянном токе двухзондовым методом с использованием электродов, припаянных к боковой поверхности образца. Холловская разность потенциалов измерялась в постоянном магнитном поле с индукцией 0.65 Тл и током через образец 10 мА.

Для образца с содержанием 70% теллурида сурьмы $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ также были получены температурные зависимости коэффициента Холла и удельного сопротивления с использованием двухчастотного метода с переменным магнитным полем амплитудой 0.15 Тл (50 Гц) и переменным током (72 Гц) в интервале температур от 80 до 600 К на оборудовании лаборатории термоэлектрических исследований ФТИ им. А. Ф. Иоффе [18].

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной электропроводности $\sigma(T)$ кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ($0 < x < 2$). Из рис. 1 видно, что при увеличении содержания теллурида сурьмы происходит рост абсолютных значений σ , при сохранении вида зависимости от температуры. Также видно, что с уменьшением температуры увеличивается скорость роста электропроводности. Для образца Bi_2Te_3 (кривая 1 на рис. 1) значение удельной электропроводности изменяется в 6.17 раза в интервале температур от 78 до 300 К, в то время как для образца $\text{Bi}_{0.01}\text{Sb}_{1.99}\text{Te}_3$ (кривая 6 на рис. 1) значение удельной электропроводности изменяется только в 3.28 раза в этом же интервале температур.

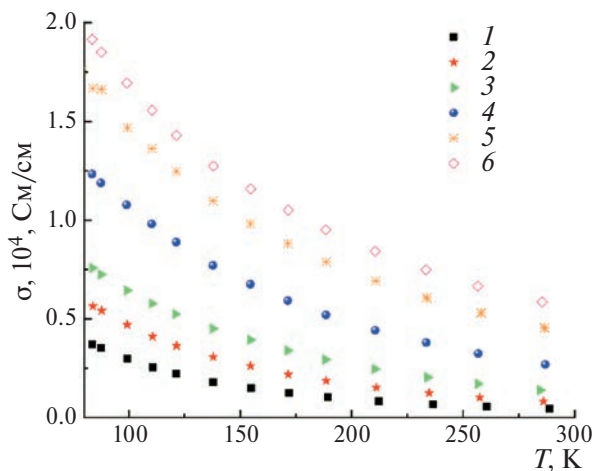


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности кристаллов: 1 – Bi_2Te_3 ; 2 – $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$; 3 – $\text{Bi}_{1.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_3$; 4 – $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$; 5 – $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$; 6 – $\text{Bi}_{0.01}\text{Sb}_{1.99}\text{Te}_3$.

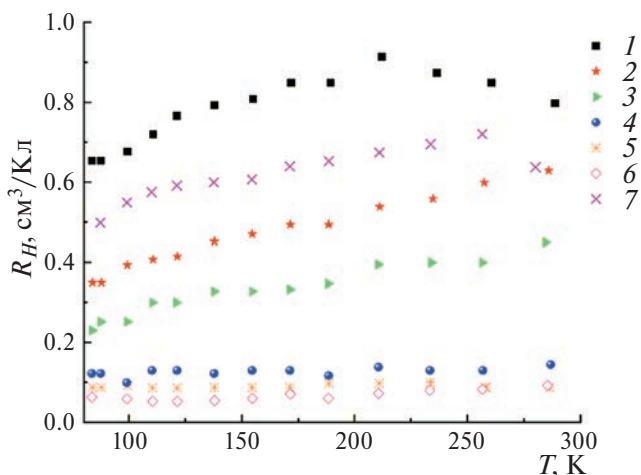


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла кристаллов: 1 – Bi_2Te_3 ; 2 – $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$; 3 – $\text{Bi}_{1.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_3$; 4 – $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$; 5 – $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$; 6 – $\text{Bi}_{0.01}\text{Sb}_{1.99}\text{Te}_3$; 7 – $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$.

На рис. 2 приведены температурные зависимости коэффициента Холла R_H для $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$. Видно, что при температуре 78 К R_H уменьшается с увеличением x от 0 до 2. Из данных рис. 1 и 2, можно видеть, что при 78 К значение R_H уменьшается в 10 раз при изменении x от 0 до 2, в то время как электропроводность увеличивается всего в 5 раз. Таким образом, увеличение концентрации теллурида сурьмы в составе твердого раствора $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ приводит к уменьшению холловской подвижности свободных носителей заряда, что видно из рис. 3.

Из рис. 2 также можно видеть, что коэффициент Холла R_H монотонно увеличивается во всех исследованных кристаллах при увеличении температуры. Однако в кристалле Bi_2Te_3 его

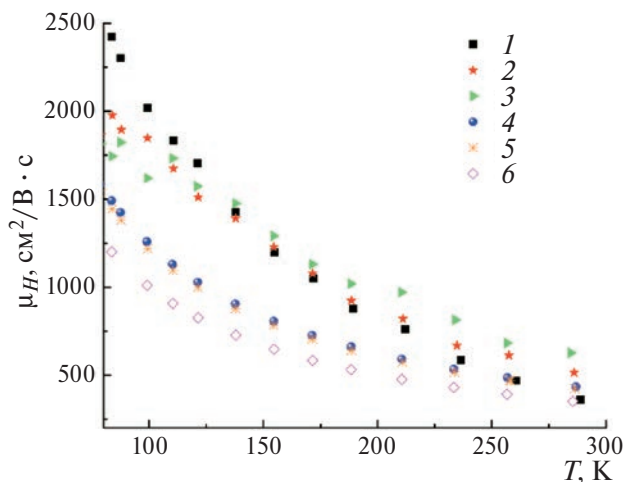


Рис. 3. Температурные зависимости холловской подвижности кристаллов: 1 – Bi_2Te_3 ; 2 – $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$; 3 – $\text{Bi}_{1.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_3$; 4 – $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$; 5 – $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$; 6 – $\text{Bi}_{0.01}\text{Sb}_{1.99}\text{Te}_3$.

увеличение заканчивается при 225 К, а в кристалле $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$ — при 250 К (кривая 7 на рис. 2). Для остальных образцов в исследованном интервале температур максимумы в зависимости $R_H(T)$ не наблюдаются.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 2 видно, что в кристаллах, содержащих более 25% теллурида сурьмы увеличение R_H с ростом температуры, наблюдается во всем исследованном интервале температур. Известно, что в Sb_2Te_3 максимальное значение R_H наблюдается при 600 К [14]. В связи с этим требуется объяснить, почему с увеличением содержания теллурида сурьмы в твердом растворе $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ температура, при которой достигается максимум коэффициента Холла, возрастает. Вероятно, это может быть обусловлено тем, что по мере увеличения x в $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ химический потенциал смещается вглубь валентной зоны. Данные, представленные на рис. 1 и 2, косвенно подтверждают, что химический потенциал смещается в глубину валентной зоны с повышением концентрации теллурида сурьмы, поскольку при температуре 78 К увеличивается концентрация носителей и электропроводность. При этом увеличивается и энергетический зазор между уровнем химического потенциала и подзоной тяжелых дырок [19]. Таким образом, при увеличении концентрации теллурида сурьмы требуется все более высокая тепловая энергия для осуществления процесса перехода электронов из подзоны тяжелых дырок в подзону легких. Следовательно, увеличение коэффициента Холла с ростом температуры будет продолжаться до более высоких значений.

Обращает на себя внимание уменьшение подвижности носителей заряда в области низких температур, наблюдающееся при переходе к кристаллам с высоким содержанием теллурида сурьмы. В связи с этим исследовались температурные зависимости холловской подвижности носителей заряда, представленные на рис. 3, рассчитанные на основе данных рис. 1 и 2. В случае сложного строения валентной зоны, состоящей из подзон легких и тяжелых дырок, электропроводность определяется выражением

$$\sigma = p_1 e \mu_1 + p_2 e \mu_2 \quad (1)$$

где p_1 и μ_1 — концентрация и подвижность легких дырок соответственно, p_2 и μ_2 — тяжелых. Учитывая, что подвижность тяжелых дырок существенно меньше, так как их эффективная масса примерно в 26 раз больше эффективной массы легких, вторым слагаемым в выражении (1) можно пренебречь. Это тем более справедливо в области азотных температур, при которых концентрация тяжелых дырок мала.

Как видно из рис. 3, подвижность свободных носителей заряда уменьшается как с увеличением

содержания теллурида сурьмы, так и с повышением температуры. Отметим, что увеличение содержания теллурида сурьмы значительно снижает подвижность именно при 78 К, в то время как при 300 К подвижность в теллуриде сурьмы и теллуриде висмута мало отличается.

Уменьшение подвижности с ростом температуры, наиболее вероятно, обусловлено рассеянием носителей заряда акустическими фононами. Подробный анализ подвижности и механизмов рассеивания носителей заряда в кристаллах $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ выполнен в работе [19]. Показано, что несмотря на всю сложность разделения вкладов различных механизмов рассеяния, которое может осуществляться одновременно несколькими процессами, тем не менее, исследования температурной и концентрационной зависимостей подвижности и термоэдс, а также термомагнитных явлений, позволяют сделать выводы о том, что в Bi_2Te_3 и его аналогах, даже в сильно легированных образцах, при $T > 77$ К доля рассеяния носителей заряда на кулоновском потенциале ионизованных примесей не велика, по сравнению с акустическим рассеянием [19]. На преобладающую роль акустического механизма рассеяния носителей в твердых растворах $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ указывается и в работе [20].

На рисунках 4а и 4б представлены экспериментальные результаты и расчет температурной зависимости подвижности, учитывающий уменьшение статического времени релаксации τ вследствие рассеяния вырожденных носителей заряда на акустических фононах. Исходим из того, что благодаря достаточно высоким значениям концентрации свободных носителей заряда, электронная система исследуемых материалов находится в вырожденном состоянии практически во всем исследованном интервале температур. Так, в соответствии с данными рис. 2, в теллуриде висмута концентрация носителей изменяется от $0.96 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при температуре 78 К до $0.78 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300$ К. В теллуриде сурьмы эти значения равны $9.95 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $7.55 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

В модели сферической зоны, в случае квадратичной зависимости энергии ϵ носителей заряда от волнового вектора k и изотропного времени релаксации выражение для дрейфовой подвижности имеет вид

$$\mu = \frac{\sqrt{\pi}}{2\Gamma(r+1.5)} \frac{F_{r+0.5}(\xi^*)}{F_{0.5}(\xi^*)} \mu_0, \quad (2)$$

где $\xi^* = \xi/k_0 T$, ξ — химический потенциал свободных носителей заряда, отсчитываемый положительно вверх от дна зоны проводимости для электронов и вниз от вершины валентной зоны для дырок, интеграл Ферми $F_s(\xi^*) = \int_0^\infty x [e^{(x - \xi^*)} + 1]^{-1} dx$, для газа свободных носителей в случае классической статистики, имеем $F_s(\xi^*) \approx \Gamma(s+1)e^{-\xi^*}$,

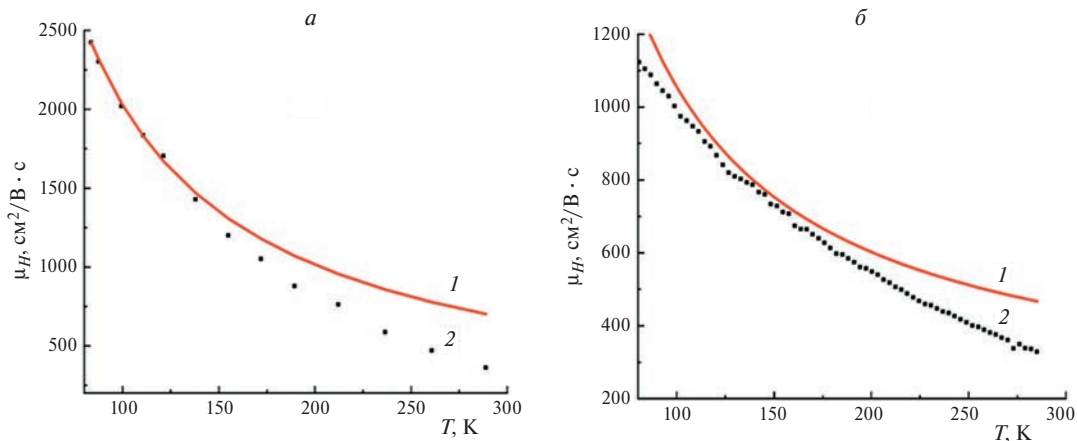


Рис. 4. Температурная зависимость холловской подвижности с учетом рассеяния на акустических фононах для кристалла Bi_2Te_3 (а) и кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ (б): кривая 1 – теоретический расчет $\tau \sim T^{-1}$; кривая 2 – экспериментальная зависимость.

здесь гамма-функция $\Gamma(s) = \int_0^\infty x^{s-1} e^{-x} dx$; k_0 – постоянная Больцмана; μ_0 – дрейфовая подвижность носителей при отсутствии вырождения [19].

В случае вырожденного электронного газа:

$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau \quad (3)$$

где e – абсолютная величина заряда электрона; m^* – эффективная масса носителей заряда; $\tau = \lambda v / \vartheta_T$, здесь λ – длина свободного пробега носителей заряда, ϑ_T – тепловая скорость носителей заряда, v – количество актов рассеивания. Для вырожденного электронного газа подвижность обратно пропорциональна температуре [21]

$$\mu = A \cdot T^{-1}, \quad (4)$$

где A – постоянная, слабо зависящая от температуры.

Для учета вклада A на температурной зависимости подвижности обычно совмещают одну расчетную точку с экспериментальной [19]. Это позволяет оценить, насколько экспериментально наблюдаемый температурный ход подвижности соответствует $1/T$. Такой подход был использован и в данной работе.

Как видно из рис. 4а, на котором представлена температурная зависимость холловской подвижности кристалла теллурида висмута, ход экспериментальной кривой в области низких температур может быть достаточно хорошо объяснен уменьшением статического времени релаксации, обусловленном усилением рассеяния вырожденных носителей заряда на акустических колебаниях ионного остова. Однако при температуре выше 150 К наблюдается расхождение экспериментальной и расчетной кривых, что наиболее вероятно связано с увеличением концентрации тяжелых дырок с низкой подвижностью, происходящем при увеличении температуры, вследствие перехода электронов из подзоны тяжелых дырок в подзону легких.

Аналогичная картина в области высоких температур наблюдается и для кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, данные для которого представлены на рис. 4б. Поскольку из температурных зависимостей, представленных на рис. 1 и 2 видно, что процессы, происходящие в электронной системе теллурида сурьмы во многом схожи с процессами, происходящими в теллуриде висмута, то и в данном случае уменьшение подвижности в области высоких температур вероятно связано с увеличением концентрации тяжелых, малоподвижных дырок. Однако, как видно из рис. 4б, экспериментально наблюдаемые значения подвижности носителей заряда кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ меньше расчетного, характерного для рассеяния на акустических фононах, и в области температур меньших 150 К. При этом температурная зависимость подвижности ведет себя сложным образом.

Отметим, что именно в кристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ в диапазоне 100–150 К зафиксировано резкое уменьшение величины диамагнитной восприимчивости [11], а также деформация плазменного края [17], обусловленная сближением значений E_p и ΔE . В этом случае, возрастает вероятность рассеяния электронов на плазмонах. Теоретический расчет скорости рекомбинации носителей заряда, приведенный в работе [22] показывает, что когда выполняется условие $E_p \approx \Delta E$, то плазменный канал рекомбинации электронов и дырок резко усиливается и скорость плазменной рекомбинации может на порядок превышать скорость излучательной. Таким образом, имеются основания полагать, что уменьшение подвижности носителей заряда при низких температурах, наблюдаемое на рис. 4б, может быть вызвано влиянием электрон-плазменного взаимодействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что экспериментальные данные, полученные в ходе исследования температурных зависимостей удельной электропроводности

и коэффициента Холла, позволили обнаружить особенности в поведении холловской подвижности кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, именно в том диапазоне температур, в котором наблюдается сближение энергий плазмона и электронного перехода [17], а также резкое изменение величины магнитной восприимчивости [12]. Учет влияния электрон-плазмонного взаимодействия на свойства кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ позволяет детализировать процессы в их электронной системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meroz O., Elkabets N., Gelbstein Y. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. P. 2090.
2. Zheng Y., Xie H., Zhang Q. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 36186.
3. Zhang J., Feng X., Xu Y. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art. No. 075431.
4. Лукьянова Л.Н., Бойков Ю.А., Усов О.А. и др. // ФТП. 2017. Т. 51. № 7. С. 880; Lukyanova L.N., Boikov Y.A., Usov O.A. et al. // Semiconductors. 2017. V. 51. No. 7. P. 843.
5. Tang X., Li Z., Liu W. et al. // Interdisc. Mater. 2022. V. 1. No. 1. P. 88.
6. Павлов Д.П., Чибирев А.О., Салихов Т.М., Мамин Р.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1296; Pavlov D.P., Chibirev A.O., Salikhov T.M., Mamin R.F. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1332.
7. Bulat L.P., Drabkin I.A., Osvenskii V.B. et al. // J. Electron. Mater. 2015. V. 44. P. 1846.
8. Жезу М., Васильев А.Е., Иванов О.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 786; Zhezhu M., Vasil'ev A.E., Ivanov O.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 692.
9. Xu Y., Gan Z., Zhang S.C. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. No. 22. P. 226801.
10. Чистяков В.В., Доможирова А.Н., Хуанг Дж.Ч.Э. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 921; Chistyakov V.V., Domozhirova A.N., Huang J.C. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 838.
11. Степанов Н.П., Иванов М.С. // ФТП. 2022. Т. 56. № 12. С. 1103; Stepanov N.P., Ivanov M.S. // Semiconductors. 2022. V. 56. No. 12. P. 879.
12. Yates B. // J. Electr. Control. 1959. V.6. P. 26.
13. Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 8. С. 1428; Zhitinskaya M.K., Nemov S.A., Svechnikova T.E. // Phys. Solid State. 1998. V. 40. No. 8. P. 1297.
14. Mase S. // J. Phys. Soc. 1957. V. 13. P. 434.
15. Степанов Н.П., Гильфанов А.К., Трубицына Е.Н. // ФТП. 2019. Т. 53. № 6. С. 774; Stepanov N.P., Gilfanov A.K., Trubitsyna E.N. // Semiconductors. 2019. V. 53. No. 6. P. 765.
16. Сологуб В.В., Голецкая А.Д., Парфеньев Р.В. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 3. С. 915.
17. Степанов Н.П. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 9. С. 1219.
18. Vedernikov M.V., Konstantinov P.P., Burkov A.T. // Proc. 8th Int. Conf. Thermoelectric energy conversion (Nancy, 1989). P. 45.
19. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.
20. Testardi L.R., Bierly J.N., Danahoe F.J. // J. Phys. Chem. Sol. 1962. V. 23. P. 1209.
21. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. СПб.: Лань, 2008. 618 с.
22. Tussing P., Rosental W., Hang A. // Phys. Stat. Sol. B. 1972. V. 52. No. 2. P. 451.

Processes in the electronic system of solid solutions of bismuth and antimony telluride in the range of observation of the anomalous temperature dependence of the Hall coefficient

N. P. Stepanov^{1, 2, *}, M. S. Ivanov³

¹Transbaikal State University, Chita, 672039, Russia

²Baikal State University, Irkutsk, 664003, Russia

³Transbaikal Institute of Railway Transport, Irkutsk State Transport University, Chita, 672040, Russia

*e-mail: np-stepanov@mail.ru

The temperature dependences of electrical conductivity and Hall coefficient in single crystals of bismuth and antimony telluride have been studied. In samples with a high content of antimony telluride, a decrease in Hall mobility in the region of nitrogen temperatures was found, which indicates the presence of an additional mechanism for charge carrier scattering.

Keywords: thermoelectric materials, Hall coefficient, mobility of charge carriers, electron-plasmon interaction

УДК 536.423

МУЛЬТИПОРОГОВЫЙ ХАРАКТЕР СПОНТАННОГО ГЕТЕРОГЕННОГО ВСПИКАНИЯ ПЕРЕГРЕТОЙ ЖИДКОСТИ В СТЕКЛЯННОЙ ТРУБКЕ

© 2024 г. М. А. Паршакова¹, *, Е. В. Липнягов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

*E-mail: parmari@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Представлен цикл экспериментальных исследований кинетики спонтанного гетерогенного вскипания перегретого *n*-пентана в двух стеклянных трубках. Установлено, что изобарические температурные зависимости среднего времени жизни перегретой жидкости, полученные в схожих условиях, имеют пороговые значения при температурах 100–115, 120–125 и 130–140 °С.

Ключевые слова: вскипание, перегрев, гетерогенное зародышеобразование, *n*-пентан

DOI: 10.31857/S0367676524090099, EDN: ODSAJO

ВВЕДЕНИЕ

Нарушение герметичности реакторов, сосудов высокого давления, трубопроводов, содержащих перегретую жидкость, приводит к быстрому снижению давления жидкости ниже давления насыщенных паров p_s . В итоге жидкость может оказаться перегретой (метастабильной) и вскипеть. При глубоких заходах в область метастабильных состояний процесс фазового распада протекает взрывообразно, что часто приводит к аварийной ситуации [1–6].

В текущей статье представлены экспериментальные данные по изучению кинетики спонтанного гетерогенного вскипания перегретого *n*-пентана в стеклянных трубках с разной областью термостатирования. Использованы две вертикально ориентированные трубки из одной партии с верхним (трубка 1) и нижним (трубка 2) запаянным концом. Внутренний диаметр трубок $D = 5.6$ мм, внешний диаметр – 10 мм. Исследования проведены методом чистой пузырьковой камеры [1, 3] на двух независимых экспериментальных установках, имеющих единый блок создания давления. Установки оборудованы скоростными видеокамерами и быстросрабатывающими датчиками давления для изучения кинетики и динамики спонтанного вскипания перегретых жидкостей. Результаты опытов с трубкой 1 опубликованы ранее в цикле статей [7–12]. Результаты опытов с трубкой 2 являются новыми.

Разное расположение запаянного конца трубки имеет свои особенности. В трубках с запаянным низом интенсивнее конвекция. В трубках

с запаянным верхом затруднена дегазация исследуемой жидкости. Это может повлиять на механизмы гетерогенной нуклеации в таких системах.

В работе [7] изучено влияние малых добавок пара CO_2 (<1.5% моль) на кинетику вскипания перегретого *n*-пентана. Установлено, что малые добавки легкокипящей примеси способствуют приработке наиболее активных центров парообразования. В работах [9, 12] сделано предположение, что природа таких центров связана с метастабильной ликвацией молибденового стекла. В пользу этого свидетельствуют результаты исследования кинетики вскипания перегретой жидкости (*n*-пентан, *n*-гексан) при атмосферном давлении в стеклянных трубках ($D = 1.0$ мм), силилированных при помощи триалкилхлорсиланов (R_3ClSi , где R – органический радикал CH_3) [13–15]. Такое покрытие повышает сродство предельных углеводородов со стеклом, а значит и смачиваемость стеклянной поверхности исследуемой жидкостью. Группы SiR_3 , привитые к стеклу, позволяют достичь наиболее высоких средних времен жизни перегретого состояния при заданных условиях перегрева без предварительной «приработки» поверхности. Затем после серии опытов ситуация резко изменяется. Алкилсилильное покрытие разрушается, а температура перегрева резко снижается (от 146.4 до 130.0 °С для *n*-пентана). В этом случае разрушенные структуры проявляют себя как дефекты поверхности.

Рассматривалось вскипание жидкостей на искусственных флуктуационных центрах кипения [16]. Выявлены две группы центров. Одни центры

снижают температуру перегрева на несколько градусов и поддаются разрушению. Другие центры снижают эту величину на несколько десятков градусов и сохраняют активность. При этом граница экспериментально достижимого перегрева проявляется очень резко, а в некоторых случаях характеризуется гистерезисом.

В работах [11, 12] установлено, что при атмосферном давлении в диапазоне температур 120.0–130.0 °C наблюдается взрывной рост парового пузыря, развитие неустойчивости по типу «вязких пальцев». Эти структуры являются предвестниками третьего кризиса кипения, наступающего при температуре ~130.0 °C. Он заключается в переходе от однофазной конвекции в жидкости к пленочному кипению, минуя пузырьковый режим кипения [17].

Структуры с «вязкими пальцами» относят к фракталам, т.е. самоподобным объектам. Их образование описывается в теории перколяции (просачивания) как геометрический фазовый переход [18]. Он тесно связан с фазовым переходом 2-го рода. Теория перколяции привлекалась в работах [19, 20] для объяснения «аномального» вскипания перегретой воды в чистой пузырьковой камере, т.е. расхождения по температуре в несколько десятков градусов между теоретическим (гомогенным) расчетом границы достижимого перегрева и экспериментом.

Подавляющее количество данных по кинетике вскипания перегретых жидкостей получено при высоких перегревах (в диапазоне 20–25 °C вблизи теоретической границы достижимого перегрева) и слабых перегревах (вблизи линии насыщения).

Механизмы действия гетерогенных флуктуационных центров кипения при умеренных заходах в область метастабильных состояний остаются малоизученными. Цель настоящей работы заключается во всестороннем исследовании таких центров кипения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наиболее высокие перегревы в цикле экспериментальных исследований [7–12] достигнуты в измерительной ячейке, в которой термостатирована середина трубки 1 с запаянным верхом [11]. Это определило конструктивные особенности новой ячейки, фотография которой показана на рис. 1б. В представленной ячейке термостатирована середина трубки 2 с нижним запаянным концом. Высота термостатирующей области H_0 составляет 105 мм, её объем $V_0 = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Верхняя и нижняя части трубки находятся при комнатной температуре. Их высоты равны 130 и 45 мм соответственно. В начале вскипания фронт испарения движется, как правило, в сторону, противоположную от запаянного конца трубки [7–12, 21].

Представленная конструкция напоминает гладкостенную тепловую трубу (сильфон), в которой жидкость испаряется в горячем конце трубы, поглощая теплоту испарения, и конденсируется в холодном конце, откуда под действием силы тяжести перемещается обратно в горячий конец [22]. Значительная часть холодной жидкости, расположенная сверху термостатированной части, может

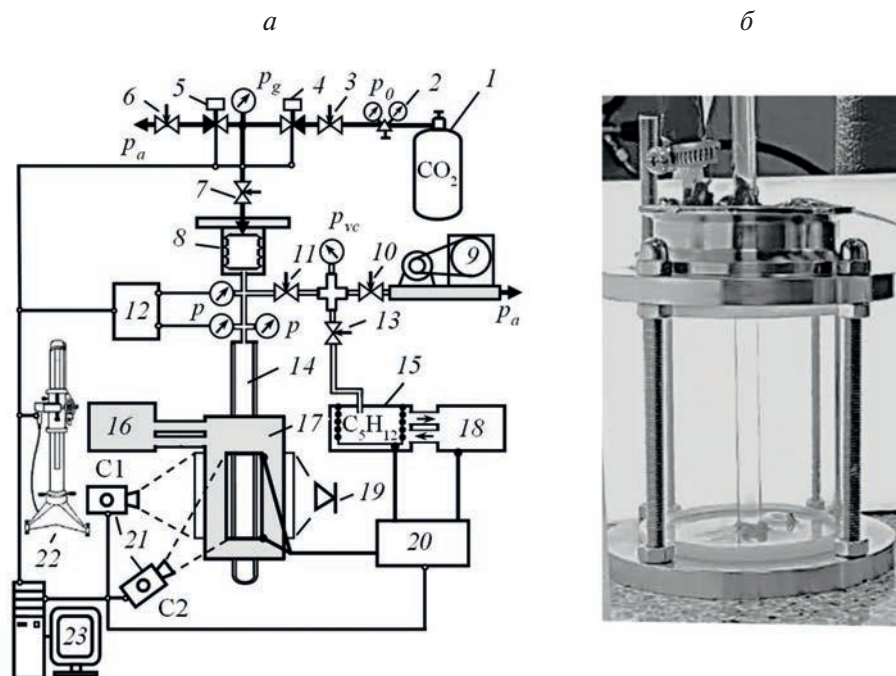


Рис. 1. Блок-схема новой экспериментальной установки (а) и фотография термостатирующей ячейки с теплоносителем (ПМС-20) и стеклянной трубкой (б).

повлиять на начало кризиса кипения 2-го рода, который связывается с разрушением жидкой пленки при переходе от дисперсно-кольцевого режима течения к дисперсному режиму. Характерной величиной для этого кризиса является граничное расходное паросодержание [17].

Новое расположение трубки 2 потребовало создание новой экспериментальной установки, блок-схема которой представлена на рис. 1а. Перед измерениями исследуемая жидкость (*n*-пентан) дегазируется. С этой целью *n*-пентан помещается в резервуар 15, соединенный посредством трубок и вентиля 13 с системой заполнения и дегазации 9–11, блоком управления давления 12 и стеклянной трубкой 14. Резервуар 15 подключен к криостату 18 для охлаждения и снабжен нагревательными элементами для возврата к комнатной температуре. Дегазация как исследуемой жидкости, так и всех элементов установки, соединенных с резервуаром 15 при комнатной температуре, происходит с помощью охлаждения резервуара до $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующего вакуумирования до -0.095 МПа (относительно атмосферы) форвакуумным насосом 9. Контроль вакуумирования ($p_{\text{вк}}$) осуществляется датчиком давления – разряжения типа СДВ STANDARD. Точность измерения давления $\pm 0.01\text{ МПа}$. Затем резервуар 15 с *n*-пентаном отсекается вентилем 13 от системы заполнения и дегазации, нагревается до комнатной температуры и повторно соединяется с вакуумированными элементами установки после их отсечения вентилем 10 от форвакуумного насоса 9. Заполнение трубки 14 парами дегазированного *n*-пентана с последующей их конденсацией происходит за счет разницы давлений в резервуаре 15 и трубке 14. По завершении этого процесса измерительная часть установки (чистая пузырьковая камера) отсекается вентилем 11 от системы заполнения и дегазации.

Чистая пузырьковая камера представляет собой устройство, в котором исследуемая жидкость, находящаяся в термостатируемой стеклянной трубке 14, переводится в метастабильное (перегретое) состояние посредством сброса давления. Средняя (рабочая) часть трубки 14 термостатируется в ячейке 17 с теплоносителем (полиметилсилоксаном ПМС-20) от циркуляционного термостата Julabo SL-6 16. Температура T в рабочей части трубки 14 контролируется многоканальным прецизионным измерителем температур МИТ-8 20 при помощи двух платиновых термометров сопротивления (Pt1000), помещенных на входе и выходе теплоносителя в термостатирующей ячейке 17. Точность поддержания температуры T в ячейке 17 составляет $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Две скоростные видеокамеры 21 (HuaTengVision HT-SUA133GC-T (C1, 600 к/с) и Sony DSC-RX0M2 (C2, 1000 к/с)) предназначены для видеосъемки процесса вскипания в двух взаимно перпендикулярных проекциях. Для измерения вертикальных отрезков используется катетометр КМ-6 22, оборудованный цифровой видеокамерой A4TECH PK-836MJ.

Экспериментальная установка работает автоматически по заданной программе под управлением высокопроизводительной вычислительной станции 23 через систему контроля давления 12 и нормально закрытые электромагнитные клапана 4, 5. Запорные краны 3, 6 предназначены для регулировки скорости изменения давления в системе. Вентиль 7 позволяет полностью отсечь чистую пузырьковую камеру от системы создания давления 1–6.

Давление в системе создается при помощи баллона с сжатым газом (двуокисью углерода) 1 и редуктора 2 с выходным давлением p_0 , передается на жидкость через разделительный сиффон 8 и контролируется двумя датчиками давления типа СДВ STANDARD (частота измерений 5 Гц), помещенными в жидкую (p) и газовую фазу (p_g), а также быстроедействующим датчиком давления Sendo Sensor SS312 (500–2000 Гц), помещенным в жидкую фазу (p) через модуль АЦП-ЦАП LCard E-140.

В начале опыта *n*-пентан находится в стабильном состоянии под давлением $p_0 = 1.5\text{--}2.0\text{ МПа}$. Перегрев достигается понижением давления p до атмосферного значения p_a ниже давления насыщенных паров p_s при фиксированной температуре T теплоносителя в ячейке 17. Сброс давления приводит к релаксационным процессам в исследуемой жидкости. Выход на равновесие фиксируется датчиками давления. В этот момент начинается отсчет времени жизни перегретого состояния τ . Релаксация давления жидкости к p_a происходит быстрее релаксации температуры перегретого *n*-пентана к температуре T . Это зависит от внутреннего диаметра и толщины стенки стеклянной трубки 14. Однако максимальное охлаждение жидкости из-за понижения давления не превышает $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]. Момент вскипания определяется по импульсу давления, возникающему при вскипании, а также по скачкообразному изменению оптической плотности изображения измеряемой ячейки, регистрируемому камерами 21. Точность измерения времени составляет 0.05 с . После вскипания давление в системе повышается, но остается заметно ниже давления насыщенных паров p_s из-за более существенного влияния холодной части жидкости по сравнению с предыдущими опытами [7–12]. Через некоторое время жидкость автоматически возвращается в исходное состояние при помощи электромагнитных клапанов 4, 5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На новой установке исследована кинетика вскипания перегретого *n*-пентана в стеклянной трубке 2 с запаянным низом методами непрерывного понижения давления (в диапазоне температур $93.8\text{--}122.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и измерения времен жизни перегретой жидкости ($88.9\text{--}122.5\text{ }^{\circ}\text{C}$). В первом случае измерены температура T и давление p' , при которых жидкость вскипает, во втором – температура и время

жизни перегретой жидкости τ при установившемся атмосферном давлении $p_a = 0.10$ МПа. Статистическая обработка данных типа времен жизни подробно описана в работе [23].

На рис. 2 представлена логарифмическая зависимость среднего времени жизни перегретого n -пентана $\bar{\tau}$ от температуры T при атмосферном давлении. Серии опытов 1 и 2 получены ранее с использованием трубки 1 с термостатированным верхом. Серии опытов 3–5 являются результатами этой работы. На рис. 2 также приведены литературные данные 6, полученные в трубке схожего диаметра (7.0 мм) [24]. Они практически совпадают с результатами наших исследований, выполненных в трубке 1 с термостатированной серединой [11]. В диапазоне температур 85.0–137.3 °С. На рис. 2 эти данные не показаны во избежание путаницы.

Для проведенных опытов характерен температурный гистерезис, который заключается в следующем.

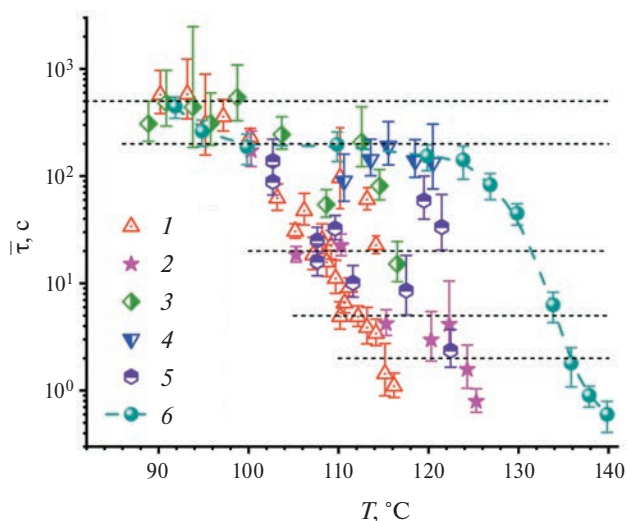


Рис. 2. Среднее время жизни перегретого n -пентана в зависимости от температуры при атмосферном давлении: 1–5 – эксперимент; 6 – данные [24], $D = 7$ мм, $V_0 = 2.7 \cdot 10^{-6}$ м³; 1–2 – термостатирована верхняя часть трубки 1, $D = 5.6$ мм, $V_0 = 2.8 \cdot 10^{-6}$ м³ [7–10, 12]; 3–5 – середина трубки 2, $D = 5.6$ мм, $V_0 = 2.6 \cdot 10^{-6}$ м³.

По достижении пороговой температуры перегрева полученные ранее результаты в её окрестности, не воспроизводятся. Для воспроизводимости изобразительной зависимости $\bar{\tau}(T)$ необходимо вернуться к более низким температурам, а затем уже повышать температуру опытов. Перезаполнение трубки исследуемой жидкостью, многократные вскипания («приработка», растворенный газ), скорость захода в метастабильную область, наличие видимых дефектов стекла также могут повлиять на средние значения τ .

В серии опытов 3 и 4 температура n -пентана последовательно повышалась, что типично для метода чистой пузырьковой камеры. В серии опытов 5 реализовано несколько хаотичных возвратов к более низким температурам. В ней достигнуты самые высокие перегревы. В диапазоне температур 119.5–122.5 °С значительная часть ожидаемых событий (вскипаний) происходила в процессе понижения давления. Спецификой этого диапазона температур при $p' = p_a$ является формирование гладкого пузыря, рост которого взрывообразно ускоряется с появлением вторичных пузырьков. Типичная картина такой смены режима парообразования детально показана в работе [12], но чаще всего она встречается в опытах по измерению времен жизни перегретого n -пентана в трубке 1 с термостатированной серединой [11].

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, образуют несколько «плато» и три выраженные границы достижимого перегрева при температурах 100–115 °С, 120–125 °С и 130–140 °С. На «плато» средние времена жизни перегретого состояния практически не зависят от давления и температуры исследуемой жидкости. Их принято объяснять воздействием фонового излучения. Уровни «плато» порядка 1000, 5, 2 с типичны для трубок малого диаметра [1, 3, 21, 25]. Уровень «плато» порядка 20 с наблюдался в опытах с n -пентаном и малыми добавками легкокипящей примеси [7]. На рис. 2 показаны уровни 500, 200, 20, 5 и 2 с. Пороговые значения температур могут быть связаны со сменой механизмов нуклеации (кризисами кипения). В сочетании с воздействием фонового излучения эти кризисы определяют сложный характер зависимости $\bar{\tau}(T)$. Пиковое возрастание средних времен жизни при приближении к пороговым значениям перегрева часто встречается в опытах, проводимых методом чистой пузырьковой камеры. Оно объясняется дополнительной приработкой поверхности, с которой контактирует исследуемая жидкость.

Пороговые значения температур коррелируют с температурами перегрева, при которых наблюдается смена режимов двухфазного потока вскипающего n -пентана [12]. В диапазоне температур 100–115 °С (см. серию опытов 2 на рис. 2) фазовая граница растущего пузыря со стороны запаянного конца трубки является малоподвижной. Появляются вторичные пузыри на поверхности первичного пузыря и/или в пристеночном слое жидкости. При этом линейная скорость фронта испарения перегретой жидкости может превышать пороговое значение 1 м/с. В диапазоне температур 120–125 °С возникают структуры наподобие «вязких» пальцев. Эта граница достижимого перегрева может быть связана с перколяционным порогом исследуемой системы. В диапазоне температур 130.0–137.3 °С возникает третий кризис кипения [11], который тоже носит пороговый характер.

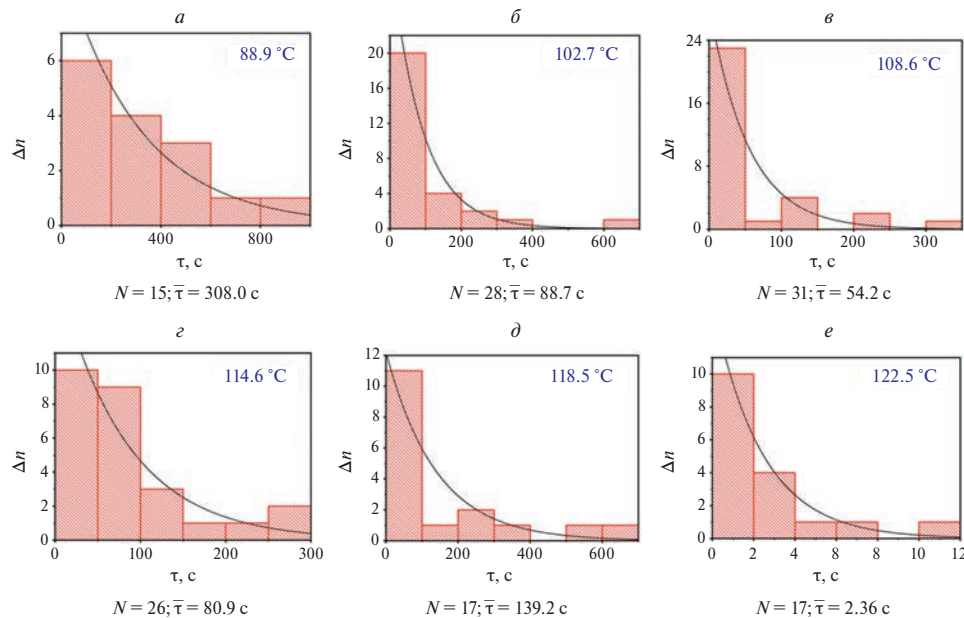


Рис. 3. Выборочные гистограммы распределения времени жизни перегретого n -пентана в стеклянной трубке ($D = 5.6$ мм, $V_0 = 2.6 \cdot 10^6$ м³) при различных температурах: сплошная линия – экспоненциальное распределение.

На рис. 3 представлены типичные гистограммы распределения времен жизни перегретого n -пентана в стеклянной трубке, полученные при атмосферном давлении и разных температурах, а также экспоненциальное распределение случайной величины τ . В ряде случаев (см. рис. 3б, в, д) наблюдается заметное отклонение от показательного распределения τ за счет преобладающего вскипания при малых временах жизни перегретого состояния. Подобные распределения хорошо описываются смесью экспоненциальных и нормальных распределений [8], что свидетельствует о действии нескольких конкурирующих механизмов парообразования.

Из данных высокоскоростных датчиков давления следует, что понижение избыточного давления на жидкость $\Delta p = p - p_a$ в интересующем нас диапазоне $0.115 \leq p \leq 1.10$ МПа можно аппроксимировать следующим образом:

$$\frac{\Delta p}{p_a} = \begin{cases} (p_0/p_a - 1) \exp(-k_1 t), & \text{если } 0 \leq t < t_1 \\ (e - 1) \exp(-\sqrt{2} k_1 (t - t_1)), & \text{если } t_1 \leq t \leq t_2 \\ (\sqrt{e} - 1) \exp(-2k_1 (t - t_2)), & \text{если } t > t_2 \end{cases},$$

$$t_1 = \frac{1}{k_1} \ln \left(\frac{p_0/p_a - 1}{e - 1} \right),$$

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{k_1 \sqrt{2}} \ln \left(\frac{e - 1}{\sqrt{e} - 1} \right), \quad (1)$$

где $p_a = 0.983$ МПа, $p_0 \leq 1.10$ МПа – давление при $t = 0$, например $p_0 = p_s$. В рамках представленной

работы выполнена аппроксимация данных быстройдействующих датчиков давления при помощи формул (1), полученных в двух трубках с термостатированной серединой. Точность аппроксимации с единственным подгоночным параметром k_1 по данным свыше 100 реализаций вскипания перегретого n -пентана при разных температурах составляет от ± 0.01 до ± 0.04 МПа. Чем хуже формулы (1) описывают точки изломов кривой зависимости $\Delta p(t)$,

$$p_{cr1} = e p_a, \quad p_{cr2} = \sqrt{e} \cdot p_a, \quad (2)$$

в полулогарифмических координатах, тем больше расхождение расчета и эксперимента. Смена режима понижения давления на жидкость связана с разными режимами истечения газа в атмосферу (критическим и докритическим), возникающими из-за локальных сопротивлений на газопроводе [9]. В серии опытов 3 (см. рис. 2) средние значения p' составляют 0.265 МПа, а в серии опытов 4, 5 – лежат в диапазоне давлений от 0.176 до 0.230 МПа с параметрами k_1 от 0.2 до 0.5 с⁻¹. Таким образом, вскипания при $p' > p_a$ в трубке 2 объясняются увеличением скорости понижения давления.

На рис. 4 представлены характерные картины вскипания, полученные в результате исследования кинетики вскипания перегретой жидкости в стеклянной трубке 2. В табл. 1 приведены параметры проведенных опытов. Результаты видеосъемки (1, 2) синхронизированы с зависимостями давления в жидкости (3, 4) и величины Δh (5, 6) от времени, где Δh – разность высот между верхней и нижней границей раздела фаз. Также на рис. 4 показаны

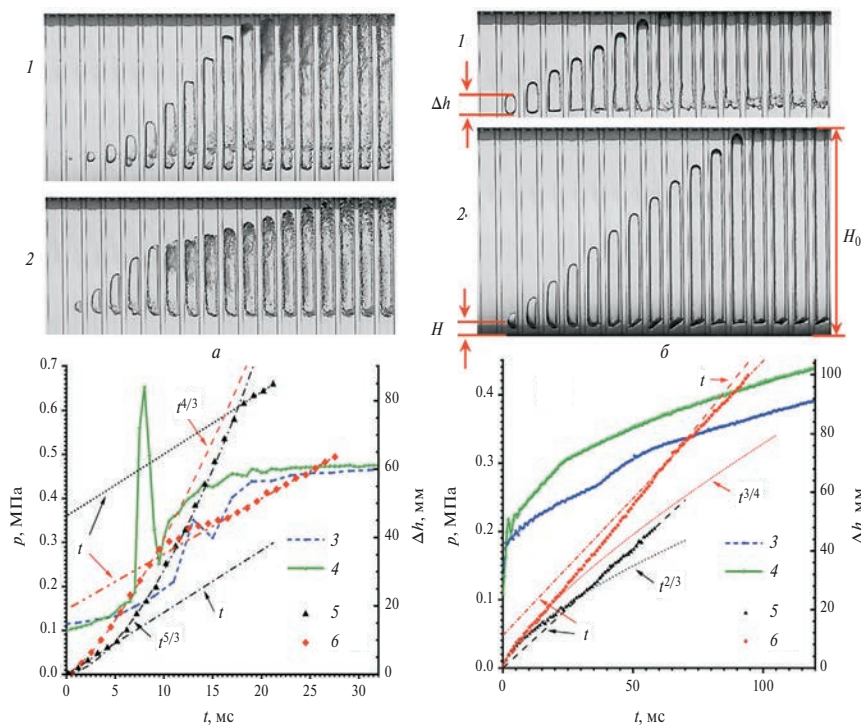


Рис. 4. Раскадровки начала вскипания перегретого *n*-пентана в стеклянной трубке (1, 2) (проекция С2), синхронизированные с данными датчика давления Sento Sensor SS312 (3, 4) и временными зависимостями разности высот Δh (5, 6): (а) быстрый рост паровой фазы; (б) медленный рост. Время между кадрами: (а) 1; (б) 8 мс. Параметры опытов и аппроксимаций некоторых участков зависимости $\Delta h(t)$ приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Параметры опытов, представленных на рис. 4

Номер	рис. 4	V_{SS} , Гц	T , °С	p_s , МПа	p' , МПа	τ , с	H , мм	k_1 , с ⁻¹
1	а (1, 3, 5)	500	107.6	0.700	0.10	5.03	26.1	0.392
2	а (2, 4, 6)	2000	111.6	0.763	0.10	9.38	45.4	0.415
3	б (1, 3, 5)	2000	110.6	0.747	0.10	299	58.7	0.337
4	б (2, 4, 6)	2000	119.5	0.898	0.10	13.7	5.7	0.399

Таблица 2. Параметры степенных аппроксимаций некоторых участков зависимости $\Delta h(t)$ для опытов, представленных на рис. 4.

Номер	$\Delta h = A_f \cdot t^n$		$\Delta h \sim V_f \cdot t$
	n	A_f , м/с ^{n}	V_f , м/с
1	5/3	65.6	1.81
2	4/3	18.4	1.84
3	2/3	0.257	0.82
4	3/4	0.431	1.09 (0.94)

аппроксимации для некоторых участков кривых (5, 6), параметры которых приведены в таблице 2. Фронт вскипания всегда распространяется вверх. Для горячей части трубки характерен эмульсионный (вспененный) режим кипения. В холодной её части происходит всплытие и последующая конденсация пузырьков пара, т.е. наблюдается пузырьковый режим кипения. В некоторых опытах в самом начале вскипания перегретой жидкости (см. рис. 4а) зафиксирован резкий скачок давления. Он является специфичным для текущего эксперимента. При одной и той же температуре встречается два режима вскипания: быстрый, показанный на рис. 4а, и медленный, показанный на рис. 4б.

Как и в работе [12], по новым видеоданным сделаны выборочные оценки линейной скорости распространения фронта вскипания V_f . Они, как правило, лежат между зависимостями $V_f/(p_s - p')$ ~ 1.0 – 1.5 м/(МПа·с) или вблизи постоянных значений 0.8 и 1.0 м/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обсуждаются экспериментальные данные по изучению кинетики спонтанного вскипания перегретого *n*-пентана в стеклянных трубках с верхним (трубка 1) и нижним (трубка 2) запаянным концом и различной областью термостатирования. Опыты проведены на двух независимых установках методами непрерывного понижения давления (в диапазоне температур 88.9–137.3 °С) и измерения времени жизни (85.0–137.3 °С).

Сравнение изобарических температурных зависимостей среднего времени жизни перегретой жидкости, полученных в схожих условиях, показывает, что они частично воспроизводятся, образуют несколько «плато» и три выраженные границы достижимого перегрева при температурах 100–115 °С, 120–125 и 130–140 °С. Мультипороговый характер исследуемого процесса может быть обусловлен сменой режима гетерогенной нуклеации в таких системах (кризисы кипения). Механизмы фазового перехода на гетерогенных флуктуационных центрах могут быть связаны с формированием фракталов (самоподобных объектов). К ним, в частности, относятся структуры наподобие «вязких пальцев».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М: Наука, 1972. 312 с.
2. Blander M., Katz J.L. // AIChE Journal. 1975. V. 21. No. 5. P. 833.
3. Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М: Атомиздат, 1980. 208 с.
4. Avedisian C.T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. No. 3. P. 695.
5. Debenedetti P.G. Metastable Liquids. Princeton: Princeton University Press, 1996. 424 p.
6. Ермаков Г.В. Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 272 с.
7. Perminov S.A., Lipnyagov E.V., Parshakova M.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2039. Art. No. 012027.
8. Паршакова М.А., Липнягов Е.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 215; Parshakova M.A., Lipnyagov E.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 158.
9. Липнягов Е.В., Паршакова М.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 221; Lipnyagov E.V., Parshakova M.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 164.
10. Lipnyagov E.V., Parshakova M.A. // Int. J. Heat Mass Trans. 2022. V. 196. Art. No. 123254.
11. Паршакова М.А., Липнягов Е.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 11. С. 1554; Parshakova M.A., Lipnyagov E.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 11. P. 1586.
12. Lipnyagov E.V., Parshakova M.A. // Int. J. Heat Mass Trans. 2024. V. 218. Art. No. 124811.
13. Lipnyagov E.V., Gurashkin A.L., Starostin A.A., Skripov P.V. // J. Eng. Thermophys. 2018. V. 27. No. 3. P. 307.
14. Ermakov G.V., Lipnyagov E.V., Perminov S.A., Gurashkin A.L. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. No. 3. Art. No. 031102.
15. Ермаков Г.В., Липнягов Е.В., Перминов С.А. // Теплофиз. и аэромех. 2012. Т. 19. № 6. С. 769; Ermakov G.V., Lipnyagov E.V., Perminov S.A. // Thermophys. Aeromech. 2012. V. 19. No. 4. P. 667.
16. Липнягов Е.В., Ермаков Г.В., Перминов С.А. // Труды РНКТ-3. Т. 1. М.: Изд-во МЭИ, 2002. С. 80.
17. Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е. Тепло массообмен и волны в газожидкостных системах. Новосибирск: Наука, 1984. 301 с.
18. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 133 с.
19. Chukanov V.N. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. No. 4. P. 1902.
20. Chukanov V.N., Korobitsyn B.A. // J. Eng. Thermophys. 2007. V. 16. No. 3. P. 192.
21. Lipnyagov E.V., Parshakova M.A., Perminov S.A. // Int. J. Heat Mass Trans. 2017. V. 104. P. 1353.
22. Дан П.Д., Рей Д.А. Тепловые трубы. М.: Энергия, 1979. 272 с.
23. Lipnyagov E.V., Parshakova M.A., Perminov S.A. // Int. J. Heat Mass Trans. 2017. V. 104. P. 1362.
24. Падерин И.М., Усков В.С., Ермаков Г.В. // ТБТ. 1994. Т. 34. № 6. С. 863; Paderin I.M., Uskov V.S., Ermakov G.V. // High Temp. 1994. V. 32. No. 6. P. 806.
25. Lipnyagov E.V., Parshakova M.A., Perminov S.A., Ermakov G.V. // Int. J. Heat Mass Trans. 2013. V. 61. No. 1. P. 612.

Multi-threshold character of spontaneous heterogeneous boiling-up of superheated liquid in a glass tube

M. A. Parshakova^{1, *}, E. B. Lipnyagov¹

*¹The Institute of Thermal Physics of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016, Russia*

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

A series of experimental investigations is presented, in which the kinetics of spontaneous heterogeneous boiling-up of superheated *n*-pentane in two glass tubes has been studied. It has been established that isobaric temperature dependences of the mean lifetime of a superheated liquid obtained under similar conditions have threshold values in the temperature range of 100–115, 120–125 and 130–140 °C.

Keywords: boiling-up, superheat, heterogenous nucleation, *n*-pentane

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ИНТЕРКАЛЯЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВОЛЮЦИОННЫХ АЛГОРИТМОВ И ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. А. А. Чубарова¹*, М. В. Мамонова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный университет имени Ф. М. Достоевского», Омск, Россия

*E-mail: chubarovaaa@omsu.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Представлены первопринципные расчеты кристаллической структуры и магнитных свойств интеркаляционного соединения $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$ с применением эволюционных алгоритмов машинного обучения. Выполнен учет спин-орбитального взаимодействия, рассчитаны зонная структура и плотность состояний.

Ключевые слова: интеркалаты, плотность состояний, первопринципные расчёты, эволюционные алгоритмы USPEX

DOI: 10.31857/S0367676524090108, EDN: ODJSAM

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды переходных металлов стали предметом многочисленных исследований благодаря своим уникальным свойствам и применению в современных высокотехнологичных приборах и отраслях, таких как транзисторы [1], фотоприемники [2, 3], электролюминесцентные устройства [4,5], катализ [6], преобразование энергии [7], термоэлектрические материалы [8], магнитное охлаждение [9] и различные другие электронные устройства [10].

Интеркаляция – введение гостевых атомов, ионов или молекул между слоями слоистых соединений, и вещества, полученные в процессе интеркаляции, называются интеркаляционными соединениями или интеркалатами. Особым интересом пользуются интеркаляционные соединения металлов типа M_xBS_2 (M^- 3d переходной металл, В – переходной металл IV – VI группы). У таких систем наблюдают интересные особенности [11]: большие значения магнитосопротивления [12], возникновение при определенной концентрации М спин-стекольного (кластерного) поведения [12,13], проявление редких эффектов [14]. Примерами таких интеркалатов являются соединения типа Fe_xTS_2 , где Т = Ti или Ta, где проявление различных магнитных состояний зависит от концентрации интеркалируемого железа [12].

Большое количество экспериментальных исследований показывают, что интеркаляционного соединения Fe_xTiS_2 [15–22] при разных концентрациях атомов Fe демонстрируют интересные особенности данного материала. При концентрации железа $x < 0.5$ [19,21] для интеркаляционного соединения Fe_xTiS_2 , было выявлено наличие спин-стекольного состояния [22]. Исследования такой системы квантово-статистическими методами расчетов являются долгим и ресурсно-затратными, так как экспериментально выявлено [21] отсутствие периодического расположения спинов Fe в $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$, а расчеты с увеличенным числом атомов требует большого количества времени и мощного вычислительного оборудования. Для решения данной проблемы были развиты подходы, использующие методику машинного обучения, которые позволяют ускорить исследования таких систем. Программный комплекс USPEX [23, 24] включает в себя набор эволюционных алгоритмов и позволяет перебрать и проверить предложенные варианты структур на этапе оптимизации, используя широко применяемые программы для проведения первопринципных расчетов как для объемных сплавов [25], так ферромагнитных пленок [26], например, VASP [27].

В данной работе проводилось исследование структурных и магнитных свойств

интеркаляционного соединения Fe_xTiS_2 с концентрацией атомов железа $x = 0.33$, с применением первопринципных расчетов и эволюционных алгоритмов программного комплекса USPEX.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проводились с использованием теории функционала спиновой плотности (SDFT), реализованной с помощью пакета VASP, эволюционных алгоритмов машинного обучения, представленных в программном комплексе USPEX, и с использованием в расчетах спин-орбитального взаимодействия (COB).

Элементарная ячейка исходной структуры $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ состоит из 20 атомов, содержащая 2 атома Fe, которые находятся между слоями соединения TiS_2 , имеющих октаэдрическую форму.

В качестве критерия эволюционного алгоритма задавался поиск наиболее стабильной структуры, то есть структуры с наименьшей свободной энергией. Суть метода заключается в расчете составленных вариантов структур, которые были получены в результате работы вариационных операторов в каждом поколении. В каждом поколении были выбраны одна или несколько структур, обладающих наименьшей энергией и удовлетворяющих требованию существования таких структур, достаточное расстояние между соседними атомами. В каждом новом поколении участвуют структуры из предыдущего и их вариация с учетом действий операторов. Алгоритм выполняется до тех пор, пока лучший вариант структуры не будет найден за отведенное количество поколений. В качестве вариационного оператора нами использовался оператор перестановки. Проверка существования предложенных вариантов структур и их расчет осуществлялся с использованием пакета VASP. Расчеты проводились с высокой точностью по энергии

$\sim 10^{-8}$ эВ, энергии обрезания 400 эВ, сеткой разбиения при интегрировании по векторам обратной решетки $12 \times 12 \times 12$. Данные значения были выбраны в результате проверки сходимости полной энергии и параметров решетки. Оптимизация проводилась с изменением объема и формы элементарной ячейки. Для расчетов магнитной конфигурации задавалось ферромагнитное упорядочение атомов железа.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены кристаллические структуры системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$, полученные в данной работе. Рис. 1а – SDFT-структура, расчеты которой проводились с использованием только пакета VASP. Рис. 1б – SDFTML-структура, которая получена с использованием машинного обучения, реализованный в программном комплексе USPEX в виде эволюционного алгоритма по поиску наиболее стабильной структуры. У полученной структуры можно наблюдать сохранение октаэдральной формы соединений TiS_2 и FeS_2 . Основным отличием структур рис. 1а, б является изменение кристаллографического угла $\beta = 120^\circ$ по сравнению исходным значением $\beta = 90^\circ$. Существование такой структуры экспериментально подтверждено в работе [22].

Рис. 1в – SDFTML + COB-структура, полученная с использованием машинного обучения, в которой изначально учитывались эффекты спин-орбитального взаимодействия. Особенностью этой структуры является смещение атома Fe в другой слой к другому атому железа с изменением октаэдрической формы FeS на тригональную призму.

В табл. 1 представлены значения констант гексагональной решетки для всех вариантов расчетов: без оптимизации (исходная структура),

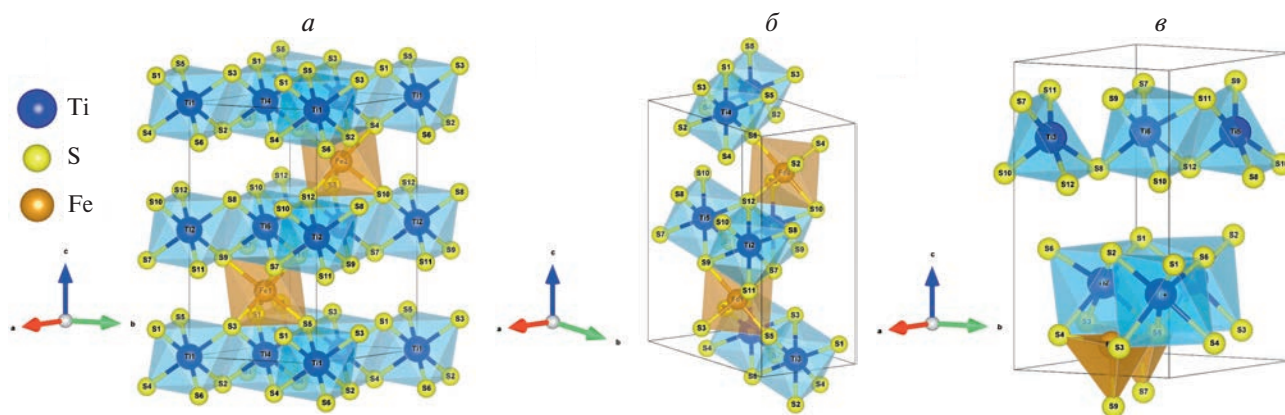


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ в изометрической проекции а) — после проведения классических расчетов; б) — полученная с использованием машинного обучения; в) — полученная с использованием машинного обучения с учетом спин-орбитального взаимодействия.

с оптимизацией для парамагнитного состояния и с оптимизацией для ферромагнитного состояния в сравнении с результатами других авторов. Вычисленный нами при оптимизации размера и формы ячейки параметр решетки $c/a = 1.909$ находится ближе к экспериментальному $c/a = 1.675$ [21], чем в расчетах других авторов. В табл. 2 приведены значения полной энергии суперъячейки и энергии Ферми, представленных на рис. 1 вариантов структур. Отличие в полных энергиях для разных структур не превышает 1–2%. Уменьшение c/a привело к увеличению энергии Ферми в сравнении с результатами, приведенными в [11].

Зонная структура представляет энергетические уровни твердых тел и используется для определения того, является ли материал проводником, полупроводником или изолятором. Она представляет собой изменение собственных значений Кона–Шэма в зоне Бриллюэна вдоль определенного k -точечного пути, в данной работе равного ГМКГ и принимающего значения $\Gamma = \{0.0, 0.0, 0.0\}$, $M = \{0.5, 0.0, 0.0\}$, $K = \{0.33, 0.33, 0.0\}$.

Были выполнены расчеты зонной структуры для немагнитных состояний TiS_2 и системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ в парамагнитной и ферромагнитной конфигурациях. Приведенная на рис. 2а зонная структура соединения TiS_2 демонстрирует, что нижние зоны

состоят из 3s-состояния атомов S. Зоны над зазором — зоны микширования p-d-состояний, которые возникают из-за связанных зон смешивания S-p и Ti-d и из-за несвязанных зон Ti-d.

При интеркаливании атомов переходных металлов 3d-орбитали интеркалатов образуют новые гибридные зоны, которые находятся в области между связанными и несвязанными зонами TiS_2 . На рис. 2б представлена зонная структура $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ в парамагнитной фазе. В данной конфигурации видно, что нижние зоны состоят из 3s-состояния S, остальные зоны над зазором являются зонами смешения p-d-состояний, где с увеличением энергии 17 зон в основном состоят из состояний S-3p, 8 зон состоят в основном из состояний Fe-3d и Ti-3d, а остальные зоны состоят в основном из состояний Ti-3d. При рассмотрении ферромагнитного состояния (рис. 2в) данной структуры можно сделать вывод, что диапазон низких энергий состоит из связывающих зон при смешивании p-состояний Fe и S и при смешивании p-состояний Ti и S. Диапазон промежуточных энергий состоит из зон гибридизации при смешивании Ti и Fe и зон антисвязывания при смешивании p-состояний Fe и S.

На рис. 3 представлены плотности состояний парамагнитных систем $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$. Видно, что

Таблица 1. Константы гексагональной решетки системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$

$\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$		$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$V, \text{\AA}^3$
Без оптимизации		5.906	11.398	1.930	344.3366
SDFT	С оптимизацией (парамагнитное)	5.818	11.147	1.916	326.772
	С оптимизацией (ферромагнитное)	5.898	11.329	1.921	341.2852
SDFTML	С оптимизацией (парамагнитное)	5.805	11.132	1.917	325.046
	С оптимизацией (ферромагнитное)	5.841	11.155	1.909	325.747
SDFTML + COB	С оптимизацией (неколлинеарное)	5.906	11.398	1.930	344.336
Motizuki et al. [11]		5.929	17.124	2.888	601.9607
Inoue, Negishi [16]		5.929	5.716	0.964	—
Guo et al. [18]		5.947	5.783	0.972	
Selezneva et al. [21]		—		1.675	

Таблица 2. Значения полных энергии суперъячейки и энергии Ферми для системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$

$\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$	$E, \text{эВ/Атом}$		E_F, Ryd		
	ПМ	ФМ	ПМ	ФМ	Exp[11]
SDFT	–136.029	–135.927	0.40602	0.38019	0.25(0.26)
SDFTML	–135.842	–135.927	0.40408	0.40284	
SDFTML+COB		–133.298		0.38205	

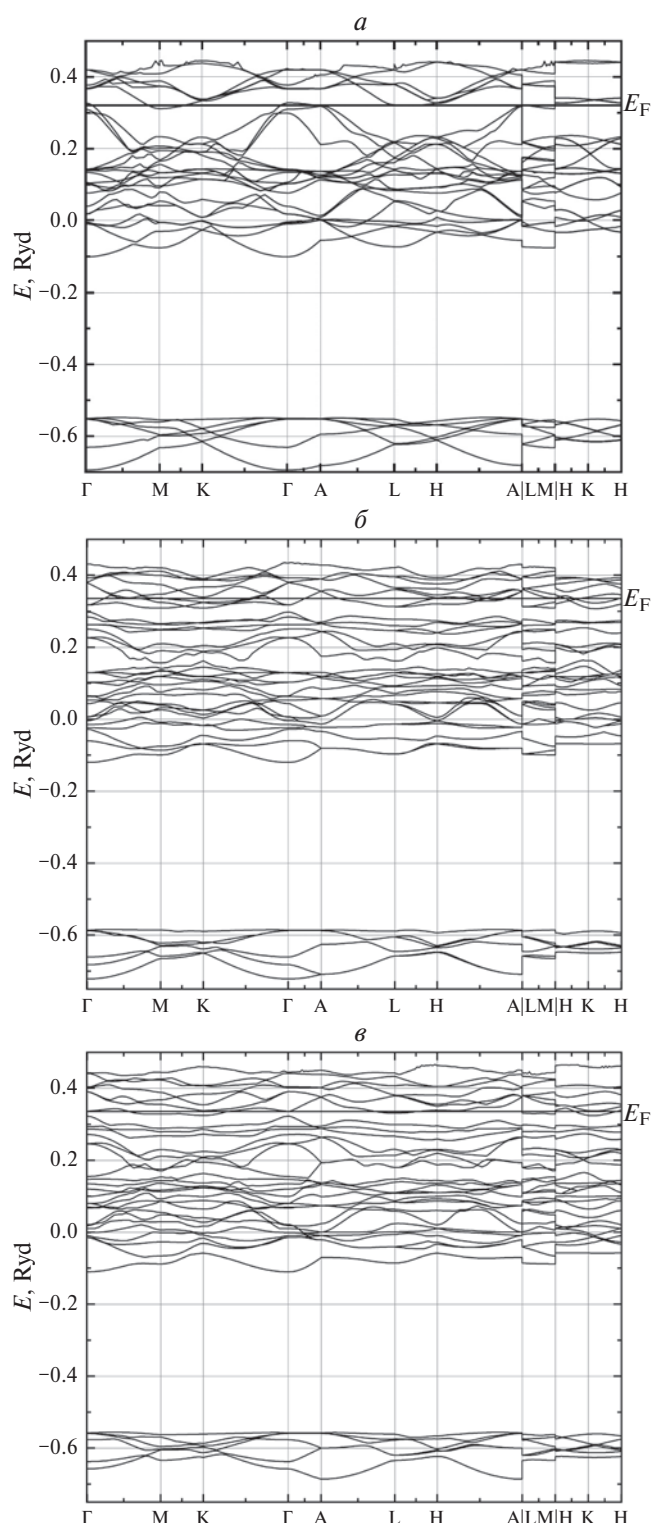


Рис. 2. Зонная структура парамагнитного TiS_2 (а); парамагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ (б) и ферромагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ (в).

наибольший вклад от Fe, в обоих случаях, достигается в области $[-0.1; 0.0]$ Ryd, достаточно сильная гибридизация наблюдается у атомов Ti в интервале $[0.0; 0.15]$ Ryd. Значительное отличие между этими структурами, в парамагнитном состоянии, наблюдается для атомов серы – пики 3p-состояний в области $[-0.4; 0]$ у SDFTML значительно выше, чем у SDFT. В работе [16], представлены результаты фотоэмиссионного спектра для интеркалата $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$, которые показывают наличие пиков при примерных значениях энергии 0.5 эВ (0.037 Ryd) и 4 эВ (0.3 Ryd). Для полученных нами значений DOS для железа, представленные на рис. 3 пики наблюдаются при этих же значениях энергии (0.035 Ryd и 0.3 Ryd).

На рис. 4 приведена рассчитанная плотность электронных состояний для структуры $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ для коллинеарных ферромагнитных конфигураций атомов Fe. Стоит отметить, что зоны направления спина вверх и вниз Fe 3d-состояния показывают большое расщепление, что нельзя сказать про состояния Ti-3d и S-3p, у последних наблюдается незначительное расщепление. Зависимость электронных состояний на уровне Ферми демонстрирует, что в состоянии Fe-3d, Ti-3d и S-3p сильно гибридизированы друг с другом. Пики плотностей состояний атомов Fe значительно выше у структуры, полученной с помощью эволюционного алгоритма. Также стоит отметить, что наблюдается сильная гибридизация Fe с состояниями S для электронов со спином вверх и с состояниями Ti для электронов со спином вниз.

В табл. 3 приведены значения плотностей электронных состояний на уровне Ферми для исследуемой системы. Удельная теплоемкость каждого интеркаляционного соединения зависит от температуры как $\gamma T + \beta T^3$, за исключением низких температур [11]. Коэффициент электронной удельной теплоемкости γ зависит от вида и концентрации атома интеркаланта. Значение γ напрямую связано с $D(E_F)$ соотношением:

$$\gamma \equiv \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 D(E_F).$$

Мы можем оценить значения γ , используя расчетные значения $D(E_F)$ приведенные в таблице 3. Полученные значения коэффициента электронной удельной теплоемкости γ представлены в таблице 3 и показывают очень хорошее согласие с экспериментом [15].

В таблице 4 приведены значения магнитных моментов Fe и Ti для исследуемой системы. Намагниченность учитывалась в двух вариантах: коллинеарном (SDFT и SDFTML), когда магнитный момент задается скалярной величиной, и неколлинеарном (SDFTML + COB), когда магнитный момент задается вектором. Для случая коллинеарного магнетизма после применения эволюционного алгоритма

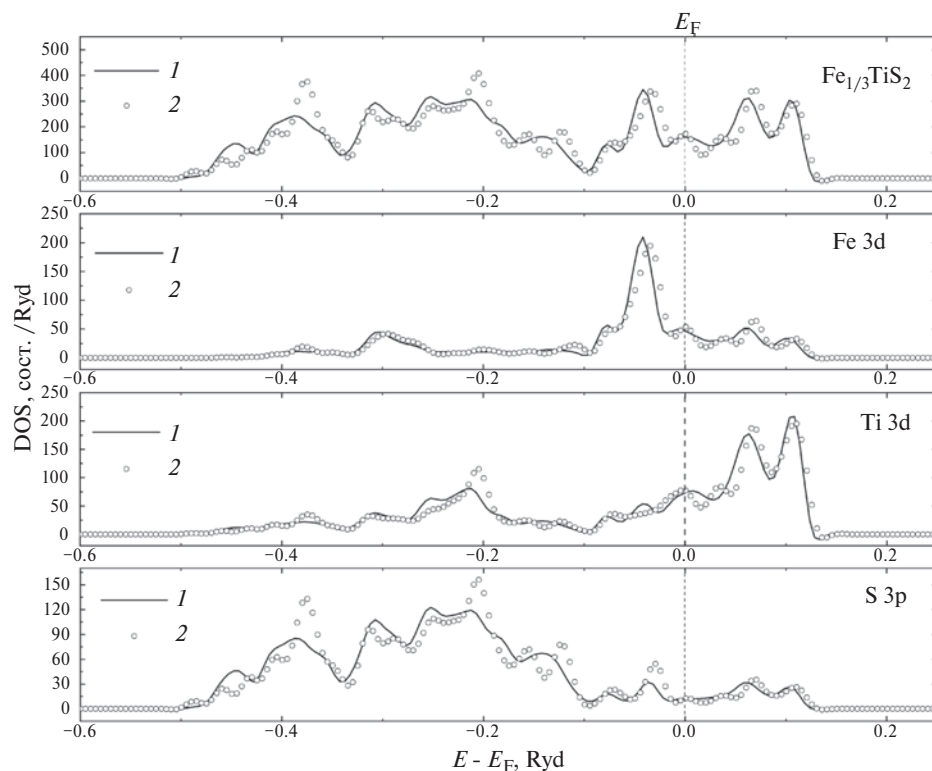


Рис. 3. Плотность состояний (DOS) парамагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ для структур 1 – SDFT; 2 – SDFTML.

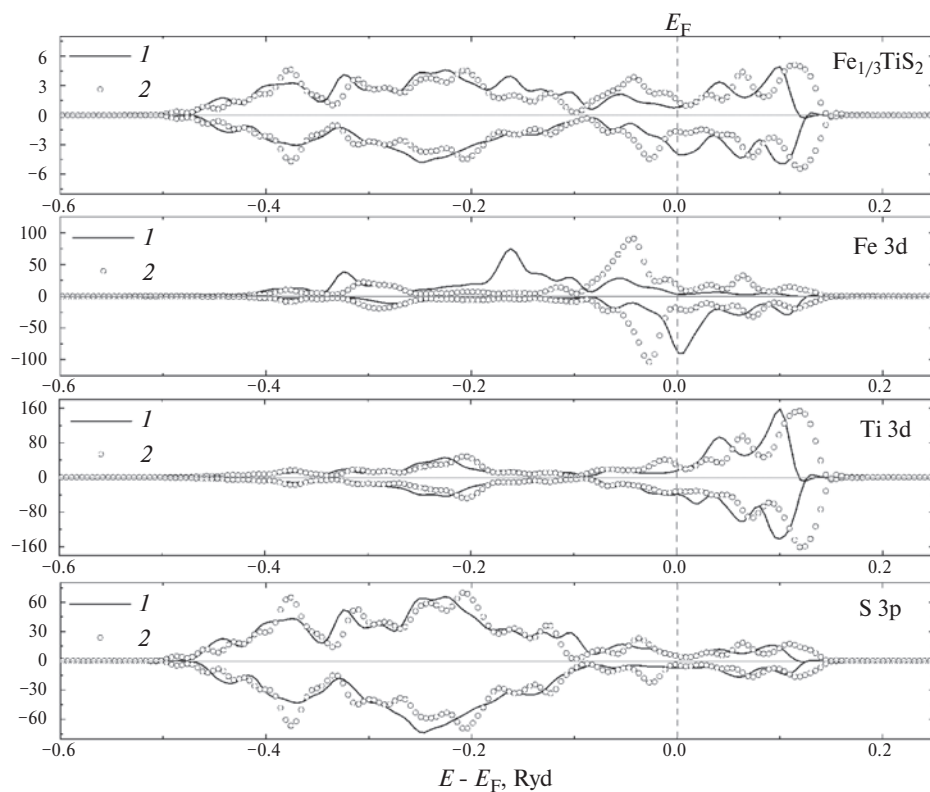


Рис. 4. Плотность состояний (DOS) ферромагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ (без учета спин-орбитального взаимодействия) для каждой компоненты спина 1 – SDFT; 2 – SDFTML.

Таблица 3. Плотность состояний $D(E_F)$ на уровне Ферми парамагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$. Общая плотность состояний $D\uparrow(E_F) + D\downarrow(E_F)$ ферромагнитного случая и значение коэффициента удельной теплоемкости γ

$\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$	$D(E_F)$, Сост./Ryd				γ , мДж/моль·К ²		
	Парамагнитное состояние		Ферромагнитное состояние				
	Результат	Теория [11]	Результат	Теория [11]	Результат	Теория [11]	Эксперимент [15]
SDFT	159.1	54.6	183.4	34.7	31.8	6.0	30
SDFTML	152.4		185.1		30.4		

(SDFTML) наблюдается сильное подмагничивание атомов Ti, но при этом направление магнитных моментов атомов Ti ориентируются противоположно, атомам железа. При рассмотрении эффектов COB, можно наблюдать смену магнитного порядка у атомов Fe, они ориентируются противоположно друг другу, что приводит к слабой намагниченности всей системы. При этом преимущественная ориентация направлена вдоль оси Z.

Таким образом в данной работе был проведен расчет кристаллической структуры и магнитных свойств интеркаляционного соединения $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$. Результаты, полученные в данной работе, позво-

ляют сделать следующие выводы. Была рассчитана зонная структура и плотность электронных состояний для парамагнитного и ферромагнитного $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$. Расчеты зонной структуры для системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ показали, что наибольший вклад в зонную структуру Fe в немагнитном состоянии наблюдается в области энергий $E = 0.3\text{--}0.4$ Ryd, где происходит гибридизация с атомами Ti. При рассмотрении зависимости электронных состояний на уровне Ферми для коллинеарных расчетов ферромагнитной конфигурации системы выявлено, что в состояния Fe-3d, Ti-3d и S-3p сильно гибридизированы друг

Таблица 4. Значения магнитных моментов атомов Fe и Ti для системы $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$

Атом	Магнитный момент, μ_B						
	Без учета COB				SDFTML + COB		
	Теория [11]	Теория [20]	SDFT	SDFTML	X	Y	Z
Fe ₁	2.36	2.88	2.587	0.368	−0.12	−0.463	−1.411
Fe ₂	2.36	2.88	2.587	0.373	0.146	0.435	1.397
Ti ₁	−0.09	−0.65	−0.127	0.099	0.003	0.009	0.026
Ti ₂	−0.09	−0.65	−0.127	−0.001	0.001	0.001	0.004
Ti ₃	−0.09	−0.65	−0.153	−0.001	0.001	0.006	0.019
Ti ₄	−0.09	−0.65	−0.153	−0.001	−0.001	−0.007	−0.022
Ti ₅	−0.09	−0.65	−0.153	0.099	0.002	0.005	0.017
Ti ₆	−0.09	−0.65	−0.153	−0.001	0.003	0.007	0.022
Всего	4.78	4.80	4.695	0.893	0.037	−0.01	0.045

ляют сделать следующие выводы. Вычисленный при оптимизации размера и формы ячейки параметр решетки $c/a = 1.909$ находится ближе к экспериментальному значению $c/a = 1.675$ [21], чем в расчетах других авторов. Такое уменьшение c/a привело к увеличению энергии Ферми в сравнении с результатами, приведенными в [11], из-за этого произошло смещение пиков в поведении кривых

с другим. Были получены значение плотности состояний на уровне Ферми $D(E_F)$ для парамагнитного случая и общая плотность состояний $D\uparrow(E_F) + D\downarrow(E_F)$ для ферромагнитного случая, что позволило получить значение коэффициента удельной теплоемкости $\gamma = 30.4$ мДж/(моль·К²), хорошо согласующиеся с экспериментальным значением $\gamma = 30$ мДж/(моль·К²) [15].

Исходя из проведенных исследований можно отметить преимущество использования методов машинного обучения. Результаты расчетов с применением эволюционных алгоритмов показывают лучшее согласие с экспериментальными работами как при расчетах кристаллической структуры [21], так и коэффициента удельной теплоемкости [15], что подчеркивает практическую значимость используемого подхода. Таким образом, использование методов машинного обучения в исследовании кристаллических структур расширяет возможности теоретических расчетов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00093). Были использованы вычислительные ресурсы центра совместного пользования ДВО РАН (Хабаровск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Desai S.B., Madhvapathy S.R., Sachid A.B. et al.* // Science. 2016. V. 354. No. 6308. P. 99.
2. *Mak K.F., Shan J.* // Nature Photonics. 2016. V. 10. P. 216.
3. *Wang H., Zhang C., Chan W. et al.* // Nature Commun. 2015. V. 6. Art. No. 8831.
4. *Binder J., Howarth J., Withers F. et al.* // Nature Commun. 2019. V. 10. No. 1. Art. No. 2335.
5. *Liu Y., Wu J., Hackenberg K.P. et al.* // Nature Energy. 2017. V. 2. Art. No. 17127.
6. *Wu X., Zhang H., Zhang J., Lou X.W.* // Adv. Mater. 2021. V. 33. No. 33. Art. No. 2008376.
7. *Xu Y., Barani Z., Xiao P., Sudhindra S. et al.* // Chem. Mater. 2022. V. 34. No. 19. P. 8858.
8. *Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Бейбалаев В.Д. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 9. С. 1273; *Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Beybalaev V.D. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 9. P. 979.
9. *Zhang Q., Wee A.T.S., Liang Q. et al.* // ACS Nano. 2021. V. 15. No. 2. P. 2165.
10. *Yang R., Mei L., Zhang Q. et al.* // Nature Protocols. 2022. V. 17. No. 2. P. 358.
11. *Motizuki K., Suzuki N.* // Springer Ser. Mater. Sciences. 1994. V. 27. P. 106.
12. *Choe J., Lee K., Huang C.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. No. 6. Art. No. 064420.
13. *Silva R.S., Gainza J., Rodrigues J.E. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. P. 15929.
14. *Checkelsky J.G., Le M., Morosan E. et al.* // Matter Mater. Phys. 2008. V. 77. No. 1. Art. No. 014433.
15. *Motizuki K., Katoh K., Yanase A.* // J. Physics C. 1986. V. 19. P. 495.
16. *Inoue M., Negishi H.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 2. P. 235.
17. *Koyano M., Suezawa M., Watanabe H., Inoue M.* // J. Phys. Soc. Japan. 1994. V. 63. P. 1114.
18. *Guo Y., Yan H., Gao G., Song Q.* // Phys. B. 2010. V. 405. P. 277.
19. *Baranov N.V., Sherokalova E.M., Selezneva N.V. et al.* // J. Phys. Cond. Matter 2013. V. 25. No. 6. Art. No. 066004.
20. *Selezneva N.V., Baranov N.V., Sherokalova E.M. et al.* // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. No. 6. Art. No. 064411.
21. *Selezneva N.V., Sherokalova E.M., Podlesnyak A. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2023. V. 7. No. 1. Art. No. 014401.
22. *Romualdo S., Silva Jr., João E. Rodrigues* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. No. 43. P. 50290.
23. *Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N.* // Comp. Phys. Commun. 2006. V. 175. P. 713.
24. *Glass C.W., Oganov A.R.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. Art. No. 244704.
25. *Обамби М.А., Загребин М.А., Бучельников В.Д.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 481; *Obambi M.A., Zagrebin M.A., Buchelnikov V.D.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 416.
26. *Макеев М.Ю., Мамонова М.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 493; *Makeev M.Yu., Mamonova M.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 427.
27. *Kresse P.G., Furthmuller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 16. P. 11169.

Investigation of the crystal structure of the intercalated compound $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$ by evolutionary searching and ab initio calculations

A. A. Chubarova^{1, *}, M. V. Mamonova¹

¹*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077, Russia*

**e-mail: chubarovaaa@omsu.ru*

We presented ab initio calculations of the crystal structure and magnetic properties of the intercalation compound $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ using evolutionary machine learning algorithm. The spin-orbit interaction has been taken into consideration and the band structure and density of states have been calculated.

Keywords: intercalate, crystal structure, magnetic moment, density of states, ab initio calculations, evolutionary algorithm

УДК 58.084.1:58.039/.036.5:631.53.011.2/.3:582.736

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ СЕМЯН БОБОВЫХ РАСТЕНИЙ

© 2024 г. А. Ю. Беляев¹, Н. А. Кругликов^{2,*}, И. В. Кочев², Д. А. Крылова^{2,3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт экологии растений и животных Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: nick@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Использованы различные физические воздействия для преодоления твердосемянности бобовых. Показано, что всхожесть семян донника и клевера возрастала после криообработки. У солодки и астрагала всхожесть повышалась только после обработки гидростатическим давлением. Выдвинуто предположение, что жидкий кислород стимулирует развитие проростков донника. Обнаружено, что происхождение семян солодки влияет на их деформационное поведение: сопротивление деформированию (упрочнение) определяет оболочка семян (засушливые районы) либо семядоли (избыток влаги).

Ключевые слова: бобовые растения, твердосемянность, криообработка, барообработка, гидростатическое давление, механические испытания

DOI: 10.31857/S0367676524090117, EDN: ODGSEK

ВВЕДЕНИЕ

Последствия воздействий разнообразных физических (физико-химических) факторов на семена растений изучаются уже в течение многих десятилетий и с различными целями. В основном это связано с разработкой методов улучшения посевных качеств семян, длительного сохранения их жизнеспособности и высокой всхожести [1]. В последнее время наблюдается увеличение потока данных, полученных в области биофизики семян с использованием передовых физических методик и высокотехнологичного оборудования [2]. Результаты этих исследований применяются для разработки методов освоения в культуре новых видов растений, сохранения и воспроизводства генетических ресурсов культивируемых растений и их диких сородичей, решения актуальных задач сельскохозяйственного производства и охраны окружающей среды.

Многие виды бобовых растений, относящиеся к таким родам как донник, клевер, астрагал, солодка, являются ценными кормовыми растениями и медоносами, используются для получения лекарственного и технического сырья. Они также широко

применяются для фитомелиорации (рекультивации) нарушенных земель. Особую ценность представляют природные популяции этих растений, которые кроме вышеперечисленных направлений использования являются источниками генофонда для получения новых культурных сортов [3]. В связи с этим требуются расширенное воспроизводство таких растений в условиях культуры и, соответственно — улучшение посевных качеств семян. В отношении ряда видов дикорастущих бобовых растений (например, видов солодки, астрагала) актуальна разработка технологий их массового семенного размножения для введения в культуру [4, 5]. При этом требуется решение проблемы твердосемянности: у многих дикорастущих бобовых растений 70–100% семян не прорастает даже при благоприятных условиях увлажнения и температуры в связи с особым строением семенной кожуры, в которой имеется слой специализированных плотно сомкнутых между собой толстостенных клеток. В совокупности с другими компонентами этот слой обеспечивает высокую прочность кожуры и ее непроницаемость для воды. Такие семена называют твердыми, для их

прорастания требуется скарификация (повреждение семенной кожуры) [6, 7]. Твердые семена вполне жизнеспособны, что является их характерным свойством, сохраняющимся в течение очень длительного времени, пока сохраняется водонепроницаемость [8]. Твердосемянность в значительной степени определяется генотипом растения, на котором формируются исследуемые семена [9]. Водонепроницаемость семенной кожуры твердых семян может обеспечиваться сложным сочетанием (взаимодействием) многих морфологических (особое клеточное строение), биохимических (наличие особых органических веществ), физико-химических признаков и свойств наружных покровов семени [6, 7, 10, 11]. У разных видов из указанных выше родов (таксонов) бобовых растений этот признак (свойство) имеет различное проявление, выражающееся как в различном количестве (доле) твердых семян в семенном материале, так и по степени (уровню) устойчивости этих семян к экстремальным физико-химическим воздействиям [6, 12, 13]. С учетом этого были выбраны объекты исследования – семена нескольких видов бобовых растений, которые существенно различаются по своим наследственно обусловленным экологическим характеристикам.

Выявление физических факторов, нарушающих водонепроницаемость оболочки твердых семян, может дать информацию о свойствах таких семян, их устойчивости у разных видов бобовых растений к воздействию внешних экстремальных факторов. Методы скарификации разнообразны. Они включают, в частности, различные механические и термические воздействия на семена [6, 13]. При этом не всегда достигается высокая всхожесть семян, часть из них теряет жизнеспособность. У части проростков появляются морфологические аномалии, дефекты, в большинстве своем такие проростки нежизнеспособны [5]. Поиск эффективных методов преодоления твердосемянности, обеспечивающих достижение высоких показателей всхожести семян и последующее нормальное развитие проростков продолжается постоянно, поскольку, существующие методы не всегда обеспечивают достаточную всхожесть при сохранности зародыша.

Перспективны методы скарификации, основанные на криообработке семян жидким азотом: воздействию на семена сверхнизкой температурой (77 К) при различных режимах и условиях замораживания и оттаивания. Результативность таких воздействий для разных видов растений различна. Так, в отношении некоторых видов и сортов кормовых бобовых трав на основании экспериментов по замораживанию семян жидким азотом были разработаны эффективные способы преодоления твердосемянности [14]. Криообработка жидким азотом с целью преодоления твердосемянности хорошо сочетается с криохранением семян.

Значительное снижение доли твердых семян отмечалось для многих видов дикорастущих бобовых растений после хранения семян в течение одного месяца в жидком азоте [12]. При этом важно отметить, что в дальнейшем нормально проросли и твердые, и «мягкие» семена [12, 15, 16]. Однако приводятся данные и о том, что криохранение семян некоторых видов астрагала в жидком азоте и различные способы их кратковременной обработки с использованием жидкого азота не обеспечивали существенного повышения всхожести [12, 15, 5].

Воздействие высоким гидростатическим давлением для повышения всхожести семян бобовых растений начали использовать еще в первой половине двадцатого века. В опытах Дэйвиса [17, 18] существенно повышалась всхожесть семян люцерны и донника (с долей фракции твердых семян 50% и более) после воздействия на них высоким гидростатическим давлением (до 200 МПа), но в этих работах не приведены данные о последующем развитии проростков. У современных исследователей сохраняется интерес к использованию высокого гидростатического давления для улучшения прорастания семян и параметров развития проростков бобовых растений. Но эти работы связаны, в основном, с решением вопросов производства пищевой продукции на основе микрорезлени [19, 20]. Данные наших предыдущих работ свидетельствуют о перспективности применения высокого гидростатического давления для преодоления твердосемянности у солодки уральской с целью ее массового семенного размножения и получения ценного лекарственного сырья [21, 22]. В работах других авторов также показано, что для преодоления твердосемянности с использованием высокого гидростатического давления и обеспечения последующего нормального развития проростков требуется установить оптимальные варианты обработки семян конкретных видов растений [19, 20].

Цель данной работы: в отношении разных видов дикорастущих и вводимых в культуру бобовых растений из природных популяций оценить влияние обработки семян сжиженными газами при сверхнизких температурах и высоким гидростатическим давлением на проявление свойства твердосемянности, на всхожесть обработанных семян и последующее развитие проростков.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использованы семена нескольких видов дикорастущих бобовых растений непосредственно из природных популяций или выращенных в ботаническом саду. Они были представлены популяционными выборками (смесь семян от многих растений из популяции), а также посемейными выборками семян – от отдельных особей и клонов из популяций. Исследованы выборки

семян следующих растений: солодки голой (популяционная выборка и две посемейные выборки — клон 1 и клон 2 из этой же популяции), собранные в Астраханской области в 2008 году; введенного в культуру гибридного клона солодки голой из популяции Южного Урала (участок лекарственных растений Ботанического сада УрО РАН, урожай семян 2022 года); донника желтого и астрагала серпоплодного из коллекции Ботанического сада УрО РАН (популяционные выборки, урожай 2021 года); клевера лугового (популяционная выборка и посемейные выборки от трех отдельных особей) из природной популяции Свердловской области.

Обработке гидростатическим давлением (трижды по 100 МПа) подвергали семена солодки голой (четыре указанные выборки) и астрагала серпоплодного, а также донника желтого (трижды по 100 МПа и однократно 200 МПа) в лабораторном гидростате по ранее опубликованной методике [21–23]. В специальном криостате [24], оборудованном в сосуде Дьюара с жидким азотом, проводили обработку продолжительностью до 24 часов в жидких газах (кислороде, аргоне) выборок семян указанных выше видов по ранее описанной методике [21]. Она соответствует варианту обработки семян в тканевых мешочках при быстром замораживании и последующем постепенном оттаивании при комнатной температуре, описанному в работе [14]. Обработки семян жидким кислородом и жидким аргонem проводились в криостате при температуре жидкого азота (77 К) с целью выявления возможного эффекта кислорода как биологически активного вещества. Кроме обработки давлением популяционный образец семян солодки голой подвергался дополнительному воздействию сжиженным аргонem в течение 24 ч.

Каждый вариант опыта включал три повторности по 35–50 семян, их проращивали в чашках Петри под люминесцентными лампами (12 ч освещение, 12 ч темнота) при 23 °С. Изучалась всхожесть семян, оценивалось состояние проростков, проводился количественный учет нормальных и аномальных проростков, загнивших семян.

Для наиболее глубокого понимания природы твердосемянности необходимы исследования особенностей процесса деформирования семян определенных видов бобовых растений с использованием современных методов материаловедения [22]. Для изучения деформационного поведения семян солодки голой по ранее апробированной методике [22] проводилось их поштучное одноосное сжатие на машине для механических испытаний Shimadzu AGS-X с записью деформационных кривых в координатах усилие (P , Н) — абсолютная деформация (Δ , мм). Было исследовано по 10 семян из двух посемейных выборок солодки голой (из Астраханской

области — клон 1 и клон 2) и из выборки от гибридного клона солодки голой с Южного Урала.

Для получения деформационных кривых в координатах напряжение (s , МПа) — относительная деформация (δ , %) использовали методику аналогичную описанной в работе [25]. Для этого определяли геометрические размеры семян в трех направлениях при помощи микрометра с ценой деления 0.01 мм, вычисляли площадь поперечного сечения семени (мидель перпендикулярный оси сжатия) и для определения напряжения делили усилие на нее. Для определения относительной деформации значение абсолютной деформации, полученной в каждой точке деформационной кривой, делили на начальную высоту семени и умножали на 100%. Такой подход позволяет унифицировать кривые и проводить их сравнение более адекватно. Полученные кривые представлены на рис. 1–3, кривые пронумерованы в порядке проведения испытаний. Нам было важно определить влияния условий влияния происхождения и условий развития растений на качественное различие деформационного поведения семян между различными посемейными выборками и при сравнении семян, полученных с разных плодов одного и того же растения (в пределах клона). Абсолютные значения прочности семенной кожуры могут быть получены по более сложной методике, описанной в предыдущей нашей работе, и требуют проведения более детального исследования [22].

До проведения экспериментов семена хранились в лабораторных условиях при комнатной температуре и низкой относительной влажности воздуха (режим сухого хранения). Для опытов использовали очищенные от механических примесей и вполне зрелые по внешним признакам неповрежденные семена [8]. Были подготовлены и включены в эксперименты контрольные группы семян, что дало возможность четко оценить долю твердых семян в исследуемых образцах и эффект преодоления твердосемянности от воздействия экстремальных физических факторов [21]. В части выбора объектов и вариантов экстремальных физических воздействий данное исследование имело поисковый характер. При этом для минимизации издержек учитывали данные, полученные ранее нами и другими исследователями. Поэтому не все выборки семян подвергались одинаковым вариантам обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Настоящее исследование направлено на поиск способов применения экстремальных физических воздействий для существенного снижения или полного преодоления твердосемянности в образцах (выборках) семян дикорастущих бобовых растений, используемых для создания посевов различного

назначения. Поэтому необходимо было исследовать особенности развития семян после обработок.

Проращивание семян в контрольных вариантах (без обработки) показало высокий уровень твердосемянности во всех исследованных выборках. Доля твердых семян у солодки голой (во всех четырех выборках) и донника желтого — около 95%, у астрагала серпоплодного — 92%, у клевера лугового из природной популяции — 70%.

После выдерживания семян донника желтого в различных жидких газах (азоте, кислороде, аргоне) при различных экспозициях (включая минимальную — 15 минут в жидком аргоне) всхожесть семян достигла 95–98%, и проростки развивались нормально. После обработки жидким кислородом (24 часа) наблюдалась наибольшая энергия прорастания семян донника (95%). Это согласуется с результатами наблюдений за прорастанием семян остролодочника после их криохранения в течение 100 суток в жидком азоте [16]. Авторами отмечалась высокая энергия прорастания семян и всхожесть около 98% после криохранения при исходной всхожести семян 12% (в контроле). Интересно отметить, что по данным работы [14] при одинаковом очень высоком содержании твердых семян (98–99%) в пробах у донника белого и донника желтого после криообработки семян в жидком азоте доля твердых семян существенно снизилась только у донника желтого. Это демонстрирует видовую специфичность реакции твердых семян донника на криообработку.

У клевера лугового обработка семян всех исследованных выборок сжиженными газами (кислородом и аргонем) привела к значительному увеличению всхожести при соответствующем уменьшении доли твердых семян. Всхожесть семян популяционной выборки (смесь семян от 26 растений клевера) в контроле составила 17 %. После выдерживания семян в жидком кислороде (в течение 24 ч) всхожесть достигла 53 %. При этом доля твердых семян уменьшилась с 70 % до 20 %. Семена каждой из трех посемейных выборок клевера лугового, находившиеся в жидком аргоне в течение 1 ч, также были проверены на всхожесть. Результат анализа оказался сходным с тем, что был получен после обработки популяционной выборки семян в жидком кислороде. Но было обнаружено значительное варьирование всхожести семян между посемейными выборками (от 41 до 77 %). Это свидетельствует о существенной роли генотипа материнского растения (на котором сформировались семена, составляющие одну семью) в формировании особых морфофизиологических свойств семенной кожуры [3], определяющих, в частности, твердосемянность у дикорастущего клевера лугового.

При проращивании семян клевера лугового во всех вариантах выборок после обработки сжиженными газами у многих проростков наблюдалось

обламывание семядолей на уровне $\frac{1}{4}$ их длины от основания. Подобное явление отмечали и другие исследователи после воздействий жидким азотом на семена дикорастущих бобовых растений [12]. Причина этого явления не установлена. Это может быть связано со значительными деформациями определенных участков семенной кожуры или тканей зародыша при погружении семян в жидкие газы. При этом происходило дальнейшее развитие проростков: развитие корней, первого настоящего листа и последующих ювенильных листьев. То есть, такие проростки могут быть использованы для получения рассады при воспроизводстве коллекционных образцов семян клевера лугового из природных популяций. Результаты этих опытов дают дополнительную информацию о возможных изменениях свойств семян дикорастущего клевера лугового после обработки сжиженными газами и при криохранении.

Обработка семян из популяционных выборок солодки голой и астрагала серпоплодного сжиженными газами не вызвала заметного снижения доли твердых семян в исследованных пробах. Так, не отличались по всхожести от контрольного варианта семена солодки после выдерживания в жидком кислороде в течение 24 ч. Доля твердых семян у астрагала серпоплодного незначительно уменьшилась после криообработок как в жидком кислороде, так и в жидком азоте в течение 24 ч. Всхожесть семян после таких обработок не превысила 10%.

В табл. 1 представлены данные, характеризующие изменения свойств семян (всхожести, доли твердых семян) в исследованных выборках после их обработки гидростатическим давлением (трижды по 100 МПа). Барообработка популяционной выборки семян солодки голой привела к прорастанию только 14% твердых семян через 17 дней проращивания. Такая же барообработка семян двух посемейных выборок (клон 1 и клон 2) из этой же популяции вызвала незначительное возрастание всхожести семян и соответствующее слабое снижение доли твердых семян (при сравнении с контрольными группами). Но ранее было показано, что после воздействия гидростатическим давлением трижды по 100 МПа в выборке семян солодки уральской (из Карагандинской области Казахстана) проросло в три раза больше семян [21]. Подобная же хорошая всхожесть (около 50%) наблюдалась после такой же барообработки семян, собранных с растений введенного в культуру гибридного клона солодки голой из южноуральской популяции (урожай семян 2022 года). Трехкратное воздействие на семена астрагала серпоплодного давлением 100 МПа также привело к возрастанию их всхожести до 40–50%. Подвергшиеся барообработке семена популяционной выборки солодки голой и дополнительно выдержанные в жидком аргоне в течение 24 ч показали незначительное увеличение

Таблица 1. Лабораторная всхожесть и доля твердых семян в исследованных выборках: в контрольных группах и после воздействия гидростатическим давлением (указаны средние значения в процентах от количества семян в выборках)

Наименование выборки (пробы) семян, год урожая:	Контроль (без обработки)		Барообработка: 100 МПа × 3 раза	
	Всхожесть	Доля твердых семян	Всхожесть	Доля твердых семян
Солодка голая, популяционная выборка, Астраханская обл., 2008 г.	5	94	14	78
Солодка голая, клон 1, Астраханская обл., 2008 г.	2	97	5	93
Солодка голая, клон 2, Астраханская обл., 2008 г.	3	96	8	86
Солодка голая, гибридный клон с Южного Урала, бот. сад УрО РАН, 2022 г.	3	95	49	30
Астрагал серпоплодный, популяционная выборка, бот. сад УрО РАН, 2021 г.	6	92	45	40
Донник желтый, популяционная выборка, бот. сад УрО РАН, 2021 г.	4	96	50	8

всхожести по сравнению с показателем всхожести для этой же выборки семян после барообработки. То есть, криообработка семян солодки голой после барообработки не усилила эффект скарификации, вызванный гидростатическим давлением. Важно отметить, что после всех перечисленных видов экстремальных воздействий из прорастающих семян солодки и астрагала формировались нормальные проростки, аномалий в их развитии не выявлено. Таким образом, вероятнее всего, давление и количество циклов могут быть увеличены.

Однако барообработка семян донника желтого дала в этом смысле отрицательный результат. Семена донника после барообработки трижды по 100 МПа показали всхожесть около 50%, а после воздействия давлением 200 МПа – 80%. Но после таких воздействий аномальными и нежизнеспособными оказались более половины проростков, значительная часть семян утратила жизнеспособность (семена набухли и не проросли).

Сравнение деформационных кривых твердых семян из посемейных выборок солодки голой (клон 1, клон 2 и гибридный клон), подвергавшихся поштучно одноосному сжатию позволяет определить степень влияния происхождения семенного материала на деформационное поведение семенных оболочек. Необходимо отметить, что характер разрушения оболочки семян клонов 1 и 2 аналогичен. В частности, рис. 2. и рис. 3. демонстрируют резкое падение напряжения до определенного уровня после разрушения оболочки и некоторого дополнительного упрочнения

(увеличения деформирующего напряжения σ). Причем у семян, полученных от гибридного клона, культивируемого в Ботаническом саду УрО РАН, участок деформационной кривой с резким сбросом отсутствует. Такая разница может объясняться наличием микрополостей между зародышем и семенной кожурой у семян, полученных от растений, развивавшихся в более засушливой климатической зоне и адаптированных в ней. К тому же семена клона 1 и клона 2

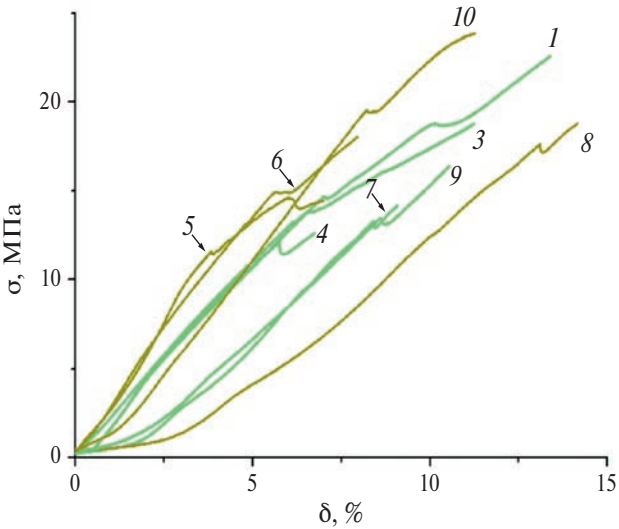


Рис. 1. Деформационные кривые для семян гибридного клона солодки голой с Южного Урала.

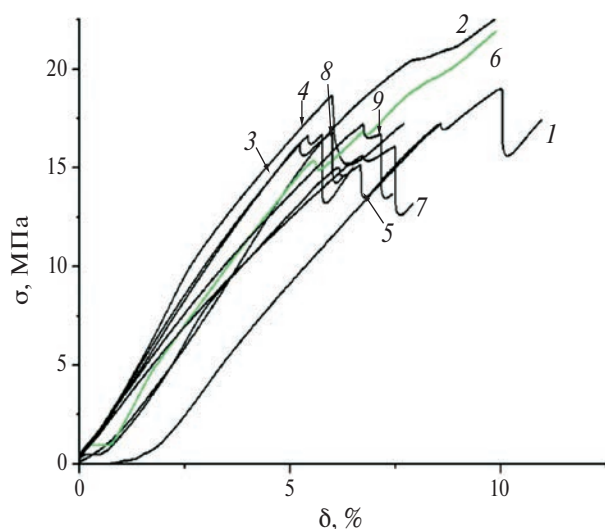


Рис. 2. Деформационные кривые для семян солодки голой (клон 1 из Астраханской области). Кривая 2 получена после неудачного позиционирования траверсы испытательной машины и имеет аномальный вид.

хранились в лаборатории существенно дольше чем гибридного клона, что также могло способствовать медленному испарению воды из семядолей. Разброс значений напряжения разрушения и относительной деформации в момент разрушения может быть связан, как с наличием и размером таких микрополостей, так и с неоднородностью клеточного строения семенной кожуры [7, 10].

При повторяющихся нагрузках во время гидростатического сжатия наличие таких неоднородностей также может вызывать образование трещин (дефектов) в семенной кожуре, что нарушит ее водонепроницаемость. Такие микротрещины были ранее выявлены в семенной кожуре солодки уральской методом электронной микроскопии [11].

Деформационные кривые семян гибридного клона в основном отличаются формой. На деформационных кривых 7–10 рис. 1 хорошо различаются два основных участка с разными наклонами (коэффициентами упрочнения), что свидетельствует о различных механизмах деформации на каждом из них. Первый, по всей видимости, связан с деформированием мягкой семенной оболочки и имеет различную продолжительность в зависимости от того, когда в деформировании начнут принимать участие семядоли. В результате общая степень деформации для обоих участков увеличивается. Такой участок можно различить и на остальных кривых, но он менее выражен и, кроме того, маскируется увеличением площади контактного пятна между семенем и плитой испытательной машины.

Вероятно, нагрузку в остальных случаях (кривые 1–6 на рис. 1) почти сразу принимают на себя семядоли, демонстрирующие упругость и пластичность

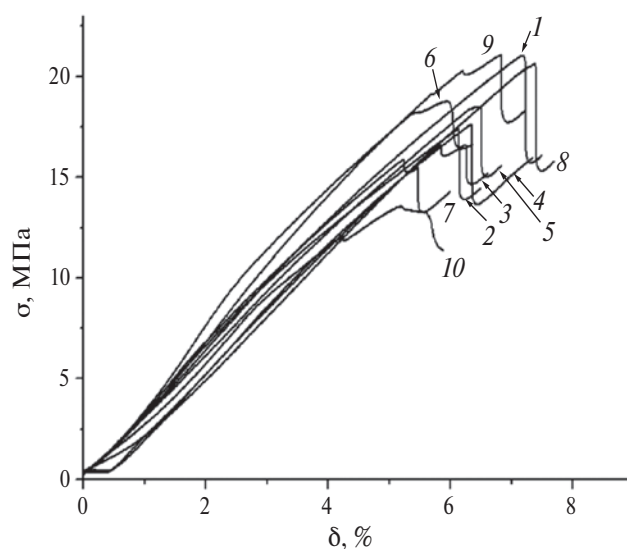


Рис. 3. Деформационные кривые для семян солодки голой (клон 2 из Астраханской области).

лучшие, чем у семенных оболочек. Семена гибридного клона оказались наименее устойчивы к гидростатическому сжатию, хотя и проявили наибольшую пластичность при одноосном сжатии, что очевидно связано с различными условиями формирования оболочек семян в условиях засушливого Поволжья и Среднего Урала со значительным количеством осадков в период формирования семенных оболочек. Кроме того, уменьшенная продолжительностью летнего периода, по всей видимости, повлияла на толщину семенной оболочки в выборке гибридного клона. Повышенная влажность оболочек привела к большей пластичности. Что вполне объяснимо, поскольку пластичность целлюлозы, являющейся армирующим каркасом семенной оболочки сильно зависит от влажности ее волокон. Матрицу такого природного композита составляют аморфные гемицеллюлозы, свойства которых также зависят от содержания воды. Сопоставление данных по одноосному сжатию семян и показателей изменения доли твердых семян в исследованных выборках после гидростатического сжатия с информацией о происхождении семян позволяет предположить, что деформационное поведение оболочек семян солодки связана с наследственными особенностями материнских растений и условиями формирования семян.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что твердые семена экологически разных видов бобовых растений (а также из разных посевных выборок у солодки) по-разному реагируют на использованные в экспериментах экстремальные физические воздействия. Обработкой семян

сжиженными газами (при температуре жидкого азота 77 К) достигается полное преодоление твердосемянности у донника желтого и существенное снижение доли твердых семян у клевера лугового из природной популяции. При этом важным фактором достижения хорошо выраженного эффекта скарификации (устранения водонепроницаемости семенной кожуры) является использованный режим замораживания-оттаивания: быстрое охлаждение при сверхнизкой температуре с последующим относительно медленным нагреванием при комнатной температуре, что использовалось и дало положительные результаты в других исследованиях [12, 14, 16]. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что продолжительность выдерживания проб семян при сверхнизкой температуре существенно не влияет на достижение эффекта скарификации, что отмечалось и в работах [14, 26]. Но, как показали опыты с семенами донника желтого, химическая природа сжиженного газа может иметь существенное значение. Жидкий кислород (при воздействии в течение 24 ч) оказал стимулирующее влияние на прорастание семян донника. Естественным присутствием кислорода в составе жидкого азота можно также объяснить активизацию прорастания семян дикорастущих бобовых растений после криообработки и криохранения в жидком азоте [12, 15, 16]. Вероятно, уже на стадии быстрого замораживания семян при сверхнизкой температуре (77 К) может улучшаться проницаемость кожуры твердых семян некоторых бобовых растений для жидкого кислорода, который может влиять на прорастание семян.

После воздействий сжиженными газами развитие всех проростков у донника и большинства проростков клевера происходило нормально. Нормальное развитие проростков многих дикорастущих бобовых растений после криохранения семян в жидком азоте отмечалось в работах [12, 16]. Отмеченное нами у части проростков клевера лугового повреждение (обламывание) семядолей после криообработки семян замедляло, но не прекращало дальнейшее развитие проростков в лабораторных условиях, поскольку сохранялась часть фотосинтезирующих органов (оснований семядольных листьев).

В выборке семян гибридного клона солодки голой и у астрагала серпоплодного всхожесть семян существенно возрастала (снижалась доля твердых семян) только после их обработки высоким гидростатическим давлением (трижды по 100 МПа). Различные варианты криообработки популяционных выборок семян солодки голой и астрагала оказались неэффективными для преодоления твердосемянности.

Таким образом, было установлено, что твердые семена исследованных видов бобовых растений обладают разной устойчивостью к действию экстремальных факторов различной физической

природы. Устойчивость при этом характеризуется комплексом свойств твердых семян: способностью сохранять непроницаемость семенной кожуры для воды при разных вариантах и режимах воздействий, сохранять целостность зародыша и его нормальное физиологическое состояние.

Замораживание в сжиженных газах и гидростатическое сжатие, использованные нами как экстремальные физические воздействия на семена бобовых растений, качественно различаются по механизмам воздействия на биологические объекты [1, 27]. Проведенное исследование демонстрирует значительное разнообразие реакций исследованных семян на данные физические воздействия, что свидетельствует о сложной природе твердосемянности. Кроме того, показано, что твердые семена экологически разных дикорастущих и вводимых в культуру видов бобовых растений существенно различаются по способности сохранять непроницаемость семенной кожуры для воды под воздействием сжиженных газов (кислорода, азота, аргона) при сверхнизкой температуре (77 К) и обработке высоким гидростатическим давлением.

Исходя из полученных результатов, с целью подбора оптимальных условий и режимов обработки семян бобовых растений для преодоления твердосемянности можно рекомендовать поэтапное тестирование выборок семян, начиная с криообработки в сжиженных газах с последующим переходом (при необходимости) к обработке семян высоким гидростатическим давлением.

Представляет интерес изучение комбинированных вариантов обработки твердых семян, включающих криообработку и барообработку семян.

Результаты исследования могут служить основой для разработки эффективных методов предпосевной подготовки семян из природных популяций многих видов бобовых растений с высоким содержанием фракции твердых семян.

Работа выполнена в соответствии с темами государственных заданий Минобрнауки России: Института физики металлов УрО РАН (тема «Давление», № 122021000032-5) и Института экологии растений и животных УрО РАН (№ 122021000090-5). Работы по обработке семян в чистых сжиженных газах были выполнены на базе отдела криогенных технологий центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rifna E.J., Ratish Ramanam K., Mahendran R. // Trends Food Sci. Technol. 2019. V. 86. P. 95.
2. Лебедев В.М., Платова Н.Г., Спасский А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 4. С. 487; Lebedev V.M., Platova N.G., Spassky A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 4. P. 373.

3. Мухина Н.А., Хорошайлов Н.Г., Коломиец Т.А., Станкевич А.К. Культурная флора: Многолетние бобовые травы. Т. 13. М.: Колос, 1993. 335 с.
4. Толстиков Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П., и др. Солодка: биоразнообразие, химия, применение в медицине. Новосибирск: Гео, 2007. 311 с.
5. Shibata T., Sakai E., Shimomura K. // J. Plant Physiol. 1995. V. 147. P. 127.
6. Николаева М.Г., Разумова М.В., Гладкова В.Н. Справочник по проращиванию покоящихся семян. Л.: Наука. 1985. 348 с.
7. Baskin J.M., Baskin C.C., Li X. // Plant Spec. Biology. 2000. V. 15. No. 2. P. 139.
8. Международные правила анализа семян. М.: Колос, 1984. 310 с.
9. Zhang X., Zhao J., Bu Y. et al. // Plant Mol. Biol. Rep. 2018. V. 36. P. 605.
10. Vaskin C.C. // New Phytol. 2003. V. 158. P. 227.
11. Sun Q., Zhu L., Zhang W. et al. // Legume Res. 2018. V. 41. No. 3. P. 441.
12. Kholina A.B., Voronkova N.M. // J. Botany. 2012. V. 2012. Art. No. 186891.
13. Kimura E., Islam M.A. // Res. J. Seed Sci. 2012. V. 5. No. 2. P. 38.
14. Молодкин В.Ю. // Науч.-техн. бюлл. пробл. семеновед. ВНИИ Растениевод. им. Н.И. Вавилова. 1985. Т. 152. С. 60.
15. Холина А.Б., Воронкова Н.М. // Растит. ресурсы. 2001. № 2. С. 39.
16. Kholina A.B., Voronkova N.M., Nakonechaya O.V., Koren O.G. // Turczaninowia. 2015. V. 18. No. 1. P. 99.
17. Davies P.A. // Amer. J. Botany. 1928. V. 15. No. 2. P. 149.
18. Davies P.A. // Amer. J. Botany. 1928. V. 15. No. 7. P. 433.
19. Penas E., Gomez R., Frias J., Vidal-Valverde C. // Food Control. 2008. V. 19. P. 698.
20. Alexandre E.M.C., Carvalho A.M., Saraiva J.A. // High Press. Res. 2014. V. 34. No. 1. P. 133.
21. Кругликов Н.А., Быструшкин А.Г., Беляев А.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 228; Kruglikov N.A., Bystrushkin A.G., Belyaev A.Yu. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 170.
22. Кругликов Н.А., Беляев А.Ю., Минин М.Г., Яковлев Г.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 11. С. 1593; Kruglikov N.A., Belyaev A.Yu., Minin M.G., Yakovlev G.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 11. P. 1625.
23. Логинов Ю.Н., Каменецкий Б.И., Булычёв Д.К. Гидростат. Патент № 95992. СССР. Бюллетень № 35. 1982.
24. Кругликов Н.А., Кочев И.В., Беляев А.Ю., Соколов А.Л. // Тез. докл. СПФКС-23 (Екатеринбург, 2023). С. 238.
25. Крылов О.Н., Дородов П.В., Мохов А.А. // Достиж. науки и техн. АПК. 2013. № 8. С. 61.
26. Jastrzebowski S., Ukalska J., Kantorowicz W. et al. // Eur. J. Forest Res. 2017. V. 136. P. 471.
27. Кресс А.Е. Жизненные процессы и гидростатическое давление. М: Наука, 1973. 272 с.

Extreme physical impacts usage for hard seeds properties studying of legume plants

A. Yu. Belyaev¹, N. A. Kruglikov^{2,*}, I. V. Kochev², D. A. Krylova^{2,3}

¹*Institute of Plant and Animal Ecology of the Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620144, Russia*

²*Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
Yekaterinburg, 620108, Russia*

³*Ural Federal University, Yekaterinburg, 620202, Russia*

*e-mail: nick@imp.uran.ru

It was shown that with a high content of solid seeds in the samples, the germination of yellow clover and meadow clover seeds increased sharply after cryoprocessing, and in naked licorice and sickle astragalus, germination increased significantly only after seed treatment with high hydrostatic pressure. It turned out that liquid oxygen stimulates the development of clover seedlings. The origin and conditions of licorice seed formation significantly affect their mechanical properties.

Keywords: legume plants, hard-seededness, cryoprocessing, high pressure treatment, hydrostatic pressure, mechanical tests

УДК 58.084.1:58.039/.036.5:631.53.011.2/.3:582.736

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН САЛАТА ЛАТУКА ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ И КРИОЖИДКОСТЯМИ НА ПРОРАСТАНИЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ РАЗВИТИЕ РАСТЕНИЙ

© 2024 г. Н. А. Кругликов^{1, 3, *}, А. Г. Быструшкин², И. В. Кочев¹,
С. Д. Процев^{1, 3}, Д. А. Крылова^{1, 3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений», Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: nick@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Показано, что обработка гидростатическим давлением 10 МПа в течение 5 мин стимулирует ускоренное прорастание семян салата латук. Обработка жидким кислородом в течение суток оказывает угнетающее воздействие на семена. Обработка в жидком аргоне той же длительности напротив стимулирует прорастание семян. Временная задержка между обработкой семян и началом прорастания оказывает негативное воздействие на их посевные качества. Повышение температуры хранения семян усиливает этот эффект.

Ключевые слова: салат латук, семена, предпосевная обработка, барообработка, криообработка, гидростатическое давление, сжиженные газы, криостат, гидростат

DOI: 10.31857/S0367676524090123, EDN: ODGCXE

ВВЕДЕНИЕ

Предпосевная подготовка семян проводится с целью улучшения их посевных качеств. Для этого семена подвергают различным физико-химическим воздействиям. Устройства и методики, используемые в таких случаях, часто технологически сложны и основаны на самых передовых достижениях физики и техники [1–3]. Таким образом, для подбора методики и режима обработки семян требуются специальные исследования. Это связано как с объектом исследования – живыми организмами, обладающими большим количеством биологических особенностей, индивидуальной и групповой изменчивостью различных признаков и свойств, так и с минимизацией побочных последствий физических воздействий, что требует специальной отладки методик их применения.

Так, для преодоления твердосемянности у бобовых растений используют обработку семян в жидком азоте [4, 5]. Аналогичную методику применяют и для криохранения семян, что необходимо для

предотвращения их старения, сохранения генофонда и поддержания высоких посевных качеств. Для этого используют сосуды Дьюара, внутри которых семена погружаются в жидкий азот, контактирующий с атмосферным воздухом. Продолжительность обработки может достигать многих месяцев. При таких условиях в емкостях с жидким азотом будут конденсироваться из атмосферы газы с температурой кипения выше, чем у жидкого азота до тех пор, пока не будет достигнута равновесная концентрация. Наиболее активным из атмосферных газов по отношению к живым тканям растений является кислород. Нейтрален в этом отношении аргон. Таким образом, при обработках семян в жидком азоте наличие в нем кислорода может стать существенным дополнительным фактором воздействия на семена. Использование других криожидкостей в открытой таре для обработок может приводить к подобным комбинированным эффектам. Таким образом, целесообразно провести эксперимент, позволяющий разделить вклад

от охлаждения и от химического взаимодействия с кислородом. Хорошим объектом для этого являются семена масличных культур.

Основным компонентом семян масличных растений, наиболее склонным к деградации, являются липиды. Они играют роль запасных веществ (жиры), материала клеточных мембран (фосфолипиды) и склонны к деградации (прогорканию) в результате гидролиза и окисления [7]. Наиболее подвержены такому влиянию моно- и полиненасыщенные жирные кислоты (МНЖК, ПНЖК) имеющие двойные или тройные связи в структуре молекулы [7]. Содержание антиоксидантов в семенах растения конкретного сорта определяет его возможности к сопротивлению деградации за счет поглощения антиоксидантами активных форм кислорода [6, 8]. Содержание антиоксидантов может существенно отличаться от сорта к сорту. Поэтому варьирование параметров развития растений между сортами может оказаться больше, чем между видами. Таким образом, баланс между содержанием ПНЖК и содержанием антиоксидантов будет определять скорость окисления липидов семян, их старение и потерю посевных качеств при взаимодействии с кислородом.

Необходимо отметить, что деградации за счет нарушения структуры, окислению и гидратации подвержены также белковые соединения, входящие в состав семян и выполняющие роль ферментов, запасных веществ, вместилищ генетической информации и т.п. [6, 7]. Этот эффект так же может быть существенным во время хранения семян. Сроки хранения семян бобовых растений, где белок выполняет роль запасного вещества, значительно больше, чем у масличных. Следовательно, взаимодействие белка с кислородом происходит медленнее, чем в случае ненасыщенных жирных кислот.

Углеводы (в основном крахмал) склонны к кристаллизации и преждевременной термодинамически разрешенной гидратации, что в основном отмечается в случае злаковых культур [9] и в меньшей степени относится к масличным, в том числе к латуку за счет малого содержания углеводов в его семенах.

Одним из направлений деятельности нашего коллектива является предпосевная обработка семян высоким давлением [3, 5]. При таком способе обработки семена помещают в передающую среду. Чаще всего это вода или водный раствор биологически активного вещества или их комбинации. Такая обработка может оказать воздействие на продуктивность растений, скорость их развития, оказать влияние на обсемененность патогенными микроорганизмами, устранить твердосемянность [1, 3, 5]. Однако возможны варианты угнетения развития растений при условии неадекватного выбора уровня давления и режима обработки [10]. В частности, известно, что высокий уровень гидростатического давления способен приводить к денатурации

белковых соединений [11]. При этом существует возможность ренатурации белка с при использовании более низкого уровня давления. В случае ренатурации ферментов (липазы, пероксидазы, амилазы и т.п.), отвечающих за дыхание или разложение запасных веществ на нутриенты, наблюдается повышение их активности, даже если денатурация была вызвана другими причинами, например окислением [11]. Подобный эффект, выражающийся в ускоренном развитии растений редиса после барообработки семян, мы уже наблюдали ранее [12]. Представляет интерес наблюдения таких эффектов на других культурах.

Данные [10], полученные на семенах кресс-салата, редиса и горчицы сарептской после обработки их давлениями от 50 до 400 МПа при различных температурах с последующим проращиванием обработанных семян при комнатной температуре, демонстрируют высокую устойчивость семян кресс-салата к обработкам с использованием высоких уровней давления (вплоть до 400 МПа). Такие уровни давления чаще всего приводят к угнетению растений. Тем не менее, было показано, что всхожесть семян кресс-салата лишь несколько уменьшается одновременно с убыванием скорости прорастания семян. В то же время семена редиса и листовой горчицы обладали меньшей устойчивостью к таким воздействиям. Таким образом, получилось, что семена растений одного семейства (крестоцветных) могут проявлять различный уровень устойчивости к обработке давлением. При этом обработка давлением около 400 МПа может подавлять развитие многих грибов, что ценно для культивации хозяйственно ценных растений. Необходимо отметить, что авторов [10] не интересовало качество развития проростков и исследовалась лишь лабораторная всхожесть. Такой подход возможен при получении микрозелени, но не эффективен при получении зеленой массы, семян или корнеплодов.

В настоящей работе были реализованы эксперименты, позволяющие определить степень влияния обсуждаемых факторов на семена растений определенного сорта конкретного вида. В качестве модельного растения был выбран салат латук — распространенная зеленная культура. Удобными особенностями этой культуры являются большая скорость вегетации и неприхотливость, что позволяет получать максимальное количество пищевой фитомассы при минимальных затратах. С другой стороны, особенностями некоторых сортов салата латука является неравномерность всходов в посевах и зависимость всхожести от температуры (выше 25 °C семена не прорастают). Срок хранения семян латука не превышает 5 лет. Все это приводит к дополнительным издержкам производства [17].

Семена салата латука со времен древнего Египта используют для получения масла [13]. Оно очень ценно, поскольку содержит биологически

активные вещества (БАВ), в частности около 40% довольно редкой ω -6 линолевой ПНЖК, около 18% ω -9 олеиновой МНЖК, относящихся к незаменимым (человеческий организм нуждается в них, но не может синтезировать) [14]. Такое высокое содержание ненасыщенных кислот может быть интересно с точки зрения устойчивости семян латука к взаимодействию с кислородом. Растительные масла с высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот при окислении густеют. Это свойство используется для получения масел технического назначения, олиф и прочих технических жидкостей [15]. В нашем случае окисление ПНЖК в семенах латука может привести к ухудшению посевных качеств, старению и гибели семян.

Таким образом, семена салата латука содержат ценные для фармацевтического и пищевого применения БАВ и являются удобным модельным объектом для тестирования методик предпосевной обработки семян и оценки их результативности.

Существуют бобовые растения, семена которых совмещают в себе свойство твердосемянности со значительным содержанием ненасыщенных жирных кислот, что существенно усложняет выбор режима предпосевной обработки. Примером такого растения является пажитник [16]. Предпосевная обработка подобных семян после некоторого срока хранения может оказаться весьма непростой задачей, как за счет большого количества твердых семян, так и за счет химической активности ПНЖК и МНЖК в составе семян. Поэтому разделение вкладов высокого давления и окисления ненасыщенных жирных кислот в изменение их посевных качеств может оказать помощь в подборе оптимальных режимов обработки семян такого типа.

С точки зрения практического использования методики предпосевной обработки важен эффект последствия. Важно знать, как долго может сохраняться положительный эффект от обработки семян до их посева. Стандартная предпосевная обработка семян салата латука заключается в замачивании с последующим просушиванием, что приводит к ускорению прорастания семян и улучшает однородность проростков. При этом срок хранения обработанных семян сокращается по сравнению с необработанными, особенно в условиях повышенной влажности и температуры [17]. Таким образом, интерес представляет как моделирование разных условий хранения семян салата латука, так и поиск вариантов обработок, позволяющих получить наиболее выгодный с точки зрения урожайности и качества семенной материал.

В настоящей работе для того, чтобы разделить вклады от воздействия атмосферных газов (аргон, кислород) и, собственно, от резкого понижения температуры при криообработке, было предложено использовать специальное устройство (криостат) для обработки семян в замкнутом объеме

(без связи с атмосферой) в чистых сжиженных газах [18]. В то же время проведены эксперименты по обработке семян салата латука высоким давлением и более простыми методами с тем, чтобы адекватно оценить, как эффект от барообработки, так и последствие.

Цель данного исследования – изучение влияния экстремальных физических воздействий (барообработка, криообработка) на прорастание семян и последующее развитие проростков салата латука сорта «Успех».

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования были использованы семена салата латука сорта «Успех». Барообработку давлениями до 40 МПа проводили в гидроцилиндре в среде дистиллированной воды. Для создания механического усилия использовали машину для механических испытаний Shimadzu AGS-X с максимальным усилием 20 кН. Скорость набора давления составляла 80 кПа/с. Время удержания давления после набора усилия – 5 мин. Сброс давления – в течение 1 с. Для обработки давлениями выше 40 МПа задействовали гидростат с внутренним объемом 5 л, в качестве передающей жидкости использующий воду с максимальным давлением 600 МПа [5]. Для физического отделения семян от гидравлической системы гидростата семена помещали в упругую оболочку, заполненную дистиллированной водой, затем запаивали в вакуумированный пищевой пакет.

Проведены две серии экспериментов по проращиванию семян после барообработки. Первая серия экспериментов (I) в грунтовых условиях теплицы, вторая серия экспериментов (II) в лабораторных условиях.

(I) Полевые испытания (посевы в закрытом грунте теплицы) проводили в ботаническом саду Курганского государственного университета (БС КГУ). Было испытано несколько групп семян. Первая группа после барообработки давлениями 5, 10, 15 и 20 МПа вместе с контрольной после подсушивания была отправлена в БС КГУ и хранилась там в течение шести месяцев в помещении со включенным отоплением и пониженной влажностью в бумажных конвертах (температура +27 °C). Кроме того, для оценки влияния условий хранения на качество семян за месяц до посева в ИФМ УрО РАН была проведена барообработка еще одной партии семян в тех же режимах и вновь отправлена в БС КГУ после подсушивания.

Перед проведением посевов для части семян контрольной группы был проведен дополнительный опыт по барботированию атмосферным воздухом. Барботирование семян проводилось в 0.2 л дистиллированной воды в емкости 0.5 л в течение 1 сут при +20 °C пропусканием через воду воздуха

в количестве 1 л/мин с помощью электромеханического мембранно-вибрационного компрессора.

Посевы исследуемых выборок семян в условиях закрытого грунта проводили для всех вариантов опыта одновременно.

(II) Результаты проращивания семян в лабораторных условиях сильно зависят от методики проращивания. При этом важно оценить не только посевные качества семян (энергия прорастания, всхожесть), но и качество проростков. Для количественной оценки этого параметра можно использовать длины гипокотили и корня проростка, которые вместе составят длину проростка. Освещение, температура, метод и время проращивания также играют важную роль. Развитие органов проростка на свету замедляется, что понижает точность измерений длины, но позволяет оценить качество развития проростка. Увеличенный срок проращивания позволяет растению продемонстрировать максимум своих возможностей. Поэтому лабораторные эксперименты проводили, используя разные варианты проращивания. Все эксперименты проводили при температуре +20 °С.

Лабораторные исследования всхожести семян и оценивание длины проростков и их частей после завершения проращивания проводили в ИЭРиЖ УрО РАН, в специально оборудованной люминесцентными лампами комнате со стабилизированной температурой воздуха в режиме: 12 ч темнота / 12 ч свет. Всего было использовано 4 схемы проращивания.

В первой схеме (1) семена проращивали в герметичных контейнерах в темноте, в течение 4 сут, что позволяет оценить скорость развития проростков на начальном этапе, когда запасные вещества семени израсходованы не полностью.

Вторая схема (2) весьма трудозатратна, обычно используется для оценивания качества развития растений и позволяет оценить состояние проростков в наиболее физиологичном положении, но без использования грунта. Семена помещали на расстоянии 1–1.5 см друг от друга на лентах из фильтровальной бумаги шириной 5 см и длиной 60 см. После укладки семян поверх накладывали кальку совмещая ее края с краями фильтровальной бумаги и аккуратно сворачивали в рулон. Полученные рулоны помещали в стерильный контейнер высотой в два раза меньшей чем рулон и заливали треть объема контейнера дистиллированной водой. Для уменьшения издержек и проведения измерений в течение одного дня использовали только обработки, которые обеспечили высокую скорость развития проростков и достаточную всхожесть при использовании первой схемы проращивания.

Третья схема (3) позволяет в тех же условиях переменной освещенности оценить максимальное количество семян в течение дня. Семена высевали

в чашки Петри через 2 месяца после обработок в тех же режимах, что и в первой схеме. В каждом варианте было испытано по 100 семян. Учет всхожести и измерение длин проростков проводили на 18 сут проращивания.

Четвертая схема (4) учитывает результаты испытаний по первым трем схемам и напоминает первую. Испытания проводили в темноте в течение недели в специальных контейнерах увеличенной высоты (увеличенные объем и высота позволяют свободно развиваться этиолированным растениям) с уплотненной крышкой. Учитывая данные, полученные в предыдущих лабораторных экспериментах, использовали давления 5 и 20 МПа, поскольку, именно после обработок этими уровнями давления наблюдалась максимальная всхожесть, а также достаточная скорость и качество развития проростков. Две группы семян были обработаны этими уровнями давления с разницей в 4 месяца. При этом семена первой группы хранили в сухом помещении без отопления в летний период в бумажных конвертах (температура 20–22 °С), а вторую испытывали сразу после обработки и подсушивания. По той же схеме, но без задержки между обработкой и посевом, проращивали семена после обработок давлениями 100 и 200 МПа с соответствующей контрольной группой.

(III) Третья серия экспериментов была проведена для разделения вкладов от охлаждения до криогенных температур и взаимодействия с кислородом в лабораторных условиях после криообработки семян латука сжиженными газами. Для обработки семян использовали чистые аргон (99.993%) и кислород (99.97%), поставляемые в баллонах под давлением. В качестве хладагента и для обработки контрольных групп — жидкий азот в сосуде Дьюара. Обработку проводили в криостате оригинальной конструкции [18]. Семена для обработки упаковывали в проникаемые для криожидкостей тканевые мешочки, которые помещали в корпус криостата. Далее криостат продували 10 объемами газа и помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом. Газы, подаваемые в криостат, переходили в жидкое состояние за счет понижения температуры, поскольку температуры кипения аргона и кислорода выше, чем у азота. После ожижения необходимого для обработки количества газа закрывали редуктор и оставляли семена в жидком газе на время, необходимое для обработки семян. По окончании обработки криостат извлекали из жидкого азота и оставляли для нагрева до комнатной температуры. Испаряющийся газ стравливали через предохранительный клапан. Такая схема эксперимента позволила исключить влияние атмосферных газов на семена во время обработки. Проращивание семян проводили по четвертой (4) схеме.

Для оценки статистической значимости различий полученных данных использовали критерий

Краскелла–Уоллиса [21]. Обозначения общепринятые: H – критерий Краскелла–Уоллиса, df – число степеней свободы, p – уровень статистической значимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные таблицы 1, демонстрирующей результаты I серии экспериментов (полевые испытания), свидетельствуют о негативном влиянии хранения барообработанных семян в условиях пониженной влажности и повышенной температуры на их способность к прорастанию, что можно объяснить преждевременной активацией ферментов и их последующей ускоренной деградацией. Причем давление оказывает заметный стимулирующий эффект на развитие семян, по крайней мере, после первого месяца хранения. Это не может быть связано с насыщением семян жидкостью во время обработки, поскольку влажность семян за время хранения понизилась до начальной. Максимальная энергия прорастания (всхожесть на 3 и 4 сут) и всхожесть (14 сут) семян латука наблюдается при барообработке давлением 10 МПа и посеве через месяц после обработки.

Барботация семян также положительно сказывается на их энергии прорастания, что можно объяснить как эффектом замачивания, наблюдаемым другими авторами [17], так и снабжением семян необходимым количеством воздуха во время замачивания. Таким образом, на этапе активации ферментов растения не испытывают дефицита кислорода, поэтому прорастание происходит с максимальной скоростью и без задержки на набухание. Высаженные сразу после барботации семена

получили максимальные возможности для быстрого прорастания.

Семена контрольной группы, как и семена после обработок и последующего сухого хранения, при прорастании испытывают дефицит влаги, что приводит к более медленному развитию и последующей гибели части растений. При этом они не подвергались дополнительному стрессу ни от предварительного замачивания, ни от гидростатического давления.

С увеличением давления обработки наблюдается увеличение количества растений, погибших после 14 сут проращивания. Можно также заметить, что растения всех групп, обработанных высоким давлением, демонстрируют как большую энергию прорастания, так и большую всхожесть относительно контроля даже после месяца сухого хранения.

Опираясь на полученные данные, следует отметить, что посев семян латука имеет смысл проводить сразу после обработки, или с минимальным периодом хранения в щадящих условиях. Вероятно, стимулирующий эффект барообработки приводит к выведению большинства семян салата из состояния покоя и последующее их хранение в сухих условиях приводит к фатальному падению жизнеспособности, как и предварительное намачивание. Хранение в летний период в условиях нормальной влажности при более низкой температуре не приводит к столь существенному ухудшению посевных качеств семян салата.

Анализ данных, представленных в табл. 2, а также на рис. 1 и 2 (II и III серия экспериментов) показывает, что более щадящий режим хранения после обработки давлением и подсушивания не оказывает существенного влияния на всхожесть,

Таблица 1. Доля проросших семян салата «Успех» в процентах, в зависимости от уровня давления барообработки в водной среде, барботации и периода хранения семян между обработкой и посевом (I)

Но- мер	Уровень давления барообработки, МПа	Период между обработкой и посевом, мес.	Продолжительность проращивания, сут.		
			3	4	14
1	20	1	29.5	33.0	19.5
2		6	3.0	3.5	8.5
3		1	27.0	32.0	19.0
4	15	6	2.5	2.5	7.5
5		1	31.5	39.0	30.0
6		6	4.0	5.5	8.5
7	10	1	20.0	23.0	19.0
8		6	6.0	9.0	13.0
9		0	29.5	33.5	34.5
10	0.1 (барботация)	0	16.0	19.5	15.0
	0.1 (контроль)	0			

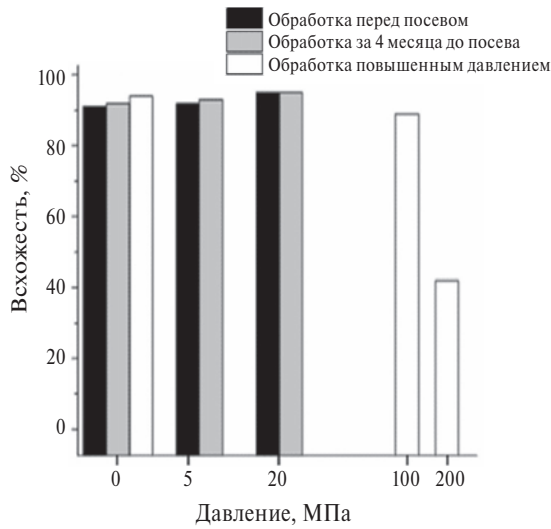


Рис. 1. Лабораторная всхожесть семян салата после барообработки (II) при проращивании в темноте, выборка – 100 шт. Уровень давления 0 МПа соответствует контрольной группе каждого варианта обработки.

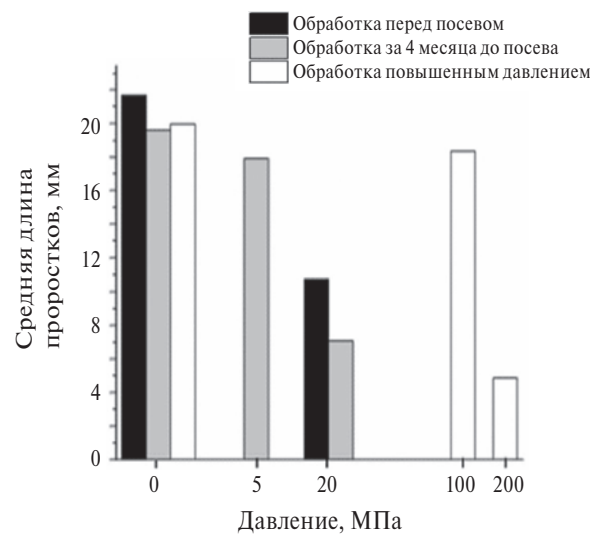


Рис. 2. Усредненная длина проростков салата при проращивании в темноте после барообработки (II), выборка – 100 шт. Погрешность измерения длины – 0.5 мм. Уровень давления 0 МПа соответствует контрольной группе каждого варианта обработки.

Таблица 2. Длина корня, гипокотиля и проростков, салата «Успех», в зависимости от уровня давления барообработки семян и всхожесть в этих режимах (II). Приводятся усредненные значения по выборке, для второго второго схемы проращивания, приведены также средние значения по каждой повторности

Но- мер	Схема проращи- вания	Номер повторно- сти	Давление, МПа	Средняя длина кор- ня, мм		Средняя длина ги- покотиля, мм		Средняя дли- на проростка, мм		Всхожесть, %	
1	4 дня, в темноте, в контейнерах, посев в день обра- ботки, 20 °С	100 шт. для каждого режима	Контроль	5.7		7.9		13.7		93	
			5	6.6		7.3		13.9		93	
			10	7.8		9.1		16.9		83	
			15	9.9		8.6		18.5		87	
			20	7.4		9.9		17.3		94	
2	14 дней, рулонный метод, 12 ч свет/ темнота, 20 °С, 20 шт. на повтор- ность, посев через 26 суток после обработки	1	Контроль	17	15	4	5.3	20.9	20.2	90	83
		2		12.9		6.5		19.4		76	
		1	15 МПа	8.3	11.3	2.7	2.8	11	14.2	82	91
		2		13.1		2.3		15.5		98	
		3		12.6		3.5		16.2		92	
		1	20 МПа	23.2	18.6	3.5	3.5	26.8	22.1	98	95
		2		19.3		3.9		23.2		96	
		3		13.3		3		16.3		92	
3	18 дней, чашки Петри, 12 ч свет/ темнота, 20 °С, посев на 52 сут. после обработки	100 шт. для каждого режима	Контроль	12.5		5.5		18		67	
			5	15.4		3.5		18.9		90	
			10	8.5		3.1		11.6		77	
			15	13.1		3.2		16.3		75	
			20	20.4		4.3		24.7		91	

но в последующем влияет на усредненную длину проростков, что может быть связано с усиленной химической деградацией вещества семени при хранении после обработки.

Информация о средней длине проростков в группе, обработанной при давлении 5 МПа, отсутствует (рис. 2) из-за пересыхания одного из контейнеров вследствие дефекта крышки. При этом всхожесть можно было оценить, поэтому на рис. 1 данные о всхожести присутствуют.

С учетом особенностей объекта исследований мы провели статистический анализ результатов, представленных в табл. 2. Статистический критерий (тест) Краскелла–Уоллиса (H при соответствующих значениях степени свободы (df) и уровне значимости p) показал наличие значимых отличий длин проростков из барообработанных семян от контроля (табл. 2, 1 схема проращивания), как по длине корня ($H = 43.6$, $df = 4$, $p < 0.001$), так и по длине гипокотиля ($H = 26.9$, $df = 4$, $p < 0.001$). Таким образом, проростки семян, обработанных давлением, развиваются быстрее. Это вполне согласуется с результатами, ранее полученными на семенах редиса [12].

Что касается данных полученных с использованием схем проращивания 2 и 3, статистически значимых отличий в длинах проростков установить не удалось. По всей видимости, это связано с тем, что растения на начальном этапе в основном развиваются за счет запасенных веществ и, реализовав запас полностью, выглядят примерно одинаково. При этом нет данных о существенных отклонениях в развитии растений после обработки давлением. Таким образом, если обобщить интерпретацию табл. 2, растения после обработки давлением не только развивались нормально, но и обгоняли своих сородичей из контрольной группы, как и в случае с полевыми опытами.

В то же время, данные, полученные с использованием 4-й схемы проращивания, демонстрируют уменьшение размеров проростков после барообработки (рис. 2) при подобном уровне всхожести (рис. 1). В условиях проращивания в замкнутом объеме на начальном этапе (1 схема проращивания, 4 сут учета) этот режим способствует ускоренному развитию растений. Но на более поздних этапах (4 схема, 7 сут учета) приводит к замедлению развития. Такой эффект обычно связывают с выделением этилена, являющегося гормоном, синтезируемым растениями в ответ на механические воздействия [22]. При проращивании семян в чашках Петри (3 схема) и в открытых емкостях (2 схема) он не наблюдается за счет отсутствия возможности накопления этилена.

Для проверки возможности использования более высоких уровней давления, с учетом данных, полученных на кресс-салате авторами работы [10], было решено провести обработку при 100 и 200 МПа. Как выяснилось, обработка давлением 200 МПа приводит к существенному снижению всхожести

(рис. 1), а также к уменьшению средних длин гипокотиля и корня (рис. 2). Таким образом, уровень давления обработки 100 МПа для семян салата латука является предельным, но еще возможным. Кресс-салат, несмотря на название, относится к другому порядку с точки зрения биологии. Большая устойчивость его семян к уровням давления до 400 МПа, вероятно, связана с существенными физиологическими отличиями.

Для того, чтобы ответить на вопрос о влиянии кислорода на криохранение семян, была проведена серия (III) экспериментов по обработке семян сниженными аргоном и кислородом. Данные на рис. 3 и 4 демонстрируют, что хранение в обоих газах не влияет на всхожесть семян, но хранение в кислороде приводит к угнетению проростков, что, по всей видимости, свидетельствует о повреждении семян за счет взаимодействия кислорода с их веществом. При этом обработка в жидком аргоне наоборот — стимулирует развитие проростков, что, как и в случае с обработкой давлением, связано с абиотическим стрессом, вызванным охлаждением семян до криогенных температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что уровень гидростатического давления 10 МПа является оптимальным для стимулирования прорастания семян салата латука в условиях закрытого грунта и переменной освещенности, что обусловлено достаточным уровнем абиотического стресса при минимальных повреждениях. Более того, семена латука, обработанные давлениями от 5 до 20

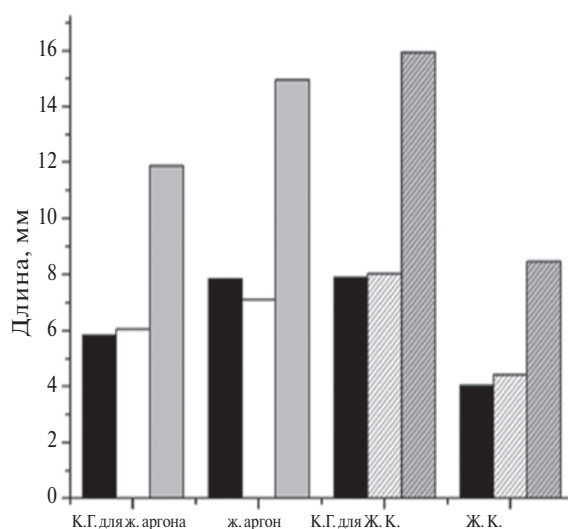


Рис. 3. Усредненная длина проростков, корешков и гипокотилей салата при проращивании в темноте (выборка — 100 шт.) после обработки криогенными жидкостями (III). По горизонтальной оси указана обработка. Погрешность измерения длины — 0.5 мм. (К.Г. — контрольная группа, ж.аргон — жидкий аргон, Ж.К. — жидкий кислород).

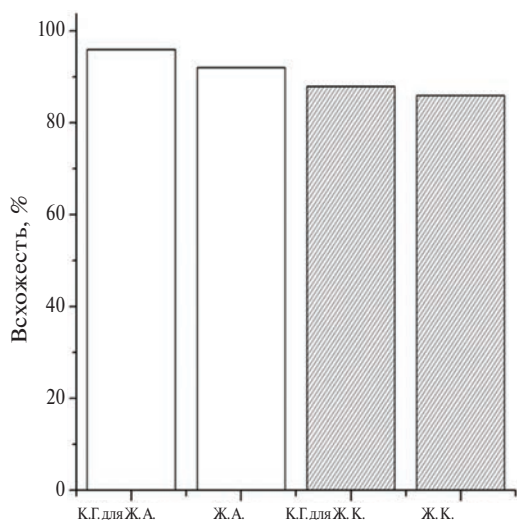


Рис. 4. Всхожесть семян салата после обработки криогенными жидкостями (П), выборка 100 шт. (К.Г. — контрольная группа, Ж.А. — жидкий аргон, Ж.К. — жидкий кислород).

МПа, демонстрируют полевую всхожесть и энергию прорастания лучшую чем в контроле даже после месяца сухого хранения в неблагоприятных условиях.

Статистическая обработка данных лабораторных исследований подтверждает ускоренное развитие проростков салата латука после обработки семян давлением от 5 до 20 МПа относительно контроля.

В отличие от кресс-салата, салат латук менее устойчив к повышенным давлениям и при обработке давлением 200 МПа посевные качества его семян существенно ухудшаются. Тем не менее, обработка давлением 100 МПа не оказывает существенного угнетающего воздействия на семена.

Показано, что при криохранении семян салата латука существенным фактором может оказаться влияние конденсирующегося кислорода на сохранность семян. В то же время обработка жидким аргонem стимулирует семена к прорастанию без ухудшения посевных качеств.

Хранение барообработанных семян салата в течение 6 месяцев в комнатных условиях при включенном отоплении и повышенной температуре приводит к резкому падению их способности к прорастанию.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки России «Давление», № 122021000032-5, в соответствии с темой государственного задания ФГБНУ ВИЛАР FGUU-2022-0014 «Изучение влияния экзогенных факторов на биологические структуры, решение вопросов их репаративной регенерации и консервации». Эксперименты по обработке семян в чистых сжиженных газах были выполнены на базе

отдела криогенных технологий центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Авторы благодарят сотрудников лаборатории молекулярной экологии растений и лаборатории популяционной радиобиологии ИЭРиЖ УрО РАН за предоставленную возможность использования помещений и оборудования для выполнения экспериментов по проращиванию семян салата латука и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rifna E.J., Ratish Ramanan K., Mahendran R. // Trends Food Sci. Technol. 2019. V. 86. P. 95.
2. Лебедев В.М., Платова Н.Г., Спасский А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 4. С. 487; Lebedev V.M., Platova N.G., Spassky A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 4. P. 373.
3. Кругликов Н.А., Беляев А.Ю., Минин М.Г., Яковлев Г.А. // Изв. РАН. Сер. физ., 2023. Т. 87. № 11. С. 1593; Kruglikov N.A., Belyaev A.Yu., Minin M.G., Yakovlev G.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 11. P. 1625.
4. Молодкин В.Ю. // Научн.-техн. бюлл. пробл. семеноведения. ВНИИ растениеводства им. Н.И. Вавилова. 1985. Т. 152. С. 60.
5. Кругликов Н.А., Быструшкин А.Г., Беляев А.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 228; Kruglikov N.A., Bystrushkin A.G., Belyaev A.Yu. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 170.
6. Швачко Н.А., Хлесткина Е.К. // Вавиловский журн. генетики и селекции. 2020. Т. 24. № 5. С. 451.
7. Кретович Л.К. // Биохимия растений. М.: Высшая школа, 1980. 445 с.
8. Шарова Е.И. // Антиоксиданты растений. СПб: Изд-во СПб. ун-та, 2016.
9. Nagel M., Richter J., Börner A. et al. // Free Radical Research. 2019. V. 53. No. 6. P. 641.
10. Shimizu A., Kumakura J. // Amer. J. Plant Sci. 2011. V. 2. P. 438.
11. Крисс А.Е. Жизненные процессы и гидростатическое давление. М: Наука, 1973. 272 с.
12. Кругликов Н.А., Быструшкин А.Г., Лесных И.Н., Кругликова Л.Н. // Зеленый журнал — Бюлл. бот. сада ТГУ. 2018. № 5. С. 14.
13. Afsharypour S., Ranjbar M., Mazaheri M. et al. // Res. J. Pharmacogn. 2018. V. 5. No.3. P. 1.
14. Титов В.Н., Дыгай А.М., Котловский М.Ю. и др. // Бюлл. сибир. медицины. 2014. Т. 13. № 5. С. 149.
15. Pecherskaya M., Mamatkulov Sh., Ruzimuradov O., Butanov K. // Chem. Chem. Eng. 2020. No. 3. Art. No. 12.
16. Магомедова З.М. // Изв. ДГПУ. Естеств. и точные науки. 2021. Т. 15. № 2. С. 9.
17. Schwember A.R., Bradford K.J. // J. Exp. Botany. 2010. V. 61. No. 15. P. 4423.

18. *Кругликов Н.А., Кочев И.В., Беляев А.Ю., Соколов А.Л.* // Тез. докладов XXIII Всеросс. школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург, 2023. С. 238.
19. *Николаева М.Г., Разумова М.В., Гладкова В.Н.* Справочник по проращиванию покоящихся семян. Л.: Наука, 1985. 348 с.
20. Международные правила анализа семян. М.: Колос, 1984. 310 с.
21. *Лакин Г.Ф.* Биометрия. М.: Высшая школа, 1990. 352 с.
22. *Лутова Л.А., Проворов Н.А., Тиходеев О.Н. и др.* Генетика развития растений. СПб: Наука, 2000. 539 с.

Hydrostatic pressure and cryofluidics pretreatment effect on seed germination and lettuce plant development

N. A. Kruglikov^{1, 3, *}, A. G. Bystrushkin², I. V. Kochev¹,
S. D. Protsiv^{1, 3}, D. A. Krylova^{1, 3}

¹*Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108, Russia*

²*All-Russian Scientific Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants, Moscow, 117216, Russia*

³*Ural Federal University, Yekaterinburg, 620202, Russia*

*e-mail: nick@imp.uran.ru

It has been shown that treatment with hydrostatic pressure of 10 MPa for 5 min stimulates accelerated germination of lettuce seeds. Treatment with liquid oxygen has a depressing effect on the seeds. In this case, treatment in liquid argon, on the contrary, stimulates seed germination. The time delay between seed treatment and the start of germination can have a negative impact on plant development.

Keywords: lettuce, seeds, pre-sowing processing, high pressure processing, cryofluidics pretreatment, hydrostatic pressure, liquefied gases, cryostat, hydrostat

УДК 669.24:539.25

МЕТОД УСТАНОВЛЕНИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ЭНЕРГИЙ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

© 2024 г. Н. С. Чикунова¹ *, А. В. Столбовский¹, И. В. Блинов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

*E-mail: chikunova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Разработан и предложен алгоритмический подход для установления связи энергии границ зерен с их расположением в структуре. Выполнен сравнительный анализ результатов измерений относительных энергий границ зерен методом анализа формы канавки травления между «ручным» измерением и разработанным алгоритмическим подходом на примере ультрамелкозернистого никеля, полученного при помощи интенсивной пластической деформации.

Ключевые слова: сверхтонкая зернистая структура, интенсивная пластическая деформация, сканирующая туннельная микроскопия, относительная энергия границ зерен

DOI: 10.31857/S0367676524090136, EDN: ODFRSC

ВВЕДЕНИЕ

Ультрамелкозернистые (УМЗ) материалы обладают улучшенными механическими, химическими и физическими свойствами по сравнению с их аналогами, структура которых состоит из крупных кристаллитов [1–3]. Большой популярностью для измельчения структуры пользуются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), поскольку при таком воздействии особые свойства материала обеспечиваются деформационно-модифицированным состоянием границ зерен (ГЗ) [4] в сочетании с субмикроструктурной (СМК) структурой.

Считается, что распределение ГЗ в структуре и их характеристики могут в значительной степени определять физические свойства металлов, что может быть использовано для целенаправленного формирования в структуре «необходимых» границ зерен для получения определенных свойств [5–7]. В результате возникает метод зернограничного инжиниринга, т.е. управления свойствами материалов путем изменения зернограничной структуры [7].

Такой подход может быть развит и применен в материалах, полученных методом интенсивной пластической деформации, поскольку в зависимости от режимов ИПД в материале могут формироваться различные типы границ зерен [6]. Получаемая при воздействии ИПД структура материала является неоднородной [8–10]. Скопление мелких

кристаллитов чередуется с группами более крупных зерен. Также материалы, полученные ИПД, обладают очень высокой плотностью границ зерен, играющих важную роль в достижении улучшенных характеристик, что позволяет рассматривать УМЗ материалы как материалы, управляемые внутренними интерфейсами.

Повышенная энергия является одним из основных признаков деформационно-модифицированного состояния ГЗ [11], поскольку введение в границу избыточных дефектов при ИПД изменяет ее атомную структуру и сообщает дополнительную энергию. Анализ энергии границ зерен позволяет количественно оценить их деформационно-модифицированное состояние.

Поэтому при изучении УМЗ материалов повышенное внимание уделяется как структуре зерен, так и самим межзеренным границам [12].

Наиболее распространенным способом экспериментального определения энергий границ зерен является измерение геометрии термических канавок, образующихся в местах пересечения границ со свободной поверхностью [13].

В настоящее время благодаря высокому разрешению в горизонтальной и вертикальной плоскости для исследования канавок травления границ зерен, а также оценки их относительной энергии все чаще используют методы сканирующей зондовой микроскопии [14, 15].

Однако существующие методы измерений относительной энергии границ зерен имеют ряд недостатков, таких как выборочный анализ отдельных ГЗ и последующая «ручная» обработка изображений. При этом оценка энергии границ как характеристики структуры приводится как средняя величина по всем измеренным энергиям без привязки к элементам самой структуры [16, 17, 18]. Известно [19], что деформационно-модифицированные границы зерен отличаются волнистой структурой за счет высокой плотности дефектов, поэтому энергия на одной и той же границе может быть неодинаковой. Поэтому появляется необходимость наглядно соотнести энергию ГЗ с их расположением в структуре, чтобы выделить области структуры с высокой энергией границ и, соответственно, низкой, что невозможно сделать при рассмотрении энергии границ как средней величины по всему участку материала.

Таким образом, характеристика зернограничной структуры для УМЗ материалов является важной задачей, и для анализа ГЗ требуются подходы, которые позволят не только охарактеризовать отдельные границы, но и анализировать их положение в структуре. Поэтому в настоящей работе ставилась задача разработать метод анализа данных о рельефе травления ультрамелкозернистых материалов с привязкой непосредственно к элементам структуры, позволяющий устранить недостатки, связанные с выборочным анализом, и повысить точность оценки относительной энергии границ зерен путем исключения «ручной» обработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве материала для апробации методики использовался чистый никель. Ультрамелкозернистая структура со средним размером кристаллитов 122 нм была сформирована сдвигом под высоким давлением (СВД) на 5 оборотов при комнатной температуре в наковальнях Бриджмена. Методика получения и подготовка поверхности образцов, а также получение изображений поверхности при помощи сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и анализ структуры ранее описаны в работе [8].

Обработка СТМ-изображений с целью определения мест сформированных канавок травления также производилась по методике, описанной в работе [8]. Предложенный подход дает возможность получить сетку границ зерен, сформированных при травлении, в виде канавок. Это позволяет проводить оценку относительных энергий по уже определенным местам изображения, отвечающим канавкам травления.

Для определения относительной энергии границы зерна γ_{gb}/γ_s использовали уравнение Маллинса, основанное на измерении двугранного угла в корне зернограничной канавки θ [20]:

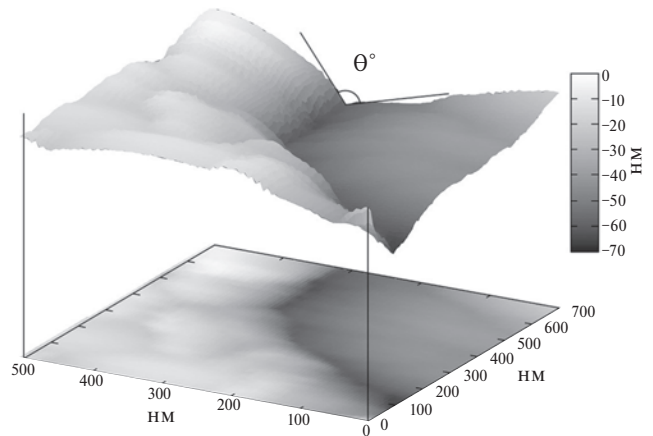


Рис. 1. Трехмерное СТМ-изображение канавки ГЗ и демонстрационная схема измерения двугранного угла θ , необходимого для расчета значения относительной энергии ГЗ в точке измерения.

$$\frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s} = 2 \cos \frac{\theta}{2}. \quad (1)$$

На рис. 1 показано трехмерное СТМ-изображение рельефа поверхности, а также демонстрационная схема измерения двугранного угла. Параметры прямых, формирующих угол, рассчитывались методом наименьших квадратов с последующим пересчетом в значение двугранного угла, а затем в значение относительной энергии ГЗ по формуле (1). Оценка точности определения двугранного угла проводилась на основе среднего арифметического от коэффициентов детерминации r^2 (квадрат выборочного коэффициента корреляции), рассчитанных при аппроксимации экспериментальных точек прямыми, образующими угол в центре канавки.

Измерения проводились по всем точкам изображения, определенным как границы зерна.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [21] показано, что если линия стыка, на которой граница зерна пересекается с двумя свободными поверхностями, неподвижна и находится в локальном равновесии, то силы, действующие на этот стык со стороны трех поверхностей, должны равняться нулю. Для упрощения измерений энергии границы уравнение Геринга можно сократить, если предположить, что энергии на поверхности γ_s равны с обеих сторон от корня канавки, граница зерна перпендикулярна поверхности, а также не учитывать крутящих моментов [15]. Это позволяет определять значения относительной энергии границы зерна γ_{gb}/γ_s используя уравнение Маллинса (1), основанное на измерении двугранного угла θ в корне зернограничной канавки [20]. Однако данные предположения, как правило, неверны, поэтому

измерение профиля канавки только в одном месте теряет смысл [15]. Для материалов с крупнозернистой структурой отличия в энергии можно оценивать по «усредненному профилю», полученному суммированием и усреднением профиля по всей длине прямолинейного участка границы. Это было реализовано в работах [16, 17], где проводились разовые измерения относительных энергий ГЗ, а анализ взаимосвязей энергии ГЗ со структурой осуществлялся либо через оценку среднего значения по измеренным значениям энергий, либо при помощи анализа распределений энергий ГЗ, как было предложено в работе [22].

В случае ультрамелкозернистой структуры такой подход невозможен по причинам, связанным с практическим отсутствием прямолинейных участков ГЗ. Это приводит к необходимости проводить измерения по всей протяженности отдельно взятой границы, поскольку результат может отличаться на разных участках одной ГЗ в силу того, что деформационно-модифицированные границы зерен отличаются волнистой структурой [19] за счет высокой плотности дефектов.

Также необходимо пояснить, что при использовании алгоритмического подхода каждая граница будет представлять собой отдельное распределение и, очевидно, вклад каждой границы будет пропорционален ее длине. Это отличается от единичного измерения, когда каждая граница вносит одинаковый вклад. Однако, если взять в рассмотрение, что одинаковый вклад границ может быть только в случае одинакового размера кристаллитов, то такое приближение не может считаться адекватно описывающим реальную структуру, где имеется неоднородность по размерам кристаллитов и, соответственно, по вкладу отдельных границ. В то время как измерение по длине границы, т.е. с учетом ее конкретного вклада, имеет большее сходство со структурой в реальных кристаллах. И допущение, позволяющее не учитывать вклад поворотных моментов, также будет справедливо и для предложенного подхода, поскольку формирование гораздо большей выборки при алгоритмическом подходе в итоге будет приводить к усреднению влияния поворотных моментов, даже если их влияние при измерении отдельно взятой границы будет возрастать из-за ее большей длины (вклада) в структуре. Это позволяет не рассматривать возможное влияние поворотных моментов как существенное.

Авторы [13, 15, 17] в своих работах обсуждали погрешности в оценке относительной энергии ГЗ путем измерения геометрии канавок термического травления. В случае получения данных о поверхности травления с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) — это конечное разрешение иглы АСМ и некая относительность в выборе сечений границ, связанная с «ручным» определением нормали к линии ГЗ на изображении. В отличие от

АСМ, сканирующая туннельная микроскопия является бесконтактным методом, поэтому влияние иглы на форму зернограницной канавки травления не играет роли [22]. Однако ошибки, связанные как с произвольностью в выборе участка границы зерна, используемого для определения энергии [13], так и с относительным определением нормали к линии ГЗ, связанные с человеческим фактором, влияют на конечный результат измерения.

Оценка погрешности измерения, связанная с относительной произвольностью выбора угла нормали к линии ГЗ, представлена на рис. 2. График показывает, как увеличение отклонения от нормали влияет на погрешность результата при значениях энергий 0.1, 0.2, 0.4 и 0.8. При построении профиля канавки случайное отклонение угла сечения от нормали будет приводить к сдвигу измеренных значений двугранного угла в сторону больших значений и, соответственно, меньших энергий. При этом для границ, имеющих большую энергию, отклонение значений будет выше. Таким образом, «ручное» измерение, при котором выбор сечения строго к нормали маловероятен, неизбежно приводит к занижению значений относительных энергий ГЗ. Поэтому автоматизация процесса измерения профиля зернограницной канавки травления не только сводит к минимуму влияние человеческого фактора, но и позволяет повысить объем выборки, что также сказывается на надежности оценок величин относительной энергии ГЗ.

Ранее в работе [8] была представлена методика анализа зеренной структуры по данным о рельефе травления. Предложенные подходы на основе математического анализа поверхности травления

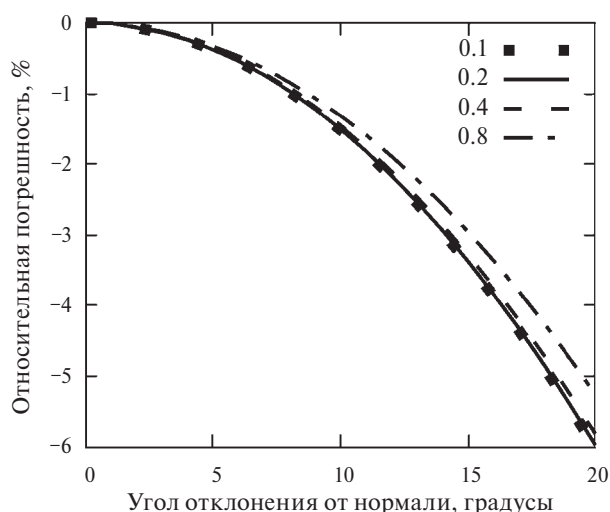


Рис. 2. Зависимости относительной погрешности измерения энергии границ, полученных при обработке профилей в случае отклонения угла сечения от нормали к линии ГЗ. 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 — относительные энергии границ зерен.

позволяют определять на снимке области канавок травления, связанных с границами зерен. Полученные данные о координатах канавок травления позволяют, используя исходный снимок, произвести измерения относительной энергии в каждой точке поверхности, определенной как канавка травления.

Для корректного определения двугранного угла необходимо учесть условия наличия минимума на кривой (корня канавки), как и при «ручном» измерении профиля [16–18, 22]. Кроме того, необходимо точно определить нормаль к линии ГЗ. Если принять во внимание, что при вычислении значения двугранного угла условием наилучшего совпадения профиля сечения с прямыми, образующими угол, является совершенство подгонки, то определение коэффициента детерминации r^2 (чем ближе к единице, тем более совершенна аппроксимация) можно использовать как критерий адекватности описания профиля в виде двух прямых.

При этом для определения нормали можно воспользоваться условием максимального значения энергии при угле 90° по отношению к линии ГЗ. Это значит, что при вращении линии сечения легко можно определить такой угол, при котором значение относительной энергии будет максимальным.

Выполнение описанных выше условий позволяет из всего массива координат, отвечающих ГЗ, выбрать только те, которые удовлетворяют данным условиям. Более того, программная реализация полностью исключает влияние человеческого фактора. Пример работы описанного алгоритма показан на рис. 3.

Необходимо отметить, что коэффициент детерминации r^2 зависит от числа экспериментальных

точек, поэтому в предложенной методике количество экспериментальных точек на каждую линию двугранного угла корня канавки было одинаковым для всех измерений и составляло по 6 точек, т.е. 11 точек на весь профиль. Размер отрезка профиля, используемого для измерения двугранного угла при шаге изображения около 6 нм, составлял приблизительно 60 нм. Очевидно, что часть границ, сформированных кристаллитами, размер которых на изображении меньше определенного значения, а также имеющих излишний аппаратный «шум», будет исключена из рассмотрения по причине низкого значения r^2 . При этом предложенный подход позволяет корректировать количество точек на профиле и значение порога как в большую, так и в меньшую сторону в зависимости от параметров изображения и задач анализа.

Для демонстрационной обработки было выбрано значение 0.9, что позволило на полном изображении получить 2325 значений, удовлетворяющих порогу качества подгонки.

На представленных фрагментах изображения структуры и карты относительных энергий границ становится возможным проведение анализа структуры с учетом энергии границ. Видно, что часть границ представлена фрагментарно, а границы, отвечающие зернам с наименьшим диаметром, либо не вошли в рассмотрение, либо представлены единичными измерениями. При этом наиболее полно описаны ГЗ, имеющие большие энергии. Это можно объяснить тем, что съемки поверхности проходят на пределе разрешающей способности микроскопа, и границы, имеющие меньшую энергию, определяются с большей погрешностью. В то

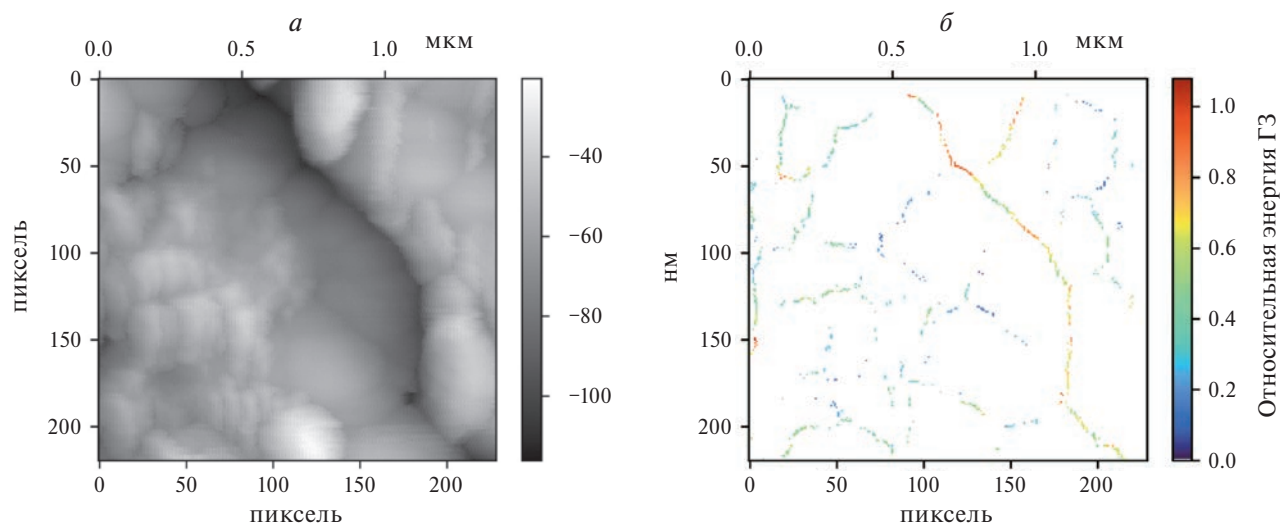


Рис. 3. Фрагмент СТМ-снимка поверхности травления УМЗ никеля, полученного СВД на 5 оборотов (а) и карта относительных зернограницных энергий, полученных с применением алгоритмической обработки с условием $r^2 > 0.9$ (б)

время как границы, имеющие большую энергию, формируют лучше выраженный рельеф за счет их большей скорости вытравливания.

Учитывая возможность совмещения карты относительных энергий ГЗ с исходным изображением, можно проводить анализ с привязкой к конкретным границам, наблюдаемым на исходном изображении поверхности. Это позволяет проводить оценку с привязкой к структуре даже с учетом некоторой фрагментации данных об энергиях. Кроме того, как и в ранее используемых методах оценки, можно использовать данные об энергиях в виде распределения, как представлено на рис. 4. Для сравнения на том же материале был проведен анализ энергий границ зерен «ручным» методом, при котором было получено 59 значений с учетом указанных выше условий. Принимая во внимание особенности алгоритмического подхода, общее распределение измеренных энергий ГЗ будет представлять собой совокупность отдельных распределений с различным объемом выборки, в то время как при «ручном» подходе выборка для отдельно взятой границы будет состоять только лишь из од-

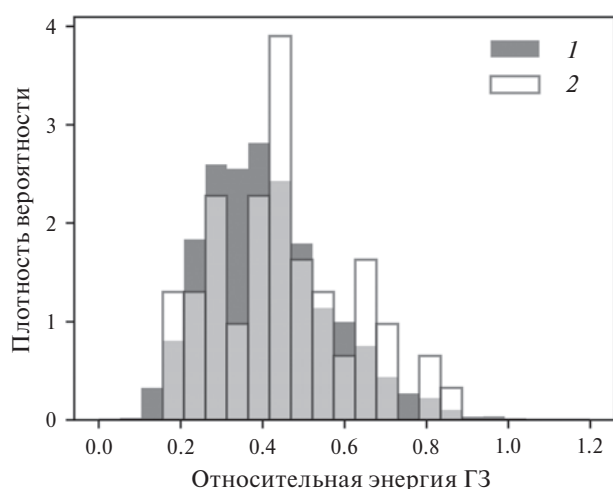


Рис. 4. Гистограммы распределений относительных энергий ГЗ, полученных с помощью алгоритмического подхода (1), в сравнении с результатами, полученными с помощью ручного метода (2).

ного измерения. Поэтому, в сравнении с данными, полученными с использованием алгоритмической обработки, данные «ручной» обработки выглядят несколько фрагментарно, что также может являться следствием влияния фактора «избирательности» при «ручной» обработке изображений.

В случае сравнения средних энергий, полученное значение средней относительной энергии ГЗ

для СВД никеля при алгоритмической обработке составило 0.41, в то время как расчетное значение, полученное при обработке «вручную», составило 0.45. Полученные данные имеют хорошее согласие, а небольшое превышение среднего значения при «ручной» обработке можно объяснить «избирательностью» метода, когда часть границ с низкой энергией может быть не учтена «ручной» обработкой по причине меньшей глубины канавки травления.

Принимая во внимание, что для оценки энергий ГЗ по изображению размером 2.6×2.6 мкм при алгоритмическом анализе было рассчитано несколько тысяч значений, а при «ручной» обработке на этом же участке структуры удалось проанализировать менее ста, результаты наглядно демонстрируют не только преимущества алгоритмического подхода в возможностях анализа и наглядности представления результатов, но и значительное повышение объема (репрезентативности) выборки.

В то же время, как было упомянуто ранее, часть границ, в основном принадлежащих кристаллитам с размером меньше среднего, не вошло в выборку. Это хорошо видно на демонстрационном фрагменте (рис. 3). Поэтому, несмотря на значительно больший размер выборки, как и в случае «ручной» обработки, расчетное среднее значение относительной энергии при алгоритмическом подходе также может приводить к смещенной оценке, не учитывающей в полной мере границы мелких кристаллитов и границы, отсеянные из-за установленного порога критерия оценки качества подгонки. Однако построение карты позволяет учесть полученные фрагментарные значения и принять их в рассмотрение.

Более того, на демонстрационном фрагменте карты относительных энергий видно, что энергии по элементам зернограницной структуры распределены не хаотично, а имеется прямая зависимость от размеров кристаллитов и их относительного расположения в структуре. Видно, что часть кристаллитов формирует агломерацию, имеющую общую внешнюю границу с энергией выше среднего значения, в то время как внутри агломерации энергия границ имеет значения ниже среднего. При этом анализ подобных особенностей неоднородности является важным для понимания формирования и эволюции структуры не только для УМЗ материалов, сформированных ИПД, где формируется сложная иерархическая структура, но и для других случаев, где имеются неоднородности зеренной структуры.

Таким образом, построение карт зернограницных энергий не только имеет очевидные преимущества в представлении результатов, но и позволяет получать дополнительную информацию, необходимую для анализа наблюдаемых неоднородностей зеренной структуры с учетом энергии межкристаллитных границ. Это важно для

последующего целенаправленного формирования в структуре «необходимых» границ зерен с целью получения определенных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные вопросы, связанные с точностью измерения относительных энергий ГЗ при использовании метода анализа зернограницной канавки травления, указывают на существенный вклад в ошибку измерения человеческого фактора. Поэтому использование алгоритмического подхода видится наиболее верным шагом в развитии методики оценки энергий ГЗ. Предложенный подход, основанный на математической обработке для получения сетки границ, последующем алгоритмическом определении угла сечения (нормали) относительно линии границы и дальнейшей оценке значения относительной энергии ГЗ по двугранному углу, позволил практически исключить влияние человеческого фактора на результат измерения. При этом учет точности оценки энергии ГЗ на основе расчета коэффициента детерминации r^2 предоставляет возможность брать в рассмотрение только те участки границ, которые были измерены с достаточной точностью. Это позволяет минимизировать влияние фактора, связанного с несовершенством данных о рельефе (шумов изображения).

Сопоставление информации об энергии ГЗ и исходного изображения рельефа предоставляет возможность дополнительно проводить оценку энергий ГЗ в привязке к границам непосредственно на изображении, в том числе анализировать возможные изменения энергии на протяженности отдельно взятой ГЗ. Это позволяет учитывать в анализе особенности неоднородности как зеренной структуры, так и отдельных границ.

Сравнение результатов алгоритмической оценки среднего значения энергии для УМЗ никеля показало хорошее согласие с данными, полученными «ручной» обработкой. При этом, количество рассчитанных значений энергий демонстрирует значительное повышение репрезентативности выборки при алгоритмическом анализе.

Таким образом, показано, что предложенный метод анализа УМЗ структуры позволяет получать дополнительную информацию, которую не дает «ручной» способ обработки изображений, и представляет собой средство более глубокого анализа рельефа травления.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки России «Функция», № 122021000035-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // *Progr. Mater. Sci.* 2000. V. 45. No. 2. P. 103.
2. Langdon T.G. // *Acta Mater.* 2013. V. 61. No. 19. P. 7035.
3. Estrin Y., Vinogradov A. // *Acta Mater.* 2013. V. 61. No. 3. P. 782.
4. Sauvage X., Wilde G., Divinski S.V. et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 540. P. 1.
5. Amouyal Y., Rabkin E., Mishin Yu. // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 3795.
6. Watanabe T. // *Res. Mech.* 1984. V. 11. No. 1. P. 47.
7. Emeis F., Peterlechner M., Divinski S.V., Wilde G. // *Acta Mater.* 2018. V. 150. P. 262.
8. Чукунова Н.С., Столбовский А.В., Мурзинова С.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 11. С. 1600; Chikunova N.S., Stolbovsky A.V., Murzinova S.A. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 11. P. 1631.
9. Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Старенченко В.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 9. С. 1229; Solov'eva Yu.V., Starenchenko S.V., Starenchenko V.A. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 9. P. 941.
10. Кодиров И.С., Рааб Г.И., Аleshин Г.Н. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 5. С. 619; Kodirov I.S., Raab G.I., Aleshin G.N. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 5. P. 508.
11. Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z. // *Acta Metall. Mater.* 1993. V. 41. No. 4. P. 1033.
12. Wilde G., Divinski S. // *Mater. Trans.* 2019. V. 60. No. 7. P. 1302.
13. Saylor D., Rohrer G. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. No. 6. P. 1529.
14. Rohrer G.S. // *Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 5881.
15. Haremski P., Eppe L., Wieler M. et al. // *Acta Mater.* 2021. V. 214. P. 116936.
16. Amouyal Y., Rabkin E. // *Acta Mater.* 2007. V. 55. No. 20. P. 6681.
17. Zimmerman J., Sharma A., Divinski S.V., Rabkin E. // *Scripta Mater.* 2020. V. 182. P. 90.
18. Кузнецов П.В., Рахматулина Т.В., Беляева И.В., Корзников А.В. // *ФММ.* 2017. Т. 118. No. 3. С. 255; Kuznetsov P.V., Rakhmatulina T.V., Belyaeva I.V., Korznikov A.V. // *Phys. Met. Metallogr.* 2017. V. 118. No. 3. P. 241.
19. Divinski S.V., Reglitz G., Rosner H. et al. // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 1974.
20. Mullins W.W. // *J. Appl. Phys.* 1957. V. 28. P. 333.
21. Herring W.C. *The physics of powder metallurgy*. NY.: McGraw-Hill, 1951. P. 143.
22. Кузнецов П.В., Столбовский А.В., Беляева И.В. // *Физич. мезомех.* 2023. Т. 26. № 2. С. 57; Kuznetsov P.V., Stolbovsky A.V., Belyaeva I.V. // *Phys. Mesomech.* 2023. V. 26. No. 4. P. 415.

Method of establishing the relationship between grain structure and relative energies of grain boundaries

N. S. Chikunova^{1, *}, A. V. Stolbovsky¹, I. V. Blinov¹

¹*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620137, Russia*

**e-mail:chikunova@imp.uran.ru*

An algorithmic approach for determining the relationship between the energy of grain boundaries and their location in the structure has been developed and proposed. A comparative analysis of the results of relative grain boundary energies measurements by the method of etch groove shape analysis for manual measurement and the developed algorithmic approach was carried out on the example of ultrafine-grained nickel obtained by severe plastic deformation.

Keywords: ultrafine grain structure, severe plastic deformation, scanning tunneling microscopy, relative grain boundary energy

УДК 536.71

АЛГОРИТМ ОТЫСКАНИЯ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ НА ОСНОВЕ МЕТОДА РОЯ ЧАСТИЦ

© 2024 г. К. А. Боярских^{1, 2, *}, К. В. Хищенко^{1, 2, 3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук», Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Долгопрудный, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», Челябинск, Россия

*E-mail: boyarskikh.ka@phystech.edu

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Изучена алгоритмизация отыскания параметров уравнений состояния. В основу предложенного алгоритма положен оптимизационный метод роя частиц (particle swarm optimization), который применен к трем простым моделям на основе уравнения Ван-дер-Ваальса (в форме зависимости давления от удельного объема и температуры) и двух его модификаций.

Ключевые слова: термодинамика, уравнение состояния, жидкая фаза, вольфрам, уравнение Ван-дер-Ваальса, оптимизация роя частиц

DOI: 10.31857/S0367676524090146, EDN: ODDTFV

ВВЕДЕНИЕ

Исследование посвящено разработке алгоритма для поиска параметров (констант) уравнений состояния вещества. Константы рассматриваемых моделей определяются с помощью численной процедуры на основе метода роя частиц [1, 2]. Это стохастический алгоритм, в котором группа частиц перемещается в пространстве решений и осуществляет поиск оптимума. Весь рой после смещения обменивается данными о наилучшем положении, в котором каждому отдельному элементу (частице) удалось побывать к настоящему моменту (итерации). Следующий шаг каждой частицы делается с учетом полученной информации. Поиск оптимального положения заканчивается тогда, когда весь рой смещается к некоторой наилучшей позиции с требуемой точностью. Скорость сходимости зависит от значений параметров и используемой модификации метода [3, 4]. В этой работе параметры численного алгоритма подобраны для поиска констант уравнения состояния вольфрама в жидкой фазе при высоких давлениях и температурах.

Описание термодинамических свойств исследуемого металла осуществляется в рамках модели

на основе уравнения Ван-дер-Ваальса [5, 6], уравнения Ликальтера [7], которое получено при рассмотрении модельной задачи заряженных твердых сфер, и уравнения Каплуна–Мешалкина [8], модифицированного Куперштохом [9]. Эти модели содержат малое количество свободных констант (не более четырех), что обеспечивает максимальную простоту разрабатываемых на их основе уравнений состояния.

Ранее теоретическое описание термодинамических свойств вольфрама при высоких давлениях и температурах проводилось в рамках более сложных моделей [10–18], а также в рамках метода квантовой молекулярной динамики [19]. Помимо этого, жидкий вольфрам исследовался экспериментально, в частности, методом импульсного нагрева [20, 21]. Получены данные по изобарическому расширению жидкой фазы металла при давлениях 0.1 МПа [22], 0.1 [23], 0.2 [24] и 0.3 ГПа [25]. Состояния жидкой фазы вольфрама при более высоких давлениях исследованы в ударно-волновых экспериментах [26–31]. С помощью данных по ударному сжатию [26–30] и изоэнтропическому расширению [31] ударно-сжатых исходно пористых образцов строится

калорическое уравнение состояния и определяется область применимости рассматриваемых моделей.

В последующих разделах представлено описание моделей уравнений состояния и метода роя частиц, приведены найденные значения констант метода и моделей, проиллюстрировано качество описания имеющихся экспериментальных данных в рамках полученных уравнений состояния при высоких давлениях и температурах.

МОДЕЛИ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

Как уже было отмечено выше, в работе рассмотрены три модели, первая из которых (М1) определяется уравнением Ван-дер-Ваальса [5, 6], задающим следующую зависимость давления (P) от удельного объема (V) и температуры (T):

$$P(V, T) = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (1)$$

где R — удельная газовая постоянная (отношение универсальной газовой постоянной к молярной массе рассматриваемого вещества); a и b — константы.

Второй используемый подход (М2) к описанию термодинамических свойств вещества предложен в работе [7] как результат рассмотрения модельной задачи заряженных твердых сфер. Ликальтер [7] учел сильное кулоновское взаимодействие с помощью энергии Маделунга, в результате чего получил термическое уравнение состояния

$$P(V, T) = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^{4/3}}. \quad (2)$$

Третья модельная зависимость (М3) давления от удельного объема и температуры предложена в [8] и впоследствии модифицирована в [9]. Она может быть представлена в виде

$$P(V, T) = \frac{RT}{V - b} \left(1 + \frac{c - b}{V} \right) - \frac{a}{V^2}, \quad (3)$$

где c — третий параметр модели. Было показано [8], что выражение, определяющее фактор сжимаемости, должно содержать слагаемое, описывающее поведение вещества при предельно высоких температурах и зависящее только от удельного объема. Также установлена [8] структура трехпараметрического термического уравнения состояния (3) для сверхкритического флюида, жидкости и газа, позволяющего более точно количественно описать свойства ряда веществ, чем некоторые другие известные простые модели.

Для построения термодинамически полного уравнения состояния на основе выражения $P = P(V, T)$ необходимо сформулировать вид зависимости удельной внутренней энергии (E) от удельного объема и температуры. Для уравнений (1), (2) или (3) такая функциональная связь предлагается в едином виде

$$E(V, T) = \chi RT + f(V), \quad (4)$$

где χ — безразмерный параметр; $f(V) = \int [T(\partial P / \partial T)_V - P] dV$. Нетрудно заметить, что тогда удельная теплоемкость при постоянном объеме является константой: $c_V = (\partial E / \partial T)_V = \chi R$.

Параметры термического уравнения состояния в каждой модели определялись из условия оптимального описания данных по изобарическому расширению жидкой фазы [22] с помощью метода роя частиц. Предпочтение эксперименту [22], проведенному при атмосферном давлении в воде, было отдано в связи с результатами расчетов [13] и выводами, сделанными о данных по изобарным измерениям [22–25] в [17], где сформулировано предположение о возможном отклонении от условий равновесия в опытах [23–25], проведенных при повышенном давлении в газовой среде (аргон). Значение параметра χ , входящего только в выражение для внутренней энергии (4), находилось из условия наилучшего описания данных по ударной сжимаемости исходно пористых образцов вольфрама [27–30]. Область применимости полученных уравнений состояния определялось на основе информации, полученной в экспериментах с волнами ударного сжатия [27–30] и изоэнтروпического расширения [31].

МЕТОД РОЯ ЧАСТИЦ

В последнее время предлагаются различные способы обработки и анализа экспериментальной информации [32, 33]. В настоящей работе предлагается способ оптимизации описания данных по изобарическому расширению жидкого металла с помощью метода роя частиц, представляющего собой стохастический алгоритм, в основе которого лежит использование набора элементов (частиц). Каждая частица является вектором в некотором многомерном пространстве решений, координаты которого в начальный момент задаются случайным образом. Крайне желательно, однако, чтобы частицы исходно были равномерно распределены по исследуемой области пространства [1]. Это можно обеспечить, например, путем задания достаточно большого количества элементов роя. Есть и другие способы, связанные с некоторой упорядоченностью задания начального положения [34]. В настоящей работе исходные координаты каждой частицы определяются полностью случайным образом.

После задания начального положения каждой частицы необходимо осуществить расчет значения минимизируемого функционала, который в рассматриваемом случае показывает отклонение изобары, рассчитанной по уравнению состояния, от экспериментальных данных [22] и вычисляется согласно формуле

$$\delta_p = \frac{1}{\sqrt{N}} \times \sqrt{\sum_{n=1}^N \left[\left(\frac{\rho_{k-1}}{\rho_n} \right) \frac{T_k - T_n}{T_k - T_{k-1}} + \left(\frac{\rho_k}{\rho_n} \right) \frac{T_n - T_{k-1}}{T_k - T_{k-1}} - 1 \right]^2}. \quad (5)$$

Здесь ρ — плотность, $\rho = V^{-1}$; индекс n соответствует значениям температуры и плотности на изобаре в экспериментальных точках; N — количество экспериментальных точек; индексы k и $k-1$ (такие, что $T_{k-1} \leq T_n \leq T_k$) относятся к результатам расчетов по уравнению состояния с набором параметров, соответствующим координате рассматриваемой частицы роя. Количество N_k температурных интервалов ($T_{k-1}; T_k$) выбирается таким, чтобы результат расчета (5) практически не зависел от N_k .

Далее происходит смещение частиц роя, которое реализуется путем задания скорости каждого элемента на следующем временном шаге (на следующей итерации):

$$v_i^{t+1} = wv_i^t + c_1 r_1 (p_i^t - x_i^t) + c_2 r_2 (g^t - x_i^t). \quad (6)$$

Здесь нижний индекс определяет номер частицы, а верхний — номер итерации. Переменные x и v с верхними и нижними индексами указывают положение и скорость частицы с номером i в момент, соответствующий верхнему индексу (под моментом времени подразумевается номер итерации); p_i^t — наилучшее положение (в котором функционал принимает наименьшее значение), достигнутое к итерации t частицей с номером i ; g^t — глобальное наилучшее положение среди всех элементов роя за все прошедшие итерации до t ; w , c_1 и c_2 — параметры метода роя частиц; r_1 и r_2 — случайные числа из промежутка (0; 1) для каждой координаты векторов $(p_i - x_i)$ и $(g - x_i)$, причем r_1 и r_2 различны для каждой координаты каждой частицы на каждой итерации. В этой работе полагается $v_i^0 = 0$.

После задания скорости по формуле (6) осуществляется смещение роя:

$$x_i^{t+1} = x_i^t + v_i^{t+1}. \quad (7)$$

Затем проверяется условие выхода из итерационной процедуры, которое сводится либо к сходимости метода, либо к достижению максимального числа итераций. Сходимость метода определяется по текущему положению всех частиц: если они локализируются в достаточно малой области (здесь малой областью считается окрестность глобального минимума с отклонением от его положения не более чем на тысячную долю процента), то делается вывод, что оптимум достигнут. Принцип работы алгоритма проиллюстрирован на рис. 1.

Для качественной работы метода необходимо удачно задать параметры w , c_1 и c_2 . Коэффициенты выполняют следующие функции: w (инерционный вес) позволяет сгладить изменение скорости на следующем временном шаге, он может зависеть

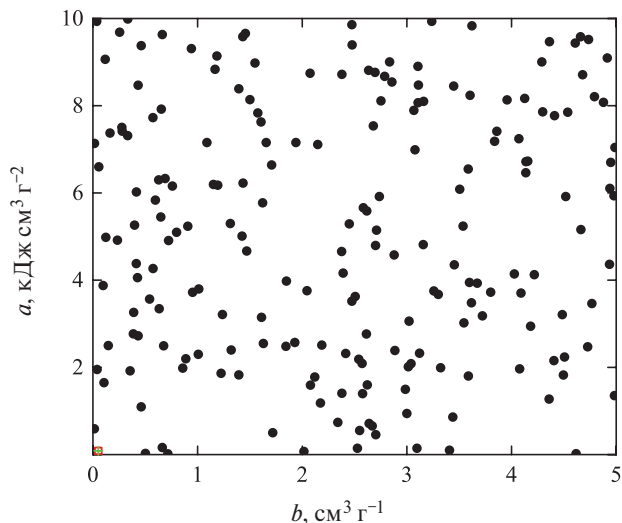


Рис. 1. Иллюстрация работы алгоритма на основе метода роя частиц. По осям отложены параметры уравнения М1. Черные кружочки показывают положение частиц при $t = 0$, красный квадратик — при $t = 728$ (частицы сошлись в одну точку с требуемой точностью). Зеленый крестик определяет положение глобального минимума функционала при $t = 728$. Проиллюстрирован тот факт, что за время работы алгоритма оптимум достигнут.

от времени или быть постоянным; c_1 обеспечивает смещение частицы к собственному наилучшему положению; c_2 перемещает элемент роя к глобальному лучшему положению. Для каждой задачи константы c_1 и c_2 уникальны. В данном случае инерционный вес считается постоянным в течение всего времени работы алгоритма, но задается случайным образом в диапазоне $0.5 < w < 1$. Остальным константам присваиваются значения $c_1 = 1.5$, $c_2 = 2.6$.

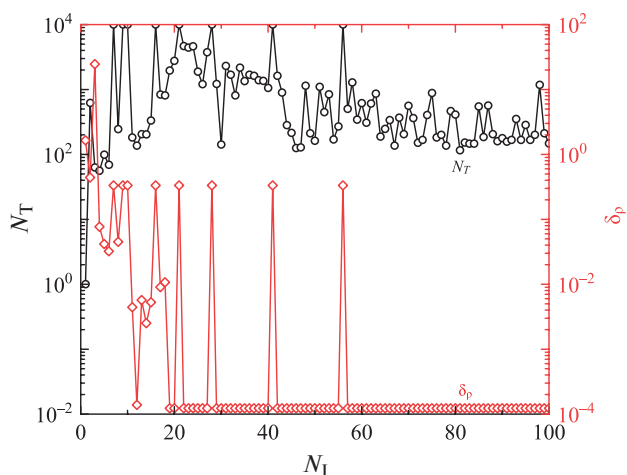


Рис. 2. Число итераций N_T (за время работы алгоритма) и достигаемое наименьшее отклонения от экспериментальных данных δ_p (5) в зависимости от числа частиц N_I . По оси абсцисс отложено число частиц N_I .

Помимо указанных параметров метода, важную роль играет количество частиц в рое (N_i). На рис. 2 показано количество итераций, за которое достигается оптимум, и отклонение от экспериментальных данных для фиксированного числа векторов, участвующих в расчетах. На этом рисунке видно, что, начиная с определенного числа частиц, оптимум может быть достигнут. В настоящей работе для моделей М1 и М2 было задействовано 200 частиц, а для модели М3 – 1600.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Параметры уравнений состояния М1, М2 и М3, найденные по представленному алгоритму, приведены в табл. 1. Можно заметить, что значение коэффициента b , имеющего физический смысл исключенного объема, принимает близкие значения для всех рассмотренных моделей.

Как уже было отмечено во введении, границы области применимости полученных уравнений состояния устанавливаются путем сравнения результатов расчетов по ним с данными ударно-волновых экспериментов. На рис. 3 расчетные ударные адиабаты и изоэнтропы разгрузки ударно-сжатых

Таблица 1. Параметры уравнений состояния для жидкой фазы вольфрама по моделям М1, М2 и М3

Модель	a , Дж·см ³ ·г ^{-ξ}	ξ	b , см ³ ·г ⁻¹	c , см ³ ·г ⁻¹	χ
М1	84.19876	2	0.05138	—	3.465134
М2	481.2655	4/3	0.05017	—	3.377452
М3	40.42995	2	0.05322	0.01569	3.427462

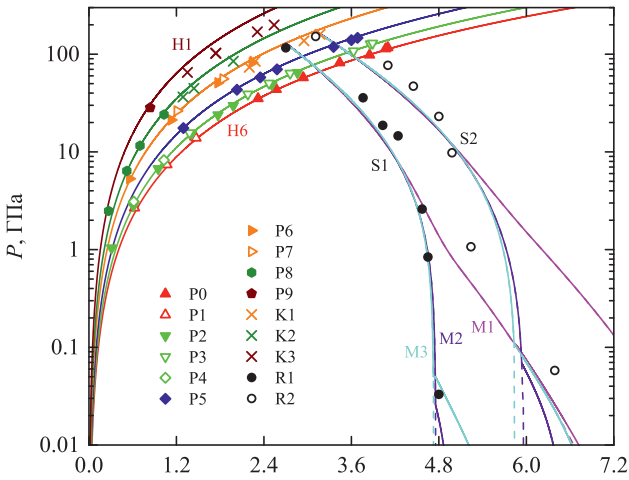


Рис. 3. Ударные адиабаты (Н1–Н6) и изоэнтропы разгрузки (S1 и S2) для образцов вольфрама с исходной плотностью $\rho_{00} = 4.60$ (Н1), 5.50, 6.64, 8.87 (S1, S2), 10.59 и 13.36 г·см⁻³ (Н6); маркеры – экспериментальные данные (P0, P3, P5, P6, P9, K3 – [29]; P1, P5 – [30]; P2, P8, K2 – [28]; P7, K1 – [27]; R1, R2 – [31]), из которых часть (K1, K2, K3) выходят за пределы области $V > b$. Изоэнтропы S1 и S2 соответствуют массовой скорости на ударной адиабате $U = 2.7$ и 3.11 км·с⁻¹; лиловые, фиолетовые и голубые линии – результаты расчетов изоэнтроп по моделям М1, М2 и М3 соответственно с учетом образования двухфазной смеси жидкость–пар (сплошные линии) и метастабильных однофазных состояний (штриховые линии).

исходно пористых образцов исследуемого металла показаны в сопоставлении с данными работ [27–31]. Продемонстрировано хорошее согласие результатов расчетов, проведенных по моделям М2 и М3, в более широком диапазоне давлений, чем по модели М1, с данными по разгрузке [31].

На основании сравнения расчетных давлений и массовых скоростей на ударных адиабатах и изоэнтропах по рассматриваемым уравнениям состояния с экспериментальной информацией можно заметить, что модель М1 применима при давлениях от 100 до 5 ГПа, а М2 и М3 – до 0.03 ГПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложен подход, позволяющий отыскивать параметры моделей уравнений состояния с помощью численного алгоритма, в основе которого лежит метод роя частиц. Сравнение результатов расчетов, проведенных по полученным в работе уравнениям состояния, демонстрирует эффективность разработанного алгоритма. Это, в свою очередь, говорит о том, что также можно алгоритмизировать отыскание параметров более сложных моделей, что, безусловно, является важной перспективой. Новое применение метода роя частиц, предложенное в настоящем сообщении, представляется весьма значимым и многообещающим.

Полученные уравнения состояния хорошо описывают экспериментальные данные в своих областях применимости. Простота рассмотренных моделей открывает возможности для их использования при моделировании физических процессов при высоких давлениях и температурах (с перспективой уменьшения времени, затрачиваемого на расчет). Это является важным преимуществом построенных уравнений состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kennedy J., Eberhart R. // Proc. IEEE Int. Conf. Neural Networks. V. 4. (Perth, 1995). P. 1942.
- Eberhart R., Kennedy J. // Proc. VI Int. Symp. «Micro Machine and Human Science» (Nagoya, 1995). P. 39.
- Cleghorn C.W., Engelbrecht A. // Proc. IEEE Congr. Evolutionary Computation (Vancouver, 2016). P. 447.
- Banks A., Vincent J., Anyakoha C. // Nature Comput. 2007. V. 4. No. 6. P. 467.
- Van der Waals J.D. On the continuity of the gaseous and liquid states. Leiden, 1873.
- Van der Waals J.D. Nobel lectures. Physics 1901–1921. Amsterdam: Elsevier, 1967. P. 254.
- Ликальтер А.А. // УФН. 2000. Т. 170. № 8. С. 831; Likal'ter A.A. // Phys. Usp. 2000. V. 43. No. 8. P. 777.
- Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // ТВТ. 2003. Т. 41. № 3. С. 373; Kaplun A.B., Meshalkin A.B. // High Temp. 2003. V. 41. No. 3. P. 319.
- Kupershtokh A.L., Medvedev D.A., Karpov D.I. // Comp. Math. Appl. 2009. V. 58. P. 965.
- Кормер С.Б., Урлин В.Д., Попова Л.Т. // ФТТ. 1961. Т. 3. № 7. С. 2131; Kormer S.B., Urlin V.D., Popova L.T. // Sov. Phys. Solid State. 1961. V. 3. No. 7. P. 1547.
- Альтишлер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А. // ПМТФ. 1987. № 1. С. 134; Al'tshuler L.V., Brusnikin S.E., Kuz'menkov E.A. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 1987. V. 28. No. 1. P. 129.
- Альтишлер Л.В., Брусникин С.Е. // ТВТ. 1989. Т. 27. № 1. С. 42; Al'tshuler L.V., Brusnikin S.E. // High Temp. 1989. V. 27. No. 1. P. 39.
- Levashov P.R., Fortov V.E., Khishchenko K.V., Lomonosov I.V. // AIP Conf. Proc. 2000. V. 505. P. 89.
- Ткаченко С.И., Хищенко К.В., Воробьев В.С. и др. // ТВТ. 2001. Т. 39. № 5. С. 728; Tkachenko S.I., Khishchenko K.V., Vorob'ev V.S. et al. // High Temp. 2001. V. 39. No. 5. P. 674.
- Levashov P.R., Fortov V.E., Khishchenko K.V., Lomonosov I.V. // AIP Conf. Proc. 2002. V. 620. P. 71.
- Lomonosov I.V., Fortov V.E., Khishchenko K.V., Levashov P.R. // AIP Conf. Proc. 2002. V. 620. P. 111.
- Fortov V.E., Lomonosov I.V. // Open Plasma Phys. J. 2010. V. 3. P. 122.
- Khishchenko K.V. // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 653. Art. No. 012081.
- Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. No. 2. Art. No. 024205.
- Савватимский А.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 4. С. 414; Savvatimskiy A.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 4. P. 359.
- Онуфриев С.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 4. С. 430; Onufriev S.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 4. P. 372.
- Коваль С.В., Кускова Н.И., Ткаченко С.И. // ТВТ. 1997. Т. 35. № 6. С. 876; Koval S.V., Kuskova N.I., Tkachenko S.I. // High Temp. 1997. V. 35. No. 6. P. 863.
- Seydel U., Kitzel W. // J. Physics. F. 1979. V. 9. No. 9. P. L153.
- Berthault A., Arles L., Matricon J. // Int. J. Thermophys. 1986. V. 7. No. 1. P. 167.
- Hixson R.S., Winkler M.A. // Int. J. Thermophys. 1990. V. 11. No. 4. P. 709.
- Крупников К.К., Бражник М.И., Крупникова В.П. // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. № 3. С. 675; Krupnikov K.K., Brazhnik M.I., Krupnikova V.P. // Sov. Phys. JETP. 1962. V. 15. No. 3. P. 470.
- Алексеев Ю.Л., Ратников В.И., Рыбаков А.П. // ПМТФ. 1971. Т. 12. № 2. С. 101; Alekseev Yu.L., Ratnikov V.P., Rybakov A.P. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 1971. V. 12. No. 2. P. 257.
- Баканова А.А., Дудолодов И.П., Сутулов Ю.Н. // ПМТФ. 1974. № 2. С. 117; Bakanova A.A., Dudoladov I.P., Sutulov Y.N. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 1974. V. 15. No. 2. P. 241.
- Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Сутулов Ю.Н. и др. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. № 3. С. 1024; Trunin R.F., Simakov G.V., Sutulov Yu.N. et al. // JETP. 1989. V. 69. No. 3. P. 580.
- Трунин Р.Ф., Гударенко Л.Ф., Жерноклетов М.В., Симаков Г.В. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006.
- Гударенко Л.Ф., Гущина О.Н., Жерноклетов М.В. и др. // ТВТ. 2000. Т. 38. № 3. С. 437; Gudarenko L.F., Gushchina O.N., Zhernokletov M.V. et al. // High Temp. 2000. V. 38. No. 3. P. 413.
- Топор О.И., Белов А.А., Бородачев Л.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 11. С. 1586; Topor O.I., Belov A.A., Borodachev L.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 11. P. 1320.
- Сухарева О.М., Чушнякова М.В., Гончар И.И., Климошкина А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 5. С. 662; Sukhareva O.M., Chushnyakova M.V., Gontchar I.I., Klimochkina A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 5. P. 508.
- Cazzaniga P., Nobile M.S., Besozzi D. // Proc. IEEE Conf. Computational Intelligence in Bioinformatics and Computational Biology (Niagara Falls, 2015). P. 1.

Algorithm for finding parameters of equations of state based on the particle swarm optimization

K. A. Boyarskikh^{1, 2, *}, K. V. Khishchenko^{1, 2, 3}

¹*Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412, Russia*

²*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701, Russia*

³*South Ural State University, Chelyabinsk, 454080, Russia*

**e-mail: boyarskikh.ka@phystech.edu*

The algorithm for finding the parameters of the equations of state is described. The proposed algorithm is based on the particle swarm optimization, which is applied to three simple models based on the van der Waals equation (in the form of pressure function upon specific volume and temperature) and two of its modifications.

Keywords: thermodynamics, equation of state, liquid phase, tungsten, van der Waals equation, particle swarm optimization

УДК 538.945

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ НА ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В МОДЕЛИ «ПОЛУЖЕСТКИХ» БОЗОНОВ НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

© 2024 г. В. А. Улитко¹*, В. В. Конев¹, А. А. Чиков¹, Ю. Д. Панов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: vasilii.ulitko@urfu.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Рассмотрена модель заряженных «полужестких» бозонов на квадратной решетке с возможным числом заполнения на узле $n_i = 0, 1, 2$. С помощью квантового метода Монте–Карло получены температурные фазовые диаграммы модели и исследовано влияние локальных корреляций заряда. Показано, что локальные корреляции заряда приводят к возрастанию роли квантовых флуктуаций при формировании фазовых состояний.

Ключевые слова: модель жестких бозонов, псевдоспиновый формализм, квантовый Монте–Карло, фазовое разделение

DOI: 10.31857/S0367676524090154, EDN: OCZNHX

ВВЕДЕНИЕ

Низкоразмерные модели решеточных бозонов с конкурирующими взаимодействиями демонстрируют богатый набор квантовых фазовых состояний и активно изучаются последние несколько десятилетий [1–8]. Интерес к таким системам связан с экспериментальным обнаружением конкуренции зарядового упорядочения и сверхпроводимости в высокотемпературных сверхпроводниках [9] и таких бозонных фаз, как фаза Моттовского изолятора и сверхтекучая фаза для сверххолодных атомов в оптических решетках [10–13]. Следует отметить, что в работе [14] смогли наблюдать долгоживущее связанное состояние двух бозонов в оптической решетке, что делает актуальным рассмотрение моделей с парным переносом бозонов, так как они перестали быть объектом чисто теоретических построений. Кроме того, интерес к моделям решеточных бозонов в настоящее время наблюдается в области квантовых вычислений. Модель «жестких» (hard-core) бозонов применяется для описания систем сверхпроводящих кубитов с двумя состояниями [15–16].

В настоящей работе мы рассматриваем модель «полужестких» заряженных бозонов на квадратной решетке [19]. По сравнению с различными вариантами модели Бозе–Хаббарда [8, 12], отправной точкой для теоретического анализа здесь является

редукция гильбертова пространства на узле до трех низших по энергии состояний с числами заполнения $n_i = 0, 1, 2$. В этом случае все операторы на узле могут быть выражены через операторы псевдоспина $S = 1$ [20–23], в частности в работе [24] обсуждается полнота псевдоспиновой $S = 1$ алгебры для этой модели. Эта идея восходит к классической работе по жестким (hard core) бозонам [25], в которой было построено отображение бозонных операторов на операторы псевдоспина $S = 1/2$, и получила многочисленные обобщения [21]. Для нашей модели гамильтониан может быть записан с использованием оператора псевдоспина $S = 1$ в следующем виде [19]:

$$\hat{H} = \sum_i \Delta \hat{S}_{iz}^2 + \sum_{\langle ij \rangle} V \hat{S}_{iz} \hat{S}_{jz} - \sum_{\langle ij \rangle} t \left(\hat{S}_{i+}^2 \hat{S}_{j-}^2 + \hat{S}_{i-}^2 \hat{S}_{j+}^2 \right), \quad (1)$$

где z -компонента оператора псевдоспина $\hat{S}_{iz}$ связана с числом бозонов на узле соотношением $\hat{n}_i = \hat{S}_{iz} + 1$. При этом его собственные числа $S_{iz} = \pm 1, 0$ соответствуют заряду бозонов на узле, отсчитываемому от уровня половинного заполнения, когда на всех узлах решетки $n_i = 1$. Первое и второе слагаемые описывают заряд-зарядовые

взаимодействия на узле и между узлами соответственно. Третье слагаемое отвечает за переносы пар бозонов между соседними узлами. Суммирование во втором и третьем слагаемом проводится по ближайшим соседям квадратной решетки. Используя $x = n - 1$ — отклонение концентрации бозонов от половинного заполнения, это условие можно записать следующим образом:

$$x = \frac{1}{N} \sum_i S_{iz}. \quad (2)$$

где N — общее число узлов решетки.

Ранее [19] нами были изучены фазовые диаграммы основного состояния данной модели в координатах $\Delta - x$ при различных соотношениях V/t . Было продемонстрировано качественное различие этих диаграмм по разные стороны от Гейзенберговской точки, определяемой условием $2V = t$. В этой работе мы ограничимся случаем «слабого» переноса: $2V > t$. Тогда в зависимости от соотношения между параметрами гамильтониана и величины x могут реализоваться следующие фазовые состояния [19]: зарядовое упорядочение (charge ordering, CO) — аналог антиферромагнитного упорядочения вдоль оси z , сверхтекучая (superfluid, SF) фаза, которая характеризуется ненулевой плотностью сверхтекучей компоненты, определяемой через числа поворота (winding numbers) [26, 27]. Также могут образовываться однородная смесь этих фаз — фаза сверхтекучего твердого тела (supersolid, SS) и неоднородная — фазовое расслоение (phase separation, PS). В работе [28] исследовалась эволюция температурных фазовых диаграмм этой модели в атомном пределе ($t = 0$). Было показано, что увеличение параметра локальных корреляций Δ также приводит к перестройке фазовой $T - x$ диаграммы системы, в частности, к смещению максимума критической температуры $T_{CO}(x)$ для CO-фазы. В свою очередь это послужило мотивацией для нас, чтобы рассмотреть влияние локальных корреляций на температурные фазовые диаграммы в общем случае. В работе [29] была рассмотрена модель полужестких бозонов в приближении метода среднего поля (MFA). Нами были получены температурные фазовые диаграммы и исследована их эволюция в зависимости от параметра Δ . В интересующем нас случае $2V > t$ можно выделить две области значений, для которых фазовые диаграммы имеют качественные различия. В пределе $\Delta \leq 0$ модель аналогична случаю «жестких» (hard-core) бозонов [30]. Увеличение Δ делает невыгодными состояния с $S_z = \pm 1$, обмен между которыми порождает двухбозонный перенос, и происходит уменьшение области SF фазы. Это сопровождается уменьшением критических температур $T_{CO}(x)$ и $T_{SF}(x)$, а также смещением трикритической точки CO–SF–PS. Однако при $\Delta > \Delta^* = 0.75t$ ситуация меняется. Область SF фазы продолжает уменьшаться в то время, как CO фаза

расширяется, а зависимость $T_{CO}(x)$ становится немонотонной и при достаточно больших Δ описывается параболой с максимумом в точке $x = 0.5$. В обеих областях система демонстрирует широкий набор сценариев образования фазовых состояний, таких как переходы порядок–порядок, смена типа фазового перехода, появление новых критических точек.

Таким образом, представляет интерес дальнейшее изучение влияния локальных корреляций на фазовые состояния данной модели. В частности, стоит вопрос о влиянии на эволюцию фазовых $T - x$ диаграмм квантовых флуктуаций. В работе [29] было показано, что при $\Delta \leq 0$ результаты MFA хорошо согласуются с результатами, полученными квантовым методом Монте–Карло (QMC) [27]. QMC позволяет более точно учесть недиагональные корреляции оператора псевдоспина, связанные с переносом бозонов. В этой работе основной нашей задачей было уточнение предыдущих результатов с помощью численного моделирования методом QMC в ситуации $\Delta > 0$. В разделе 2 мы приводим описание используемого нами квантового алгоритма. Раздел 3 посвящен полученным результатам и их обсуждению. Основное внимание уделено сравнению фазовых диаграмм, полученных методами SGF и MFA.

КВАНТОВЫЙ МЕТОД МОНТЕ–КАРЛО В КАНОНИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ

В этой работе мы используем алгоритм Stochastic Green Functions (SGF), описанный в работе [31, 32]. Данный алгоритм подходит для моделирования практически любого решеточного гамильтониана вида $\hat{H} = \hat{V} - \hat{T}$, где $\hat{V}$ — диагональная часть гамильтониана в выбранном базисе, а $\hat{T}$ — недиагональная часть с положительными матричными элементами. В нашем случае $\hat{T}$ включает в себя слагаемое, отвечающее за двухчастичный перенос, а также слагаемое, связывающее состояния с $S_z = \pm 1$ и $S_z = 0$, имеющее вид: $t'(\hat{S}_{i+}\hat{S}_{j-} + \hat{S}_{i-}\hat{S}_{j+})$. Параметр $t' \ll t$ подбирался таким образом, чтобы его последовательное уменьшение переставало влиять на получаемые результаты. Это приводит к существенному увеличению времени вычислений, но является необходимым условием для корректного обновления состояния при используемой схеме расчетов. Оптимальное подобранное значение $t' = 0.01 t$. Выбор данного алгоритма связан в первую очередь с возможностью исследования моделей в каноническом ансамбле в то время, как большинство квантовых алгоритмов Монте–Карло работают в большом каноническом ансамбле. Алгоритм SGF позволяет нам точно учитывать условие (1) и является одним из самых точных в

своем классе. Ниже приводится описание работы алгоритма.

Статистическая сумма в формализме матрицы эволюции $\sigma(\beta)$ может быть записана следующим образом:

$$Z(\beta) = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} = \text{Tr} e^{-\beta \hat{V}} \hat{\sigma}(\beta),$$

$$\hat{\sigma}(\beta) = T_{\tau} \exp \left(\int_0^{\beta} \hat{T}(\tau) d\tau \right). \quad (3)$$

где T_{τ} — оператор упорядочения по мнимому времени, $\beta = 1/T$. В данном методе статистическая сумма $Z(\beta)$ моделируется стохастическим образом через действие недиагональных операторов на состояние системы согласно принципу детального баланса. Разложение матрицы эволюции по мнимому времени позволяет записать статистическую сумму в представлении линий эволюции, другими словами, ее можно представить как упорядоченный во времени экспоненциальный ряд операторов $\hat{T}$ из недиагональной части гамильтониана $\hat{T}$:

$$Z(\beta) = \text{Tr} e^{-\beta \hat{V}} \sum_{n \geq 0} \int_{0 < \tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_n < \beta} \hat{T}(\tau_n) \hat{T}(\tau_{n-1}) \dots$$

$$\dots \hat{T}(\tau_2) \hat{T}(\tau_1) d\tau_n \dots d\tau_2 d\tau_1, \quad (4)$$

где все операторы записаны в представлении взаимодействия $\hat{A}(\tau) = e^{\tau \hat{V}} \hat{A} e^{-\tau \hat{V}}$. Вставляя между каждым оператором $\hat{T}$ полный набор состояний $|\Psi_k\rangle$ в базисе собственных значений диагонального слагаемого $\hat{V}$, можно записать выражение для Z в виде:

$$Z(\beta) = e^{-\beta \hat{V}} \sum_{n \geq 0} \sum_{\Psi_1 \dots \Psi_n} \int_{0 < \tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_n < \beta} \langle \Psi_0 | \hat{T}(\tau_n) | \Psi_{n-1} \rangle$$

$$\dots \langle \Psi_2 | \hat{T}(\tau_2) | \Psi_1 \rangle \langle \Psi_1 | \hat{T}(\tau_1) | \Psi_0 \rangle d\tau_n \dots d\tau_2 d\tau_1,$$

где суммирование проводится по собственным состояниям $\hat{V}$. Для генерации переходов между состояниями в данном методе вводится обобщенная статистическая сумма $Z(\beta, \tau)$. Для этого в экспоненциальной части $Z(\beta)$ делается «разрыв» в момент времени τ , в который добавляется оператор Грина $\hat{G}$: $Z(\beta, \tau) = \text{Tr} e^{-(\beta-\tau)\hat{H}} \hat{G} e^{-\tau \hat{H}}$. После разложения матрицы эволюции:

$$Z(\beta, \tau) = e^{-\beta \hat{V}} \sum_{n \geq 0} \sum_{\Psi_1 \dots \Psi_n} \int_{0 < \tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_n < \beta} \langle \Psi_0 | \hat{T}(\tau_n) | \Psi_{n-1} \rangle \dots$$

$$\langle \Psi_L | \hat{G}(\tau) | \Psi_R \rangle \dots \quad (6)$$

$$\langle \Psi_2 | \hat{T}(\tau_2) | \Psi_1 \rangle \langle \Psi_1 | \hat{T}(\tau_1) | \Psi_0 \rangle d\tau_n \dots d\tau_2 d\tau_1,$$

где оператор $\hat{G}$ определяется следующим образом:

$$\hat{G} = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} g(p, q) \sum_{[i_p, j_q]} \prod_{k=1}^p \hat{S}_{i_k}^+ \prod_{l=1}^q \hat{S}_{j_l}^- \quad (7)$$

здесь $\sum_{[i_p, j_q]}$ обозначает суммирование по всем соседним узлам i_p и j_q решетки, а $g(p, q) = g(|p - q|)$ — произвольная убывающая функция с ограничением $g(0, 0) = 1$. Функция $g(p, q)$ определяет возможные «расстояния» между состояниями конфигурационного пространства в ходе работы алгоритма и подбирается исходя из особенностей модели и требуемой точности. В ходе моделирования мы использовали следующий вид функции [32]:

$$g(p, q) = \frac{1}{N^{|p-q|}}.$$

Обобщенная статистическая сумма в общем случае включает как конфигурации обычной (оператор $\hat{G}$ диагонален), так и конфигурации недиагональной (оператор $\hat{G}$ недиагонален) статистических сумм, поэтому ее можно представить как сумму:

$$Z(\beta, \tau) = Z(\beta) + \sum_{L \neq R} \text{Tr} e^{-\beta \hat{V}} \hat{\sigma}(\beta, \tau) |L\rangle \langle L| \hat{G}(\tau) |R\rangle \langle R| \hat{\sigma}(\tau, 0). \quad (8)$$

Схема элементарного шага алгоритма SGF показана на рис. 1. В ходе моделирования мы стартем со случайной «диагональной» конфигурации в момент мнимого времени τ , когда состояния левее или правее оператора $\hat{G}$ совпадают. Для изменения конфигурации выбирается левое или правое направление действия оператора Грина по шкале мнимого времени с вероятностями $P_{LR}(\leftarrow)$

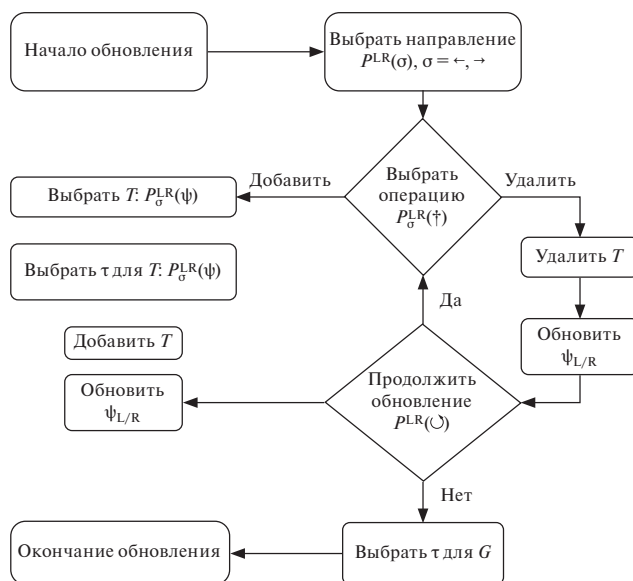


Рис. 1. Схема элементарного шага квантового Монте-Карло.

и $P_{LR}(\rightarrow)$ соответственно. Действие оператора $\hat{G}$ сводится к добавлению (удалению) нового оператора $\hat{T}$, входящего в кинетическую часть гамильтониана, с вероятностью $P_{LR}(\dagger) [1 - P_{LR}(\dagger)]$. После этого происходит обновление состояния и «перенос» оператора $\hat{G}$ в другой момент мнимого времени с вероятностью $1 - P_{LR'}(\odot)$. Процедура заканчивается, когда оператор $\hat{G}$ на новом состоянии становится диагональным, что означает $Z(\beta, \tau) = Z(\beta)$. В этом случае происходит сбор статистики для вычисления термодинамических средних и переход к следующему шагу алгоритма.

Вероятности описанных выше процессов определяются из уравнения детального баланса для случайного блуждания по конфигурационному пространству. Ниже приведены выражения для этих вероятностей из работы [29]. Здесь и далее $\Delta V = \mathcal{V}_L - \mathcal{V}_R$ – разность потенциальной энергии на левом и правом относительно оператора G состояниях, $\Delta \tau = \tau_L - \tau_R$.

- Выбор направления действия G :

$$P_{LR}(\leftarrow) = \frac{Q_{LR}(\leftarrow)}{Q_{LR}(\leftarrow) + Q_{LR}(\rightarrow)}, \quad (9)$$

где $Q_{LR}(\leftarrow)$ вычисляется по формуле

$$Q_{LR}(\leftarrow) = f_{\leftarrow}^{LR} \left[1 - \alpha \cdot \min \left(1, \frac{f_{\rightarrow}^{LR}}{f_{\leftarrow}^{LR}} \right) \right], \quad (10)$$

здесь $f_{\leftarrow}^{LR}$ и $f_{\rightarrow}^{LR}$ определяются выражениями:

$$f_{\leftarrow}^{LR} = \frac{L|\hat{G}\hat{T}|R}{L|\hat{G}|R} + \frac{\Delta V}{1 - e^{-\Delta \tau \Delta V}}, \quad (11)$$

$$f_{\rightarrow}^{LR} = \frac{L|\hat{T}\hat{G}|R}{L|\hat{G}|R} - \frac{\Delta V}{1 - e^{\Delta \tau \Delta V}}. \quad (12)$$

- Выбор нового момента τ :

$$P_{LR}(\tau) = \frac{\Delta V e^{\tau \Delta V}}{e^{\tau_L \Delta V} - e^{\tau_R \Delta V}}. \quad (13)$$

- Выбор нового оператора:

$$P_{\leftarrow}^{LR}(\Psi) = \frac{\langle L|\hat{G}|\Psi \rangle \langle \Psi|\hat{T}|R \rangle}{\langle L|\hat{G}\hat{T}|R \rangle}. \quad (14)$$

- Добавить оператор справа:

$$P_{\leftarrow}^{LR}(\dagger) = \frac{\langle L|\hat{G}\hat{T}|R \rangle}{\langle L|\hat{G}|R \rangle} \frac{1}{f_{\leftarrow}^{LR}}. \quad (15)$$

- Добавить оператор слева:

$$P_{\rightarrow}^{LR}(\dagger) = \frac{\langle L|\hat{T}\hat{G}|R \rangle}{\langle L|\hat{G}|R \rangle} \frac{1}{f_{\rightarrow}^{LR}}. \quad (16)$$

- Продолжить процедуру обновления:

$$P_{\leftarrow}^{LR}(\odot) = \alpha \min \left(1, \frac{f_{\leftarrow}^{LR}}{f_{\rightarrow}^{LR}} \right). \quad (17)$$

где $\alpha \in (0,1)$ – параметр оптимизации алгоритма (с увеличением α возрастает точность алгоритма, но его производительность снижается).

Обозначим $Q^{LR} = Q^{LR}(\leftarrow) + Q^{LR}(\rightarrow)$, тогда конфигурации принимаются согласно соотношению с больцмановским весом:

$$q = \frac{Q^{LR}}{Q^{LR'}} \quad (18)$$

или с псевдобольцмановским весом:

$$\frac{P_f Q_f S_{f \rightarrow i}}{P_i Q_i S_{i \rightarrow f}} = 1. \quad (19)$$

При расчете средних значений в данном методе необходимо учесть нормировку за счет псевдобольцмановского усреднения:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\sum_{\Psi} \langle \Psi | \hat{A} / Q_{LR} | \Psi \rangle}{\sum_{\Psi} \langle \Psi | 1 / Q_{LR} | \Psi \rangle}, \quad (20)$$

где $Q^{LR} = Q^{LR}(\leftarrow) + Q^{LR}(\rightarrow)$, а суммирование проводится по всем диагональным состояниям Ψ , полученным в ходе работы алгоритма.

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ НА ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ

Из-за симметрии фазовых диаграмм системы относительно точки $x = 0$ расчеты производились для положительных значений x . Во всех симуляциях МК мы брали $V/t = 0.75$, что соответствует значениям параметров из работы [27]. Все температуры приводятся в единицах интеграла переноса t .

Моделирование производилось на квадратной решетке размера $L \times L$ с периодическими граничными условиями. В качестве параметра порядка СО фазы мы использовали структурный фактор среднего значения оператора $\hat{S}_z$ в точке $\vec{k} = (\pi, \pi)$:

$$S_{CO}(\vec{k}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j}^N S_{iz} S_{jz} e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}. \quad (21)$$

Параметр порядка SF-фазы (stiffness) рассчитывался по формуле:

$$\rho_s = \left(\langle W_x^2 \rangle + \langle W_y^2 \rangle \right) / 2 \quad (22)$$

где $\beta = 1/T$, а W_x и W_y – числа поворота (winding numbers) вдоль направлений x и y на решетке.

Фаза PS в нашем случае соответствует области, где оба параметра порядка отличны от нуля. Все критические температуры были определены по

минимуму производной соответствующего параметра порядка. Алгоритм SGF крайне требователен к вычислительным ресурсам, поэтому было решено ограничиться линейным размером системы $L = 24$ ($N = 576$). Количество шагов Монте-Карло под-

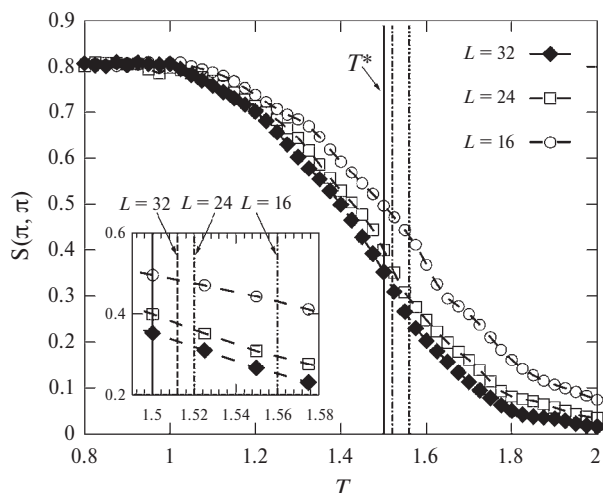


Рис. 2. Температурные зависимости структурного фактора $S_{CO}(\pi, \pi)$ для различных размеров решетки L , полученные методом SGF в пределе «жестких» бозонов. Параметры модели при $V/t = 0.75$, $\frac{\Delta}{t} = -2$, $x = 0$. Пунктирные вертикальные линии соответствуют полученным критическим температурам, а значение T^* взято из работы [27].

биралось таким образом, чтобы погрешности параметров порядка и энергии не превышали 5 %. В качестве апробации получаемых результатов мы провели серию моделирования для различных L в пределе «жестких» бозонов (Рис.2).

На рис. 3 приведены фазовые диаграммы в переменных T - x для различных значений параметра локальных корреляций Δ , полученные методами SGF и MFA. Сравнение методов позволяет понять роль квантовых флуктуаций в формировании фазовых состояний модели. Общей особенностью всех фазовых диаграмм является заниженная доля фазы SF относительно фазы CO в методе MFA. Мы связываем это с тем, что метод SGF в отличие от MFA позволяет корректно учитывать вклад от недиагональных операторов гамильтониана, входящих в $\hat{T}$.

Влияние локальных корреляций на фазовые диаграммы при расчете методом SGF проявляется аналогично расчетам MFA. При $\Delta \leq 0$ фазовая диаграмма качественно напоминает фазовую диаграмму модели жестких бозонов [27]. С ростом Δ объем CO фазы увеличивается, наблюдается смещение вправо трикритической точки CO-SF-PS. Однако при расчете методом SGF эти эффекты проявляются с задержкой, то

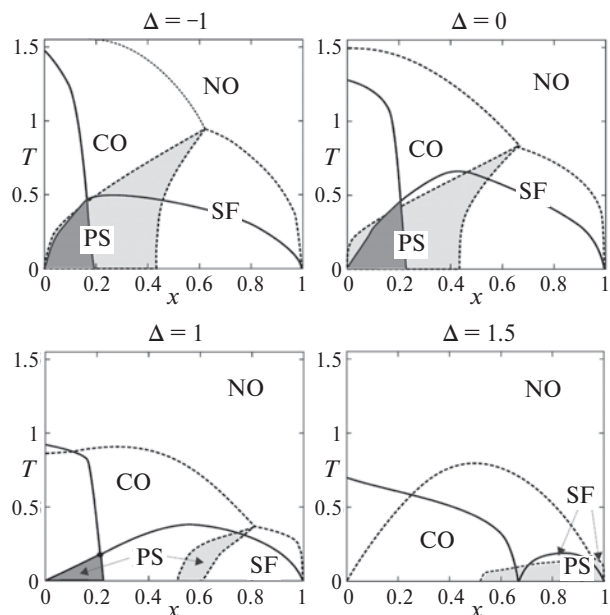


Рис. 3. Температурные фазовые диаграммы для значения $V/t = 0.75$. Темная (светлая) закрашенная область соответствует PS-фазе, полученной методом SGF(MFA). Сплошной и пунктирной линиями обозначены критические температуры, полученные методами SGF и MFA соответственно.

есть происходит перенормировка параметра Δ . Также смещается положение особой точки Δ^* , при которой качественно меняется характер зависимости $T_{CO}(x)$, в частности, граница существования зарядового порядка смещается в сторону больших значений x . Для MFA это значение $\Delta_{MFA}^* = 0.75t$, а для SGF, на основе оценок для малых решеток, $\Delta_{SGF}^* \approx 1.1t$. Мы полагаем, что эти особенности также связаны с более точным вычислением кинетической части энергии системы при использовании квантового алгоритма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода SGF были получены фазовые T - x диаграммы модели и исследована их эволюция с увеличением параметра локальных корреляций Δ . Общей тенденцией является подавление фаз CO и SF при увеличении Δ . Сравнение этих результатов с данными MFA показало, что переход к квантовому алгоритму проявляется в перенормировке параметра Δ . В методе SGF качественно наблюдаются те же эффекты, что и в MFA, но при больших значениях Δ . Также в методе SGF доля SF фазы на диаграмме оказывается выше, чем в MFA. При этом положение трикритической точки в SGF всегда находится при меньших значениях x . Мы объясняем это тем, что учет квантовых флуктуаций понижает кинетическую энергию системы, что делает фазу SF более выгодной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего

образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heng A.J.R., Guo W., Sandvik A.W., Sengupta P.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. Art. No. 104433.
2. *Hebert F., Batrouni G.G., Scalettar R.T. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 65. Art. No. 014513.
3. *Sengupta P., Pryadko L.P., Alet F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. Art. No. 207202.
4. *Jiang H.Ch., Fu L., Pair C. Xu* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. Art. No. 045129.
5. *Schmidt K.P., Dorier J., Lauchli A., Mila F.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. Art. No. 174508.
6. *Capogrosso-Sansone B., Soyler S.G., Prokof'ev N., Svistunov B.* // Phys. Rev. A. 2008. V. 77. Art. No. 015602.
7. *Chen Y.Ch., Melko R.G., Wessel S., Kao Y.J.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. Art. No. 014524.
8. *Dutta O., Gajda M., Hauke P. et al.* // Rep. Progr. Phys. 2015. V. 78. Art. No. 066001.
9. *Demler E., Hanke W., Zhang S.C.* // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. No. 3. P. 909.
10. *Greiner M., Mandel O., Esslinger T. et al.* // Nature. 2002. V. 415. P. 39.
11. *Morsch O., Oberthaler M.* // Rev. Mod. Phys. 2006. V. 78. P. 179215.
12. *Zhou X.-F., Zhang Y.-S., Guo G.-C.* // Phys. Rev. A. 2009. V. 80. Art. No. 013605.
13. *Islam R., Ma R., Preiss P.M. et al.* // Nature. 2017. V. 528. P. 77.
14. *Winkler K., Thalhammer G., Lang F. et al.* // Nature. 2006. V. 441. P. 853.
15. *Yanay Y., Braumuller J., Gustavsson S. et.al.* // Npj Quantum Inf. 2020. V. 6. Art. No. 58.
16. *Karamlou A.H., Braumuller J., Yanay et al.* // Npj Quantum Inf. 2022. V. 8. P. 35.
17. *Gupta R.S., Sundaresan N., Alexander T. et. al.* // Nature. 2024. V. 625. P. 259.
18. *Гусляникова М.О., Башикиров Е.К.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 367; *Guslyannikova M.O., Bashkirov E.K.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 281.
19. *Panov Y.D., Moskvina A.S., Vasinovich E.V., Konev V.V.* // Phys. B. Cond. Matter. 2018. V. 536. P. 464.
20. *Altman E., Auerbach A.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. No. 25. Art. No. 250404.
21. *Batista C.D., Ortiz G.* // Adv. Phys. 2004. V. 53. P. 1.
22. *Berg E., Dalla Torre E.G., Giamarchi T., Altman E.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. No. 24. Art. No. 245119.
23. *Белоненко М.Б., Конобеева Н.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1694; *Belonenko M.B., Konobeeva N.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 12. P. 1441.
24. *Москвин А.С.* // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. № 3. С. 549; *Moskvina A.S.* // JETP. 2015. V. 121. P. 477.
25. *Matsubara T., Matsuda H.* // Progr. Theor. Phys. 1956. V. 16. No. 6. P. 569.
26. *Pollock E.L., Ceperley D.M.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 8343.
27. *Schmid G., Todo S., Troyer M., Dorneich A.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. Art. No. 167208.
28. *Micnas R.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 2784.
29. *Konev V.V., Panov Yu.D.* // Phys. Solid State. 2021. V. 63. P. 1426.
30. *Robaszkiewicz S., Micnas R., Chao K.A.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 1447.
31. *Rousseau V.G.* // Phys. Rev. E. 2008. V. 78. Art. No. 056707.
32. *Rousseau V.G., Galanakis D.* // arXiv: 1209.0946. 2012.

The influence of local correlations on the phase states in the model of «semi-hard-core» bosons on a square lattice

V. A. Ulitko^{1, *}, V. V. Konev¹, A. A. Chikov¹, Y. D. Panov¹

¹*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russia*

**e-mail: vasilii.ulitko@urfu.ru*

We considered a model of charged «semi-hard-core» bosons on a square lattice with a possible occupation number $n_i = 0, 1, 2$ at each node. Using the quantum Monte-Carlo method, temperature phase diagrams of the model were obtained and the influence of local charge correlations was studied. It is shown that local charge correlations lead to an increase in the role of quantum fluctuations in the formation of phase states.

Keywords: hard-core bosons model, pseudospin formalism, quantum Monte-Carlo, phase separation

УДК 538.955

МЕТАМАГНЕТИЗМ ЗОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МОДЕЛИ ХАББАРДА ДЛЯ ГЦК РЕШЕТКИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ОСОБЕННОСТЬЮ ВАН ХОВА

© 2024 г. Ф. А. Василевский^{1, 2, *}, П. А. Игошев¹, В. Ю. Ирхин¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: fedorvasilevski@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Исследован зонный метамagnetный фазовый переход в металлах в рамках модели Хаббарда для гранецентрированной кубической решетки. Соотношение интегралов переноса между ближайшими и следующими за ближайшими соседями выбрано так, чтобы обеспечить резкую особенность ван Хова в плотности электронных состояний. Получены полевые зависимости намагнитченности в области перехода, исследовано влияние параметров модели на характер рассматриваемого явления.

Ключевые слова: зонный метамagnetизм, модель Хаббарда, сингулярности ван Хова, магнитные фазовые переходы первого рода

DOI: 10.31857/S0367676524090161, EDN: OCXZCH

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена исследованию фазового перехода, при котором магнитно неупорядоченная система зонных электронов под действием магнитного поля (внешнего или эффективного) скачком переходит в магнитоупорядоченное состояние. Явление, при котором происходит такой переход, называется зонным метамagnetизмом [1]. Понятие зонного метамagnetизма качественно отличается от понятия метамagnetизма в модели локализованных моментов, где метамagnetный переход — это переход в поле из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние [2].

Свойства зонных магнетиков сильно зависят от особенностей их зонной структуры, поэтому необходимым для существования метамagnetизма является наличие особенности в энергетической зависимости плотности электронных состояний (DOS), которая должна иметь положительную кривизну на уровне Ферми [2, 3]. Одним из механизмов реализации такой особенности может быть наличие сингулярностей ван Хова в электронном спектре кубических решеток в приближении ближайших и следующими за ближайшими соседями [4–6]. Типичными примерами зонных

метамagnetиков являются соединения, такие как CoS₂ [7, 8], Y(Co_{1-x}Al_x)₂ [9–12], LuCo₂ [13, 14], UCoFeAl [15–17] и материалы с гигантским магнитокалорическим эффектом, такие как MnAs [18], Gd₅Ge₂Si₂ [19, 20] и MnFeP_{1-x}As_x [20].

Для объяснения возникновения метамagnetного фазового перехода можно рассмотреть теорию фазовых переходов Ландау, где разложение свободной энергии имеет вид

$$F_{\text{Landau}}(T, n | m) = a_0(T, n) + a_2(T, n)m^2 + a_4(T, n)m^4 + a_6(T, n)m^6 - hm, \quad (1)$$

где m — намагнитченность, h — магнитное поле. Если рассматривать ситуацию, когда $a_2 > 0$, $a_4 < 0$, $a_6 > 0$, то в отсутствие поля $h = 0$, у свободной энергии возникает два локальных минимума $m_1 = 0$ и $m_2 > 0$, причем $F(m_1) < F(m_2)$, что соответствует парамагнитному состоянию. При включении поля уровни свободной энергии понижаются и при определенном значении h уровни минимумов $F(m_1) = F(m_2)$, намагнитченность изменяется скачком, что и говорит о возникновении фазового перехода первого рода — метамagnetным переходом.

Проанализировав разложение Ландау, можно определить соотношения между коэффициентами разложения, при которых будет возникать метамагнетизм [3]

$$\frac{1}{4} < \frac{a_2 a_6}{a_4^2} < \frac{3}{5}. \quad (2)$$

Описание метамагнетизма с помощью разложения Ландау возможно только в случае малой намагниченности; такому подходу посвящено большое количество работ [2, 3, 21–27]. В работах [28–31] рассматривается микроскопический подход исследования метамагнетизма. В [32] исследуется возможность ферромагнитного упорядочения в невырожденной модели Хаббарда на гранецентрированной кубической решетке (ГЦК) в рамках метода функциональной ренормгруппы, в спектре учитываются соотношения интегралов переноса между узлами, которые обеспечивают возникновение гигантской сингулярности ван Хофа плотности состояний. В частности, показано, что учет корреляционных эффектов возможен для построения фазовой диаграммы для трехмерных решеток в рамках теории Стонера путем перенормировки параметра электрон-электронного взаимодействия U , учитывающей его экранирование в частично-частичном канале. В работах [5, 6] для примитивной и объемноцентрированной кубических решеток также были найдены гигантские сингулярности ван Хофа при некоторых соотношениях параметров переноса, соответствующих расходимости плотности электронных состояний как обратный корень четвертой степени из энергии, что является более слабой сингулярностью, чем имеющаяся для ГЦК решетки (обратный квадратный корень из энергии) при отношении интегралов переноса, равном -0.5 (см. далее). Отклонение от этого отношения приводит к замене расходимости плотности электронных состояний на дне зоны на плато, что является достаточно реалистичным сценарием для реально существующих соединений. Работы [33, 34] посвящены исследованию зонного метамагнетизма в соединении LuCo_3 . Расчеты, выполненные в рамках теории функционала плотности, показывают, что переход обусловлен значительным изменением заполненности электронных $3d$ -состояний. Скачок намагниченности соответствует переходу из низкоспинового в высокоспиновое состояние, по причине того, что уровень Ферми проходит через резкий пик плотности $3d$ -состояний при включении магнитного поля.

В данной статье представлено исследование метамагнитного фазового перехода в зонном ферромагнетике, имеющем сингулярности ван Хофа в электронном спектре, для гранецентрированной кубической решетки в рамках теории среднего поля для модели Хаббарда в приближении ближайших и следующих за ближайшими соседями.

Исследована фазовая диаграмма ферромагнетик–парамагнетик, а также род перехода в зависимости от существенных параметров (U, n).

СПЕКТР И МОДЕЛЬ

Мы используем гамильтониан невырожденной модели Хаббарда

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - h \sum_{i\sigma} \sigma n_i, \quad (3)$$

где t_{ij} — интеграл переноса между ближайшими ($-t$) и следующими за ближайшими ($-t'$) соседями для ГЦК решетки B , $h = \mu_B H$ — магнитное поле в энергетических единицах, $\sigma = z$ -проекция спина, $a^\dagger, a$ — операторы рождения, уничтожения электрона на узле, $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$ оператор числа электронов на узле, имеющих проекцию спина σ . Учета только этих двух интегралов переноса достаточно, чтобы моделировать гигантскую сингулярность ван Хофа, возникающих для ГЦК решетки [4, 32]. Затравочный электронный спектр $\epsilon_{\vec{k}} = (1/N) \sum_{ij} t_{ij} \exp[i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)]$ (где N — число узлов в решетке) в единицах t имеет вид

$$\epsilon(\vec{k}) = 4 \left(\cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} + \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_z}{2} + \cos \frac{k_y}{2} \cos \frac{k_z}{2} \right) - 2\tau (\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z), \quad (4)$$

где введено обозначение $\tau = t'/t$. Параметр τ регулирует ширину плато ван Хофа и кривизну функции $\rho(E)$. Последняя оказывается достаточно выраженной при τ достаточно близком к -0.5 (см. рис. 1) [4].

Ниже мы исследуем термодинамику метамагнитного перехода в приближении среднего поля. Свободная энергия в этом приближении имеет вид [35]

$$F_{\text{MF}}(n, h | m) = F_0(n, m) + U/4(n^2 - m^2) - hm, \quad (5)$$

где свободная энергия электронного газа

$$F_0(n, m) = \Omega_0(E_F, \Delta) + m \cdot \Delta + n \cdot E_F \quad (6)$$

определяется через термодинамический потенциал электронного газа

$$\Omega_0(E_F, \Delta) = -T \sum_{\vec{k}\sigma} \ln \left[1 + \exp(-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \sigma \cdot \Delta - E_F)) \right] \quad (7)$$

являющийся функцией уровня Ферми $E_F = E_F(n, m)$ и «среднего» магнитного поля $\Delta = \Delta(n, m)$, определяемых из условий

$$\frac{\partial \Omega_0}{\partial E_F} + n = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \Omega_0}{\partial \Delta} + m = 0. \quad (9)$$

Для нахождения магнитных свойств системы в такой модели численно решалась система уравнений

$$m = \sum_{\sigma} \sigma \int d\epsilon \rho(\epsilon) f_{\mu} \left(\epsilon + \frac{Un}{2} - \sigma h_{\text{eff}} \right), \quad (10)$$

$$n = \sum_{\sigma} \int d\epsilon \rho(\epsilon) f_{\mu} \left(\epsilon + \frac{Un}{2} - \sigma h_{\text{eff}} \right) \quad (11)$$

для намагниченности m и химпотенциала μ при заданных значениях U , электронной концентрации n и поля h . Здесь $f_{\mu}(E) = (\exp(E - \mu/T) + 1)^{-1}$ – функция Ферми, $h_{\text{eff}} = Um/2 + h$, $\rho(\epsilon)$ – плотность электронных состояний (DOS). Если решений получалось несколько, выбиралось то, которому соответствует наименьшая свободная энергия (5).

Уравнения (10), (11), вообще говоря, имеют несколько решений:

$$m = m_i(n, h). \quad (12)$$

Точка метамангнитного перехода соответствует тому, что два различных решения (12) имеют равную свободную энергию в магнитном поле $h > 0$:

$$F_{HF}(n, h|m_1) = F_{HF}(n, h|m_2). \quad (13)$$

Уравнение (13) можно рассматривать как уравнение на критическое магнитное поле $h = h_c(n)$.

Заметим, что широко известный критерий Стонера

$$U \cdot \rho(E_F) > 1 \quad (14)$$

соответствует условия существования локального максимума свободной энергии $F(n, h = 0|m)$ в нулевом магнитном поле, см (5), при $m = 0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследуем зависимость $m = m_i(n, h_c(n))$ в случае низких температур. Для удобства сопоставления с экспериментальными данными выберем референтное значение ширины зоны $W = 18 t$ равным 5 эВ, что соответствует соединениям переходных металлов. Мы выбираем $T = 2 \cdot 10^{-4} t$, что соответствует $T \approx 0.6$ К. Выберем $U = 1.5 t$ и зададим электронную концентрацию n так, чтобы критерий Стонера (14) был близок к выполнению. В этом случае зависимость плотности состояний от

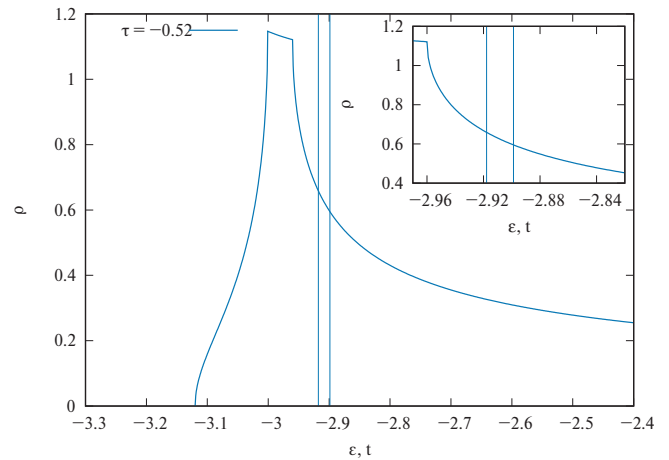


Рис. 1. Плотность состояний $\rho(\epsilon)$ при $\tau = -0.52$. Вертикальными линиями ограничена область, где наблюдается метамангнитный переход при $U = 1.50 t$. На вставке изображена область плотности состояний, где рассматривался метамангнетизм.

энергии в окрестности уровня Ферми в парамагнитной фазе будет в этом случае иметь сильную положительную кривизну (см. рис. 1). Решая уравнения (10–11), получим зависимость намагниченности от поля, показанную на рис. 2 для $\tau = -0.52$ и задавая концентрацию n так, чтобы критерий Стонера (14) был близок к выполнению, зависимость плотности состояний на уровне Ферми в парамагнитной фазе будет иметь сильную положительную кривизну (см. рис. 1), тогда получим зависимость намагниченности от поля, показанную на рис. 2 для $\tau = -0.52$. Данная зависимость имеет характерный для метамангнитного фазового

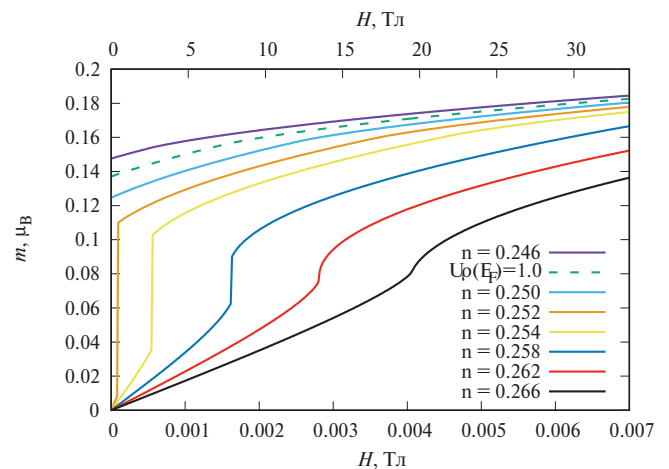


Рис. 2. Зависимости намагниченности от магнитного поля при различных значениях концентрации при $U = 1.50 t$, $T = 2 \cdot 10^{-4} t$ для $\tau = -0.52$. Пунктиром обозначена кривая соответствующая значению n , при котором выполняется критерий Стонера (14). Для оценки величины магнитного поля ширина зоны $W = 18 t$ выбиралась равной 5 эВ.

перехода вид: при определенном значении внешнего магнитного поля намагниченность изменяется скачком, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода из неупорядоченной в магнитоупорядоченную [11–24]. Поведение зависимостей схоже с теми, что представлены в работе [2] для схематической плотности состояний, где существование метамагнетизма также связано с особым поведением плотности состояний вблизи энергии Ферми. При концентрациях, соответствующих ферромагнитной фазе в основном состоянии, имеет место заметный парапроцесс, т. е. зависимость намагниченности от приложенного поля.

При изменении величины концентрации электронов n вид зависимости $m(h)$ существенно меняется. Чтобы описать это изменение, можно ввести такие характеристики, как критическое поле $h_c(n)$ — поле, при котором происходит скачок намагниченности, и величину самого скачка $\Delta m(n)$ при $h = h_c$. Благодаря этим характеристикам можно более подробно определить поведение кривой $m(h)$ в зависимости от параметров (U, n, T) , что, в свою очередь, поможет понять механизм возникновения зонного метамагнетизма. На рис. 3 представлена фазовая диаграмма в переменных $h - n$, которая показывает, при каком значении поля происходит скачок намагниченности в зависимости от n . Сплошная линия на диаграмме разделяет парафазу и ферромагнитную фазу. С увеличением концентрации n значение критического поля h_c увеличивается, тогда как Δm уменьшается. Такое поведение является естественным следствием наличия двух локальных минимумов $m = 0$ и $m = m_1$ свободной энергии $F(n, m)$ в нулевом магнитном поле. Из условия существования локального минимума при $m = 0$ следует, что критерий Стонера не выполнен в метамагнитной области: $U\rho(E_F) < 1$. Линия перехода первого рода

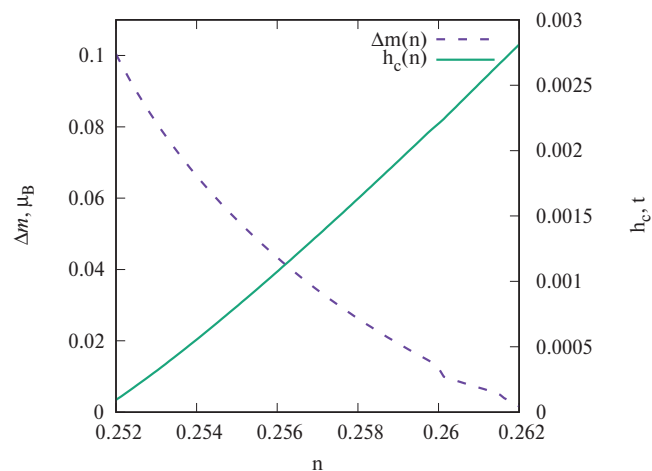


Рис. 3. Фазовая диаграмма в переменных $h_c - n$ и $\Delta m - n$ $U = 1.50t$, $T = 2 \cdot 10^{-4}t$, сплошная линия разделяет две фазы, снизу — парамагнитная, сверху — ферромагнитная.

соответствует равенству $F(n, h = 0 | m_1) = F(n, h = 0 | 0)$ (см. рис. 1). Увеличение n приводит к соотношению $F(n, h = 0 | m_1) - F(n, h = 0 | 0) > 0$, причем данная разность растет с увеличением n . Таким образом, чем больше концентрация электронов, тем большее поле нужно включить, чтобы удовлетворить равенству $F(n, h_c | m_1) - F(n, h_c | 0)$.

Важно также проанализировать как на метамагнитный переход влияет параметр кулоновского взаимодействия U . Для этого была построена фазовая диаграмма в переменных $U - n$ (рис. 4). На ней область, ограниченная красными кривыми, соответствует области зонного метамагнетизма; пунктиром обозначена кривая, отвечающая параметрам U и n , для которых выполняется критерий Стонера. Сверху от области метамагнетизма лежит область ферромагнетизма (ФМ), ниже — парамагнетизма (ПМ). Метамагнетизм наблюдается для параметров U и n , при которых критерий Стонера близок

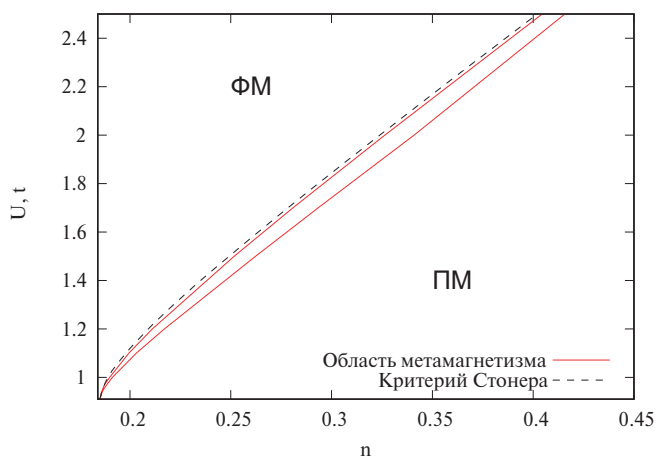


Рис. 4. Фазовая диаграмма в переменных $U - n$ при $T = 2 \cdot 10^{-4}t$ для $\tau = -0.52$. Красные линии ограничивают область зонного метамагнетизма, черная пунктирная линия указывает критерий Стонера (14), где E_F берется для парамагнитной фазы для данного n .

к выполнению, но не выполнен. Концентрационный интервал, в котором наблюдается метамагнитный переход, существенно зависит от U : на рис. 4 представлен интервал $1.0t \lesssim U \lesssim 2.5t$, для которого концентрационный интервал оказывается достаточно широким, с увеличением параметра U область существования метамагнетизма постепенно сужается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами был исследован метамагнитный фазовый переход в металлах с ГЦК решеткой в рамках модели Хаббарда, имеющих, при определенном выборе

параметров спектра, особенность плотности состояний в виде узкого плато ван Хофа. В заключение можно сделать вывод, что ключевую роль в формировании зонного метамагнетизма играет кривизна функции плотности состояний и ее значение на уровне Ферми, зависящее от концентрации электронов. Полученные полевые зависимости демонстрируют характерное для зонного метамагнетизма поведение. Зависимости характеристик метамагнетизма $h_c(n)$ и $\Delta m(n)$ показывают, как возникает и как исчезает метамагнитный фазовый переход. Фазовая диаграмма $U-n$ позволяет оценить область метамагнетизма в параметрах (U, n). В будущем было бы полезно изучить влияния температуры и параметра t на характер перехода. Полученные результаты представляют интерес для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований данного явления.

Исследования выполнены в рамках темы государственного задания «Квант», № 122021000038-7. В расчетах был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wohlfarth E., Rhodes P. // Philos. Mag. 1962. V. 7. No. 83. P. 1817.
2. Левитин Р.З., Маркосян А.С. // УФН. 1988. Т. 155. № 8. С. 623; Levitin R., Markosyan A.S. // Sov. Phys. Usp. 1988. V. 31. No. 8. P. 730.
3. Shimizu M. // J. Physics. 1982. V. 43. No. 1. P. 155.
4. Igoshev P.A., Irkhin V.Y. // Phys. Lett. A. 2022. V. 438. P. 128107.
5. Игошев П.А., Ирхин В.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 11. С. 741; Igoshev P.A., Irkhin V.Y. // JETP Lett. 2019. V. 110. P. 727.
6. Igoshev P.A., Irkhin V.Y. // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. P. 1282.
7. Adachi K., Matsui M., Kawai M. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 46. No. 5. P. 1474.
8. Mushnikov N.V., Goto T. // Phys. Met. Metallogr. 2002. V. 93. No. Suppl. 1. P. 88.
9. Mushnikov N.V., Goto T. // J. Phys. Cond. Matter. 1999. V. 11. No. 41. P. 8095.
10. Sakakibara T., Goto T., Yoshimura K. // Phys. Lett. A. 1986. V. 117. No. 5. P. 243.
11. Goto T., Fukamichi K., Sakakibara T., Komatsu H. // Solid State Commun. 1989. V. 72. No. 9. P. 945.
12. Александрян В.В., Лагутин А.С., Левитин Р.З. и др. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. № 1. С. 271; Aleksandryan V., Lagutin A., Levitin R. et al. // Sov. Phys. JETP. 1985. V. 62. No. 1. P. 183.
13. Габелко И.Л., Левитин Р.З., Маркосян А., Снегирев В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 7. С. 360; Gabelko I., Levitin R., Markosyan A., Snegirev V. // JETP Lett. 1987. V. 45. No. 7. P. 458.
14. Fukamichi K., Yokoyama T., Saito H. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. No. 13. Art. No. 134401.
15. Mushnikov N.V., Goto T., Andreev A.V. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. No. 6. Art. No. 064433.
16. Yamada H., Mushnikov N.V., Goto T. // J. Phys. Chem. Solids. 2002. V. 63. No. 6-8. P. 1189.
17. Mushnikov N.V., Goto T., Kamishima K. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. No. 10. P. 6877.
18. Gama S., Coelho A.A., de Campos A. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. No. 23. Art. No. 237202.
19. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr K.A. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. No. 23. P. 4494.
20. Tegus O., Brück E., Zhang L. // Phys. B. Cond. Matter. 2002. V. 319. No. 1-4. P. 174.
21. Yamada H. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. No. 17. P. 11211.
22. Goto T., Fukamichi K., Yamada H. // Phys. B. Cond. Matter. 2001. V. 300. No. 1-4. P. 167.
23. Yamada H., Goto T. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. No. 18. Art. No. 184417.
24. Goto T., Shindo Y., Takahashi H., Ogawa S. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. No. 21. P. 14019.
25. Belitz D., Kirkpatrick T., Rollbühler J. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. No. 24. Art. No. 247205.
26. Yamada H. // Phys. B. Cond. Matter. 2007. V. 391. No. 1. P. 42.
27. Berridge A., Grigera S., Simons B., Green A. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. No. 5. Art. No. 054429.
28. Wysokiński M.M., Abram M., Spalek J. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. No. 8. Art. No. 081108.
29. Sandeman K., Lonzarich G., Schofield A. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. No. 16. Art. No. 167005.
30. Berridge A. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. No. 23. Art. No. 235127.
31. Yamase H. // New J. Phys. 2023. V. 25. No. 3. Art. No. 033004.
32. Igoshev P., Katanin A. // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. No. 11. Art. No. 115105.
33. Neznakhin D.S., Radzivonchik D.I., Gorbunov D.I. et al. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. No. 22. Art. No. 224432.
34. Radzivonchik D.I., Neznakhin D.S., Lukoyanov A.V. // J. Phys. Chem. Solids. 2022. V. 163. Art. No. 110552.
35. Мория Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. М: Мир, 1988. 287 с.

Metamagnetism of itinerant electrons in the Hubbard model for the fcc lattice caused by the van Hove singularity

F. A. Vasilevskiy^{1, 2, *}, P. A. Igoshev¹, V. Yu. Irkhin¹

¹*Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108, Russia*

²*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russia*

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

We investigated the itinerant metamagnetic phase transition in metals within the Hubbard model for a face-centered cubic lattice. The ratio of the transfer integral between the nearest and next-to-nearest neighbors is chosen to provide strong van Hove singularity in the density of states. The magnetic field dependencies of magnetization in the transition region are obtained, and the influence of model parameters on the character of the phenomenon is investigated.

Keywords: itinerant metamagnetism, Hubbard model, van Hove singularities, magnetic first order phase transitions

УДК 621.762:669.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni_3Al , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

© 2024 г. Л. И. Шевцова^{1, *}, М. А. Есиков^{1, 2}, А. И. Гаврилов³, Е. А. Ложкина¹,
Д. Е. Шевцов¹, Я. А. Мерзликина¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт гидродинамики имени М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

*E-mail: edeliya2010@mail.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Исследованы компакты, полученные в результате различной длительности механоактивации смесей, по составу соответствующих сплавов марок ВКНА-1В и ВКНА-4У, с последующим электроискровым спеканием. Максимальный уровень прочности при растяжении компактированных материалов состава ВКНА-1В составляет 1200 МПа, для ВКНА-4У — 1100 МПа, и достигнут после проведения 3.5 мин механоактивации.

Ключевые слова: интерметаллид Ni_3Al , сплав ВКНА, электроискровое спекание, механоактивация, легирование, прочность

DOI: 10.31857/S0367676524090173, EDN: OCWVZG

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день сплавы ВКНА (отечественные сплавы на основе Ni_3Al), полученные методом направленной кристаллизации, широко применяются в производстве авиационных газотурбинных двигателей для повышения срока службы деталей горячего тракта и снижения их веса [1]. Однако улучшение эксплуатационных характеристик материалов на основе Ni_3Al остается актуальной задачей современного материаловедения [1–5]. Создание материалов с микроструктурной структурой, обладающих высоконеравновесным состоянием, будет способствовать повышению их удельных характеристик [6]. Процесс предварительной непродолжительной механической активации (МА), помимо интенсивного перемешивания и диспергирования порошковой смеси, формирует высокодефектные структурные состояния, которые обеспечивают необходимые условия для реализации низкотемпературного твердофазного синтеза [7]. Добавление в порошковую смесь, содержащую никель

и алюминий, легирующих элементов, которые по химическому составу соответствуют сплавам марок ВКНА-1В и ВКНА-4У, проведение кратковременной МА и последующего электроискрового спекания (SPS) позволят синтезировать компактированный материал на основе интерметаллида Ni_3Al с повышенным комплексом механических свойств. В опубликованной ранее работе [5] были представлены результаты исследования сплава ВКНА-1В, сформированного указанным способом при различных температурах спекания. Выявлено, что рекомендуемой температурой спекания для получения компактированного материала состава ВКНА-1В с высоким уровнем прочности при изгибе (1640 МПа) является температура, равная 1150 °С. Целью данной работы является исследование влияния времени предварительной МА реагирующих компонентов и давления прессования в процессе SPS-спекания на структуру и прочность при растяжении компактированных материалов на основе Ni_3Al .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве материалов для исследований использовали объемные компакты, которые были получены спеканием подготовленных порошковых смесей, по составу соответствующих сплавам марок ВКНА-1В и ВКНА-4У (сплавы на основе Ni_3Al) [4, 5]. Предварительную механоактивацию смесей порошков чистых элементов, химический состав и дисперсность которых отражены в табл. 1, выполняли в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (Россия) с водяным охлаждением. Шары диаметром 8 мм взаимодействовали с реагентами с центробежным ускорением 40 g. Для планетарной мельницы АГО-2 отношение массы шаров к массе смеси составляет 1:20 (масса смеси равна 10 г; масса шаров – 200 г) [8]. В мельнице находятся два барабана объемом 160 см³ каждый. В качестве рабочей среды использовали аргон, который позволяет предотвратить окисление реагентов во время МА. Полученные в результате МА механокомпозиты вынимали из барабанов в боксе, наполненном аргоном.

Механоактивацию реагентов проводили при различной длительности работы мельницы: 1.5, 3.5 и 5 мин. Предложенный временной диапазон был определен из следующих соображений: при проведении МА свыше 5 мин происходил заметный натир мелющими телами, а при времени МА равном менее 1 мин не было обнаружено равномерного смешения реагентов. Время МА является важным параметром для формирования материалов в процессе синтеза [7, 9]. Образованные

механокомпозиты исследовали методами рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

Электроискровое спекание (SPS) механоактивированных смесей выполняли на установке LABOX-1575 (SinterLand, Япония). Режимы SPS были определены на основе данных проанализированной литературы и ранее проведенных исследований [4, 5, 8, 10]. Для повышения плотности компактов было решено увеличить давление прессования до 60 МПа. В графитовую пресс-форму засыпали 40 г порошковой смеси для каждого эксперимента по выбранным режимам, которые приведены в табл. 2. Графитовую бумагу толщиной 0.2 мм использовали в качестве защиты пресс-формы от взаимодействия со спекаемым материалом. Затем в камере создавали вакуум до 10⁻⁴ атм. Материал нагревали за счет пропускания непосредственно через пресс-форму постоянного пульсирующего тока с циклом: 40 мс вкл. – 12 мс выкл. Температуру на поверхности матрицы пресс-формы в области глухого отверстия определяли инфракрасным пирометром. Полученные компакты в виде таблеток имели высоту равную ~ 8 мм и диаметр 29 мм. Масса готовых образцов составила около 40 г. Далее методом гидростатического взвешивания определяли плотность компактов. Справочные значения плотности сплавов ВКНА-1В и ВКНА-4У были взяты равными 7.94 и 7.91 г/см³ соответственно [11].

Структурный анализ спеченных заготовок проводили с использованием методов оптической микроскопии на микроскопе Carl Zeiss Axio Observer

Таблица 1. Состав порошковых смесей, соответствующих маркам сплавов на основе Ni_3Al – ВКНА-1В и ВКНА-4У

Номер	Сплав	Состав, масс. %								
		Ni	Al	Cr	Mo	W	Ti	Co	C	Hf
1	ВКНА-1В	76.9	8.5	5.5	3.5	3.0	3.0	—	0.05	0,3
2	ВКНА-4У	74.4	8.5–9.5	4.5–5.5	5.0	2.5	0.6–1.2	3.5–4.5	0.02	—
Дисперсность порошка, мкм		5–10	20–60	80–120	5–10	10–30	10–30	20–40	15–50	60–80

Таблица 2. Характеристики режимов спекания методом SPS и плотность полученных образцов из сплавов на основе алюминиды никеля

№ режима	Марка сплава	Температура спекания, °С	Давление прессования, МПа	Время выдержки, мин	Скорость нагрева °С/мин	Плотность, г/см ³	Относиельная плотность, %
1	ВКНА-1В	1150	40	5	70	7.72	97.28
2	ВКНА-4У					7.79	98.48
3	ВКНА-1В	1100	60		15	7.73	97.41
4	ВКНА-4У					7.75	97.98

Z1m в режиме светлого поля. Пробоподготовка включала в себя несколько основных операций: запрессовка исследуемых материалов в полимерную матрицу; последовательное механическое шлифование с использованием абразивных кругов различной зернистости (от 100 до 5 мкм) и полирование поверхности шлифов с использованием водного раствора оксида алюминия (с размером частиц ~ 3 мкм) и карбида кремния (с размером частиц 40 нм). Образцы для исследований были получены с использованием проволочно-вырезного электроискрового станка Sodick AG400L. Выявление дефектов внутреннего строения компактированных материалов было выполнено на химически нетравленных шлифах. Из-за возможности формирования в процессе SPS анизотропной структуры, исследование структуры спеченных материалов было проведено в двух взаимно-перпендикулярных сечениях. Изучение морфологии механокомпозитов, структурных особенностей полученных компактов и фрактографические исследования образцов проводили с применением растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Merlin, оснащенного анализатором для микрорентгеноспектрального анализа.

Предел прочности при растяжении является важной характеристикой материалов на основе алюминидов, определяющей их способность сопротивляться деформации при нагрузке. Прочностные испытания исследуемых материалов в условиях одноосного растяжения при комнатной температуре были проведены на универсальной вакуумной испытательной машине типа Поляни с подвижным нижним захватом. Образцы для испытаний имели плоскую гантелеобразную форму с размерами рабочей части равными $13 \times 2 \times 0.7$ мм³. Скорость деформации при растяжении составляла $2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Для определения среднего значения прочности полученного материала было испытано пять образцов одного состава. Доверительный интервал рассчитывали с использованием методов статистической обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено ранее, механическую активацию порошковых смесей, по химическому составу соответствующих сплавов на основе алюминидов никеля, выполняли при различных временах

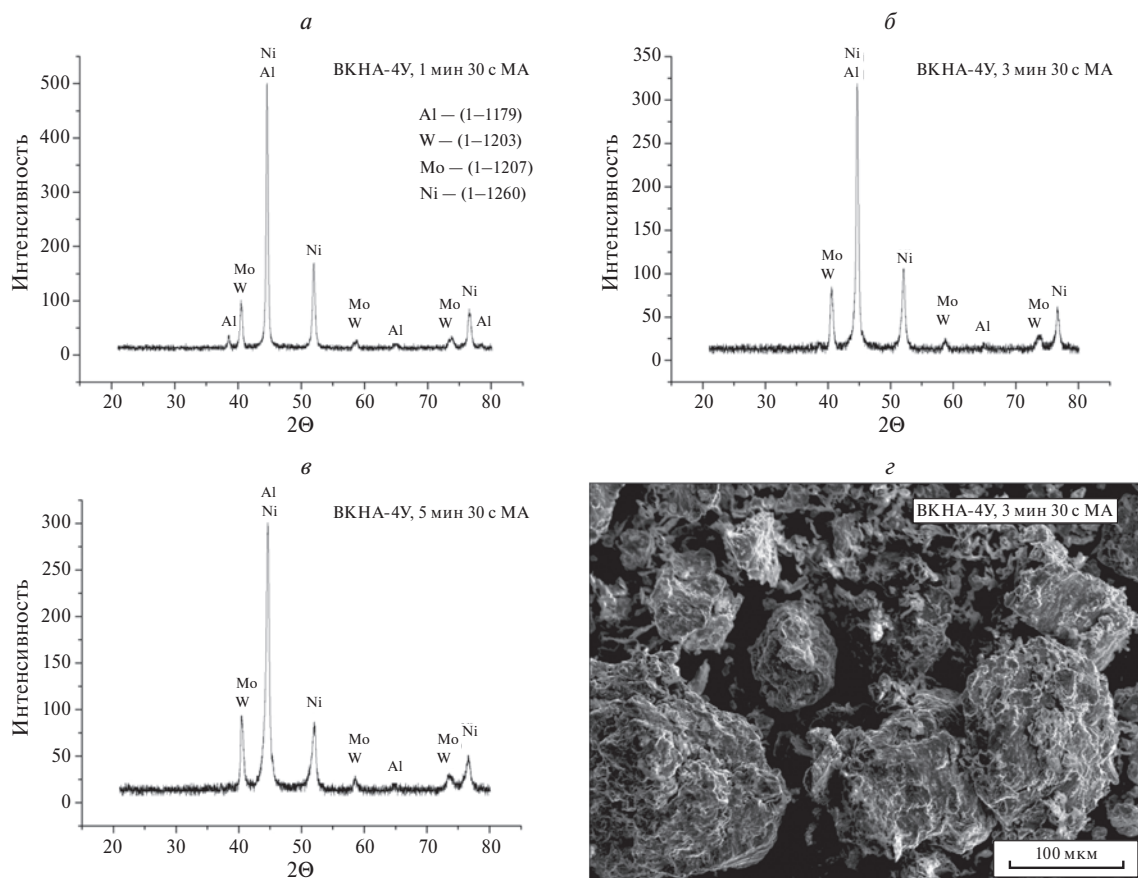


Рис. 1. Рентгенограммы механоактивированных при различных временах реакционных смесей состава ВКНА-1В (а, б); ВКНА-4У (в). Морфология механокомпозита состава ВКНА-4У после 3.5 мин МА.

активации. На примере смеси состава ВКНА-1В рассмотрим, как происходило формирование механокомпозитов. В результате 1.5 мин механоактивации смеси состава ВКНА-1В образуются заготовки механокомпозитов с низкой контактной поверхностью компонентов, как описано в работе [7]. На рентгенограмме, которая изображена на рис. 1а, зафиксированы пики основных элементов, таких как никель, алюминий, а также молибден и вольфрам. В результате последующего увеличения времени МА смеси до 3.5 мин образуются механокомпозиты пластинчатой формы (рис. 1з) [8]. При дальнейшем увеличении времени МА смеси состава ВКНА-1В до 5 мин на рентгенограмме (рис. 1в) было зафиксировано уширение и сглаживание пиков алюминия, что может быть связано с переходом алюминия в рентгеноаморфное состояние или формированием твердого раствора алюминия в никеле [12, 13]. Однако данный переход является нежелательным, так как в работе получение сплава предполагается непосредственно в процессе SPS из исходных реагентов. Таким образом, на основании проведенных с применением рентгенофазового анализа исследований определен оптимальный режим МА для формирования плотных объемных компактов состава ВКНА-1В и состава ВКНА-4У:

время МА составляет 3 мин 30 с, а центробежное ускорение шаров – 40 g.

Анализируя снимки структуры образцов из сплавов ВКНА (рис. 2), полученных методом SPS при различных режимах, можно сделать вывод о том, что их структура неоднородная. Крупные дефекты в виде трещин (рис. 2в и 2з) обнаружены у компактов двух составов, полученных спеканием при 1100 °С и повышенном давлении прессования (60 МПа). Таким образом, данный режим спекания не подходит для формирования малодефектных заготовок. Для всех исследуемых материалов характерно наличие дефектов в виде микропор. В структуре компактов двух различных составов присутствуют включения, отличающиеся по цвету от основного материала (на рис. 2 выделены стрелками). На снимках структуры спеченного сплава ВКНА-4У, полученных методом РЭМ, области этих включений светлее основного материала (рис. 3а). Аналогичные включения были зафиксированы в ранее опубликованной работе [14]. Представленные в указанной работе карты элементов подтверждают наличие вольфрама в центре светлой области, и вольфрама и молибдена по ее периферии.

В качестве примера на рис. 3а–3в представлены снимки структуры сплава ВКНА-4У,

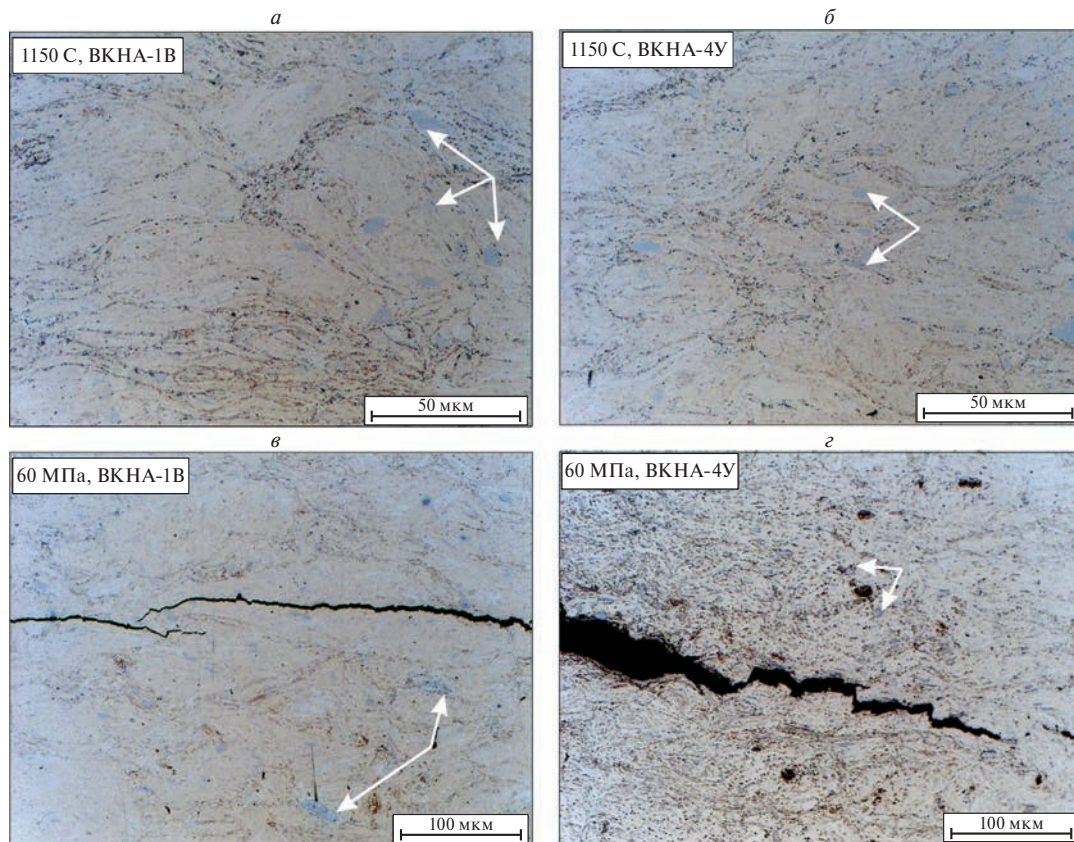


Рис. 2. Структура спеченных по различным режимам SPS материалов состава ВКНА-1В и ВКНА-4У. Оптическая микроскопия.

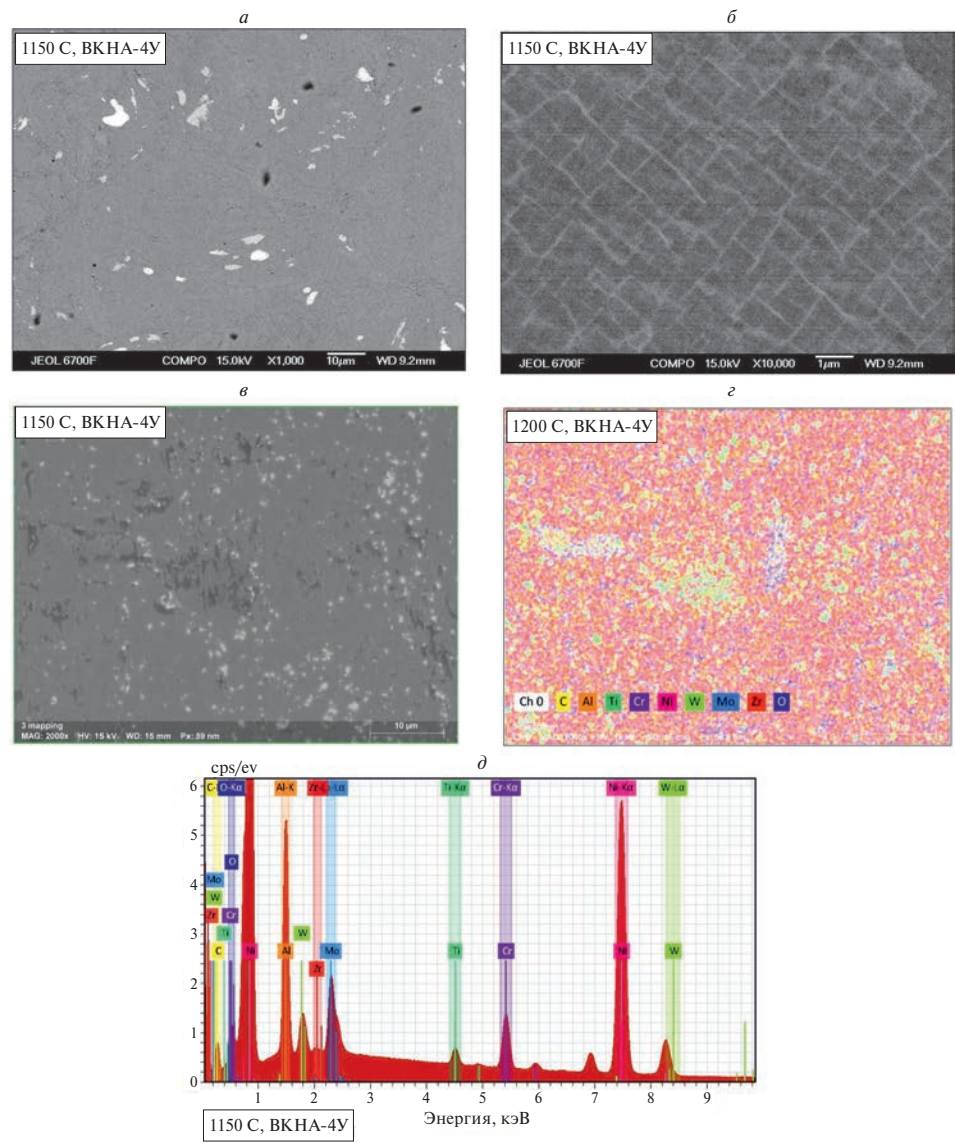


Рис. 3. Структура сплава ВКНА-4У, спеченного методом SPS при 1150 °С и 40 МПа (а–в), и результаты микрорентгено-спектрального анализа (г, д). Растровая электронная микроскопия.

Таблица 3. Распределение элементов в спеченном при 1150 °С и 40 МПа сплаве ВКНА-4У по результатам микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	C	Al	Ti	Cr	Ni	W	Mo	O	Co
Ат. номер	6	13	22	24	28	74	42	8	27
Мас. %	3.30	7.71	1.24	5.11	71.51	1.66	4.62	0.99	3.86

сформированного в результате спекания при 1150 °С и 40 МПа, полученные с применением РЭМ. Результаты проведенного микрорентгеноспектрального анализа исследуемых образцов отражены в табл. 3 и на рис. 3д. Из табл. 3 видно, что в структуре исследуемого компатированного материала зафиксировано наличие всех входящих в состав

элементов примерно в том же соотношении, которое было задано изначально. Основными элементами в исследуемой области являются никель и алюминий. Изображения, полученные при большем увеличении (рис. 3б), свидетельствуют о наличии частиц Ni_3Al кубовидной формы размером 0.5–2 мкм.

Таблица 4. Прочностные свойства материалов типа ВКНА, полученных спеканием механоактивированных порошков при различных режимах SPS

Номер режима	Марка сплава	Температура спекания, °С	Давление прессования, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа
1	ВКНА-1В	1150	40	1200±100
2	ВКНА-4У			1100±70
3	ВКНА-1В	1100	60	730±60
4	ВКНА-4У			1050±50

Результаты прочностных испытаний на одноосное растяжение образцов, полученных при спекании при различных режимах механоактивированных порошков сплавов марки ВКНА-1В и ВКНА-4У, отражены в табл. 4 и на рис 4а. Из табл. 4 видно, что материалы, полученные спеканием при 1150 °С, обладают высоким уровнем предела

прочности при растяжении при комнатной температуре. Предел прочности на растяжение компакта из интерметаллида Ni₃Al, сформированного в процессе SPS при аналогичных условиях, равен 400 МПа [8]. Спеченные при 1150 °С компакты с предварительной МА в течение 3.5 мин обладают наиболее высоким уровнем прочности при

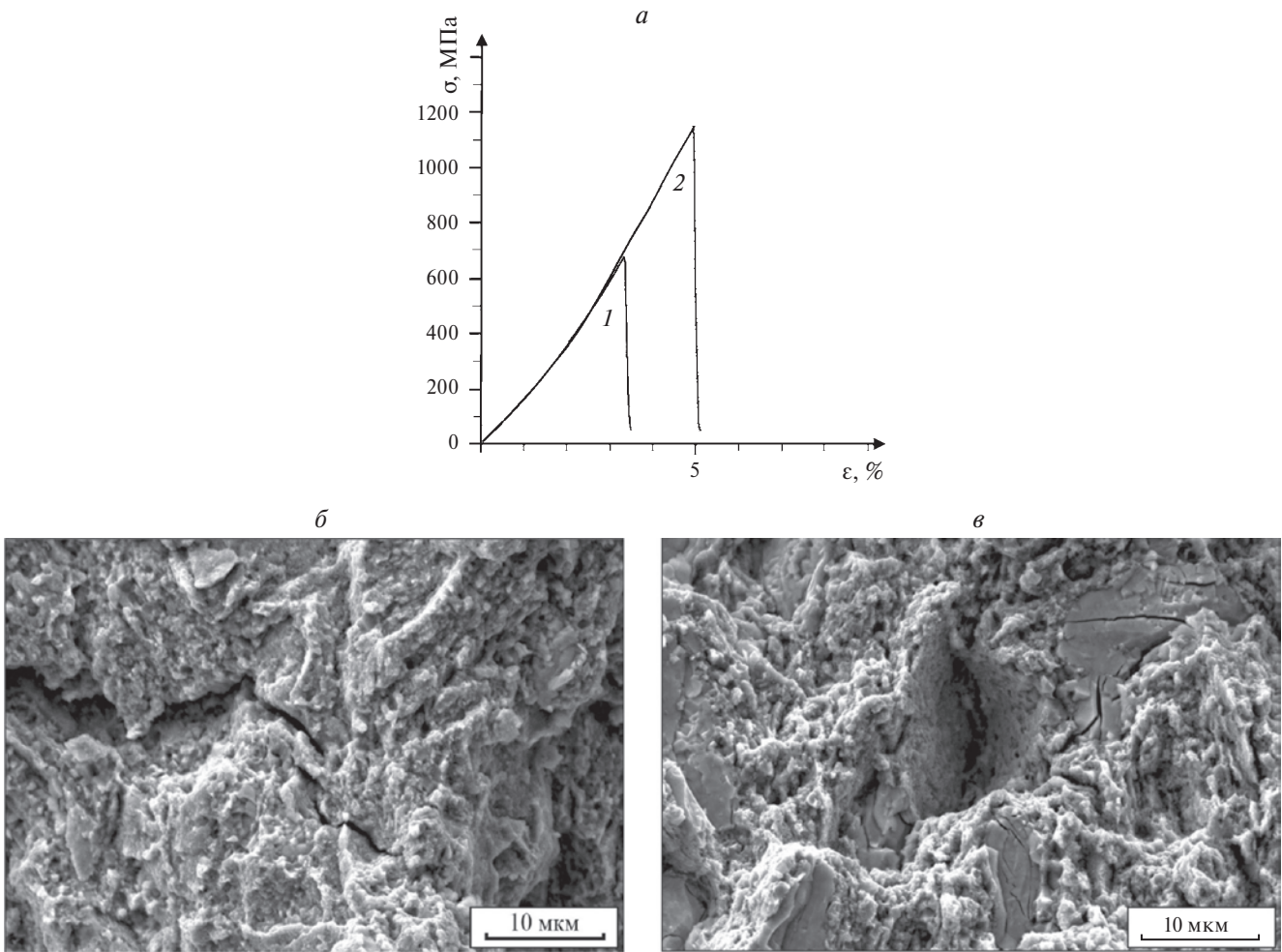


Рис. 4. Кривая ($\sigma - \epsilon$) деформации растяжения при температуре испытания 20 °С сплава ВКНА-1В (кривая 1) и ВКНА-4У (кривая 2), полученных методом SPS при 60 МПа (а). Фрактограммы после испытаний на одноосное растяжение спеченного при 60 МПа сплава ВКНА-1В (б); ВКНА-4У (в).

растяжении равным (1200 ± 100) МПа для сплава ВКНА-1В, и 1100 ± 70 МПа для сплава ВКНА-4У. Для сравнения полученных результатов были испытаны образцы из сплавов аналогичного состава, спеченных при 1150°C , но с предварительной МА в течение 1.5 мин. Предел прочности при растяжении таких материалов находится на уровне 1000 МПа. Это еще раз подтверждает правильность выбора длительности МА, равной 3.5 мин. Предел прочности при растяжении монокристаллического сплава ВКНА-1В с кристаллографической ориентацией [111] в термически обработанном (ТО) состоянии составляет 1350 МПа, а для ВКНА-4У — 1340 МПа [15]. Следовательно, прочность исследуемых материалов близка по значению прочности сплавов ВКНА, получаемых традиционным способом. Относительное удлинение при растяжении компактированного сплава составило 6%, что не отличается от значения пластичности сплава ВКНА, полученного литьем [16]. В работе [16] этот показатель для литого сплава после ТО удалось повысить до 16%. Таким образом, предлагаемый способ формирования компактированных материалов на основе Ni_3Al с применением МА и последующего SPS является перспективным. Вопрос влияния последующей термообработки на пластичность компактов является предметом дальнейших исследований.

Проведенный фрактографический анализ области разрыва исследуемых компактируемых материалов состава ВКНА после испытания на одноосное растяжение свидетельствует об их хрупком разрушении. Следует отметить, что при изучении изломов материалов двух типов, полученных спеканием при увеличении давления прессования до 60 МПа, наблюдается интеркристаллитное разрушение (рис. 4б и 4в). Этим можно объяснить снижение прочности сформированных при 60 МПа материалов. Для сплава ВКНА-1В, спеченного при 1150°C и давлении прессования, равном 40 МПа, характерен преимущественно транскристаллитный излом и, соответственно, наиболее высокие прочностные характеристики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа результатов проведенных исследований определен наиболее благоприятный режим механоактивации для формирования плотных спеченных материалов на основе интерметаллида Ni_3Al : МА в течение 3.5 мин с центробежным ускорением шаров равным 40 g. В результате спекания методом SPS получены компакты из порошковых композиций, соответствующих по составу маркам ВКНА-1В и ВКНА-4У, с плотностью до 98.5% от справочной плотности данных сплавов. Выявлено, что повышение давления прессования при спекании до 60 МПа приводит к образованию трещин в структуре компактированных материалов двух составов.

Установлено, что оптимальным режимом спекания является нагрев при максимальной температуре, равной 1150°C , с приложением давления 40 МПа. Существенной разницы между результатами спекания двух составов не наблюдается. Сплавы, полученные по такому режиму, обладают наиболее высоким уровнем прочности при растяжении, равным 1200 ± 100 МПа, для сплава ВКНА-1В и (1100 ± 70) МПа для сплава ВКНА-4У. Эти значения в три раза превосходят прочность интерметаллида Ni_3Al , полученного методом SPS при аналогичных условиях, и находятся на уровне прочности сплава ВКНА-1В, полученного традиционным способом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля. М: ВИАМ, 2018.
2. Mardiha P., Bahrami A., Mohammadnejad A. // Sci. Sinter. 2019. V. 51. P. 401.
3. Frage N., Kalabukhov S., Wagner A., Zaretsky E.B. // Intermetal. 2018. V. 102. P. 26.
4. Bazyleva O.A., Efimochkin I.Y., Arginbaeva E.G. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2021. V. 12. P. 307.
5. Шевцова Л.И. // Металлург. 2023. № 8. С. 63; Shevtsova L.I. // Metallurgist. 2023. V. 67. P. 1146.
6. Ковалевская Т.А., Данейко О.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 7. С. 776; Kovalevskaya T.A., Daneyko O.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 7. P. 776.
7. Шкодич Н.Ф., Кочетов Н.А., Рогачев А.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 5. С. 650; Shkodich N.F., Kochetov N.A., Rogachev A.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2007. V. 71. No. 5. P. 650.
8. Шевцова Л.И., Корчагин М.А., Есиков М.А. и др. // Металлург. 2021. № 11. С. 56. Shevtsova L.I., Korchagin M.A., Esikov M.A. et al. // Metallurgist. 2022. No. 65. No. 11–12. P. 1273.
9. Собачкин А.В., Логинова М.В., Ситников А.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 5. С. 629; Sobachkin A.V., Loginova M.V., Sitnikov A.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 5. P. 629.
10. Жезу М., Васильев А.Е., Иванов О.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 687; Zhezhu M., Vasil'ev A.E., Ivanov O.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 687.
11. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. машиностр. 2011. № SP2. С. 13.
12. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Корчагин М.А. // ФММ. 2011. Т. 111. № 2. С. 195.
13. Осипов Д.А. Микроструктура и физико-механические свойства сплавов на основе Ni_3Al в зависимости от условий предварительной обработки

- прекурсоров и синтеза. Автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2023. 29 с.
14. Шевцова Л.И., Есиков М.А., Малютин Ю.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2024. Т. 50. № 2. С. 3.
15. Бунтушкин В.П., Базылева О.А., Буркина В.И. // Авиац. матер. и технол. 2015. № 1. С. 34.
16. Оспенникова О.Г., Базылева О.А., Евгенов А.Г. и др. // Авиац. матер. и технол. 2016. № 1. С. 36.

Investigation of the influence of mechanical activation time on the formation of the Ni₃Al-based high alloys obtained by spark plasma sintering

L. I. Shevtsova^{1, *}, M. A. Esikov^{1, 2}, A. I. Gavrilov³, E. A. Lojkina¹,
D. E. Shevtsov¹, Ya. A. Merzlikina¹

¹*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073, Russia*

²*Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia*

³*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630128, Russia*
*e-mail: edeliya2010@mail.ru

Compacts obtained because of different times of mechanical activation of mixtures corresponding to alloys of VKNA-1V and VKNA-4U grades, with subsequent spark plasma sintering, were studied. The maximum level of tensile strength of compact materials of VKNA-1V is 1200 MPa, and for the VKNA-4U is 1100 MPa, and was achieved after 3.5 minutes of mechanical activation.

Keywords: Ni₃Al intermetallic compound, spark plasma sintering, mechanical activation, alloying, strength

УДК 538.971

ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ УСИЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В НЕЙТРОННЫХ ЛОВУШКАХ С ПОКРЫТЫМИ СВЕРХТЕКУЧИМ ГЕЛИЕМ ШЕРОХОВАТЫМИ СТЕНКАМИ

© 2024 г. В. Д. Кочев¹, Т. И. Могилук², С. С. Костенко³, П. Д. Григорьев^{1, 4, *}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт», Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук», Черноголовка, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической физики
имени Л.Д. Ландау Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: grigorev@itp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Пленка жидкого гелия на поверхности материальных ловушек ультрахолодных нейтронов защищает нейтроны от поглощения стенками ловушек. Используя шероховатость поверхности и электростатическое поле, можно удерживать гелиевую пленку достаточной толщины на всей высоте ловушки. В работе выполнен расчет распределения поля вблизи острия такой шероховатости стенки ловушки и оценено влияние этого поля на удержание гелия.

Ключевые слова: ультрахолодные нейтроны, нейтронные ловушки, жидкий гелий, электрическое поле

DOI: 10.31857/S0367676524090185, EDN: OCWAOA

ВВЕДЕНИЕ

Для физики элементарных частиц, астрофизики и космологии очень важным параметром является время жизни нейтрона τ_n [1–5]. От него зависит процесс первичного нуклеосинтеза после Большого взрыва, а в сочетании с данными измерений спин-электронной асимметрии в экспериментах по распаду поляризованных нейтронов [6–8] можно получить отношение векторной и аксиальной констант связи слабого взаимодействия.

К настоящему времени прецизионные измерения времени жизни нейтрона τ_n делают с использованием специальных ловушек (т.н. нейтронных бутылок [9–13]) для ультрахолодных нейтронов (УХН), в которых УХН сверху удерживаются гравитационным полем, а снизу и по бокам — материалом, слабо поглощающим нейтроны и создающим потенциальный барьер V_0 . Последние измерения, проведенные с использованием таких ловушек [12], дают значение $\tau_n = 881.5 \pm 0.7$ (стат.) ± 0.6 (сист.) секунды (здесь и далее приведены также оценки статистической и систематической погрешностей).

Наличие у нейтрона магнитного момента позволяет использовать метод магнито-гравитационного захвата УХН [14–19], и последние измерения с использованием этого метода [19] дают $\tau_n = 877.75 \pm 0.28$ (стат.) $+0.22/-0.16$ (сист.) секунды. Заявленная ошибка этих методов не превышает 1 с, однако полученные значения τ_n различаются почти на 4 с, т.е. доверительные интервалы значений, полученных разными методиками, даже не накладываются. Предположительно, это расхождение возникает из-за недооценки потерь УХН в как в материальных, так и в магнитных ловушках. В магнитных ловушках эта недооценка может быть связана с переворотом спина нейтрона в неоднородном магнитном поле B , которое в силу условия $\text{div} B = 0$ и неоднородности B кроме компоненты вдоль оси z обязательно содержит перпендикулярные компоненты, переворачивающие спин. В материальных ловушках ошибки оценки потерь УХН из-за поглощения нейтронов стенками ловушек могут возникнуть из-за шероховатостей стенок, из-за неучтенных примесей, из-за ошибок геометрической экстраполяции, и т.д. Основной альтернативой

использованию УХН для измерения τ_n является метод пучка холодных нейтронов [20–22], который дает $\tau_n = 887.7 \pm 1.2$ (стат.) ± 1.9 (сист.) секунды [21], и это значение расходится со значениями, полученными другими методами еще больше, что является известной и до сих пор не разрешенной проблемой.

Скорость утечки нейтронов из материальных ловушек УХН зависит от типа материала, которым покрыты стенки и дно ловушки. На данный момент чаще всего используют масло Fomblin [9–12], которое удерживают на низкой температуре ($T < 90$ К) с целью уменьшения неупругого рассеяния нейтронов. Серьезной проблемой является шероховатость поверхности, которая делает невозможным точный расчет вероятности потери УХН при каждом столкновении. Отношение поверхности к объему в материальных ловушках и потери УХН на стенках ловушки можно уменьшить, увеличив размер ловушки, однако дальнейшее увеличение размера ловушек УХН кажется технически сложным и не очень полезным, поскольку основные потери нейтронов происходят при их столкновениях с дном ловушки, а не со стенками. Скорость столкновений нейтронов с дном ловушки определяется кинетической энергией УХН вдоль оси z и не зависит от размера ловушки. Следовательно, точность измерений τ_n в традиционных ловушках УХН, по-видимому, достигла своего предела.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХТЕКУЧЕГО ГЕЛИЯ В КАЧЕСТВЕ БАРЬЕРА ДЛЯ НЕЙТРОНОВ

Возможным улучшением методики, теоретически позволяющим дальнейшее снижение скорости утечки нейтронов из ловушек УХН является предложенное нами [23–25] покрытие шероховатых стенок ловушки за счет ван-дер-ваальсового притяжения тонкой пленкой жидкого сверхтекучего ^4He , который не поглощает нейтроны [26–28]. Главная проблема этой идеи в том, что толщина пленки ^4He на боковых стенках слишком тонкая $d_{\text{He}} \approx 10$ нм, в то время как глубина проникновения нейтронов в жидкий ^4He составляет $\kappa_{\text{He}}^{-1} = \hbar / \sqrt{2m_n V_0^{\text{He}}} \approx 33.3$ нм. Эта проблема решается подачей разности потенциалов между боковой стенкой ловушки УХН и электродом, что приводит к усилению электрического поля около шероховатостей стенки. В результате происходит притяжение ^4He к остриям шероховатостей, и толщина слоя выравнивается (см. рис. 1 в [25]). Искусственно делать шероховатыми и прикладывать электрическое напряжение имеет смысл только к боковым стенкам ловушки УХН, поскольку толщина пленки гелия на дне ловушки определяется только количеством жидкого гелия и может быть сделана произвольной. У обычной материальной

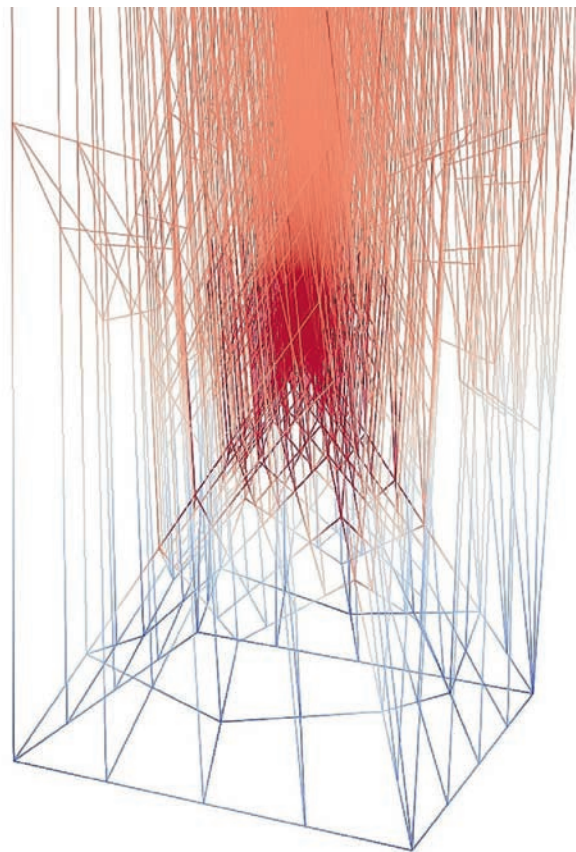


Рис. 1. Расчетная сетка конечных элементов для пирамид размером $l_R = h_R = 1$ мкм. Цветом показано распределение коэффициента усиления электрического поля $E(\vec{r})/E_0$.

ловушки УХН нет верхней крышки, УХН сверху удерживаются силой тяжести. Чтобы избежать потери гелия из-за подъема по стенкам вверх и дальнейшего утекания из ловушки, можно (1) использовать крышку, (2) налить гелий с другой стороны стенок, (3) препятствовать перетеканию гелия по стенкам ловушки. Приложенное электрическое поле и шероховатая поверхность стенки могут задержать гелий, так как его перетекание через острие теперь усложняется как утончением пленки, так и преодолением электростатического притяжения к области высокого поля. Утеkanie и другие потери гелия из ловушки УХН требуют дальнейшего изучения. Важно, чтобы гелий остался в ловушке за время бета-распада нейтрона $\tau_n \approx 15$ мин.

У предложенной конфигурации, однако, есть ряд недостатков. Во-первых, ^4He обеспечивает очень малый оптический потенциальный барьер $V_0^{\text{He}} \approx 18.5$ нэВ для нейтронов, что значительно меньше барьера $V_0^F \approx 106$ нэВ масла Fomblin. Фазовый объем УХН и их плотность в ловушке ^4He уменьшается на фактор $(V_0^F/V_0^{\text{He}})^{3/2} \approx 13.7$ по сравнению с покрытием Fomblin, что увеличивает

статистическую ошибку. Однако этот недостаток компенсируется развитием установок, генерирующих нейтроны [29–30]. Во-вторых, требуется очень низкая температура $T < 0.5$ К, при которой концентрация пара ${}^4\text{He}$, неупруго рассеивающего нейтроны, экспоненциально мала (так, энергия испарения одного атома ${}^4\text{He}$ составляет 7.17 К ≈ 0.62 мэВ). При более высокой температуре пар ${}^4\text{He}$ неупруго рассеивает УХН, придавая им энергию $k_B T \gg V_0^{\text{He}}$.

Основным источником неупругого рассеяния УХН в ловушке с жидким ${}^4\text{He}$ при температуре ниже 0.5 К являются риплоны – кванты поверхностных волн, приводящие к линейной зависимости скорости рассеяния нейтронов от температуры [31], которая сохраняется даже при сверхнизких температурах. Однако сила взаимодействия нейтронов с риплонами довольно мала, что делает возможным хранение УХН в ловушках, покрытых ${}^4\text{He}$. Более того, линейная зависимость потерь УХН от их рассеяния на риплонах очень удобна для учета этой систематической ошибки.

В нашей работе [25] были предложены варианты геометрии электрода в ловушке и приведены оценки необходимой для достижения достаточного притяжения ${}^4\text{He}$ разности потенциалов между электродом и ловушкой, ~ 0.5 – 1.2 кВ в зависимости от выбранной геометрии. Кроме того, было оценено влияние этого электрического поля на дисперсию риплонов. Однако численный расчет и количественные оценки необходимого электрического напряжения для удержания пленки жидкого ${}^4\text{He}$ необходимой толщины в работе [25] были получены только для двумерной искусственной шероховатости стенок в виде периодических треугольных бороздок. В этой работе мы проводим численный расчет для трехмерной искусственной шероховатости стенок в виде периодической сетки из квадратных пирамид. Ожидается, что трехмерная модель шероховатой стенки дает большее усиление электрического поля вблизи острия шероховатостей (т.е. вершины пирамид в нашем случае), чем двумерная искусственная шероховатость. Это может упростить создание ловушек УХН нового типа, необходимых для измерения времени бета-распада нейтрона и для других нейтронных экспериментов.

Эффект усиления электрического поля вблизи вершины острой эквипотенциальной иглы радиусом r_e [32] по сравнению с периодической двумерной шероховатостью анализируется в (27) и (28) нашей статьи [25], а также в обсуждении после этого уравнения. Соответствующий выигрыш дается формулой $E(r)/E_0 \simeq l_R (r + r_e/2)^{-1}$, где l_R – это период шероховатости, а r – расстояние до острия иглы. Из-за перехода от двумерной к трехмерной шероховатости стенки он оказывается значительным и позволяет уменьшить приложенное электрическое напряжение в несколько раз. Однако

в реальных экспериментах шероховатость в виде тонких игл, соответствующих нулевому углу вершины, будет слишком хрупкой, поэтому полезен расчет усиления электрического поля вблизи трехмерной шероховатости в виде пирамиды с конечным углом вершины $\geq 45^\circ$. Такие пирамиды будут намного менее хрупкими и более устойчивыми как к механическим, так и к электростатическим напряжениям. Ниже приведены результаты такого расчета и их анализ.

ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ УСИЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ВБЛИЗИ ШЕРОХОВАТОСТЕЙ СТЕНКИ

В статье [25] мы аналитически вывели формулу (13) коэффициента усиления электрического поля $E(r)/E_0$ вблизи треугольного острия шероховатости в двумерном случае:

$$\frac{E(r)}{E_0} = \frac{1}{1 + 2\beta/\pi} \left(\frac{l_R}{r} \right)^{4\beta/(\pi + 2\beta)}, \quad (1)$$

где $\beta = \arctan(2h_R/l_R)$ – угол между боковой стороной треугольной шероховатости и шириной шероховатости l_R ; h_R – высота шероховатости.

В данной работе мы рассматриваем трехмерную модель шероховатой стенки в виде периодической в двух направлениях эквипотенциальной ($\varphi = 0$) сетки из квадратных пирамид, находящейся на расстоянии от плоского электрода ($\varphi = \varphi_0$). Параметрами l_R и h_R задаются, соответственно, как ширина основания и высота пирамиды (см. рис. 1 в [25]). Пирамиды плотно примыкают друг к другу, т.е. l_R также является расстоянием между вершинами пирамид и периодом вдоль обоих направлений вдоль боковой стенки.

Нами было произведено численное решение уравнения Лапласа для электрического потенциала $\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = 0$ с разностью потенциалов φ_0 между шероховатой сеткой и электродом и с периодическими граничными условиями между пирамидами, после чего было найдено распределение электрического поля $E(\vec{r}) = -\nabla \varphi(\vec{r})$ по объему задачи. Уравнение было решено методом конечных элементов с использованием пакета deal.II [33]. Исходная сетка конечных элементов была сгенерирована с помощью пакета Gmsh [34], пример расчетной сетки показан на рис. 1.

На рис. 2 показана зависимость коэффициента усиления электрического поля $E(r)/E_0$ от расстояния до острия пирамиды. Высота пирамиды была взята равной $h_R = 1$ мкм. Видно, что для острой пирамиды с узким основанием $l_R = 1$ мкм поле вблизи острия гораздо сильнее, чем для пологий пирамиды с основанием $l_R = 10$ мкм. Так, на расстоянии 0.025 мкм усиление примерно в 3 и в 1.9 раза соответственно. На расстоянии 0.1 мкм в обоих случаях

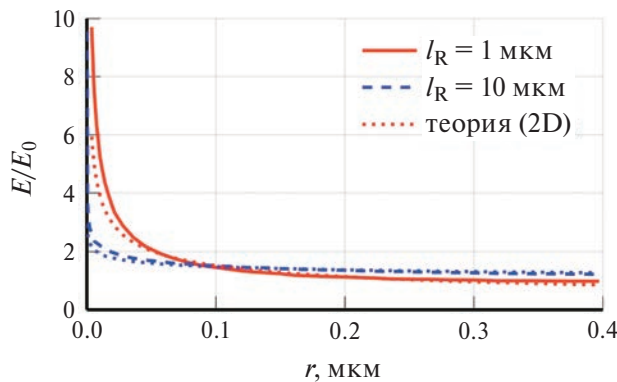


Рис. 2. Усиление электрического поля вблизи острого шероховатости стенки ловушки.

усиление примерно в 1.5 раза. Пунктирной линии соответствует формула (1), можно заметить, что качественно эффект в двумерном и трехмерном случаях не отличается.

На рис. 3 показан тот же график в двойном логарифмическом масштабе (расстояние r нормировано на ширину основания l_R). Видно, что в обоих случаях зависимость может быть фитирована степенным законом $E(r) \propto r^{-\alpha}$ с $\alpha \approx 0.5$ и 0.2 соответственно. Этот результат согласуется с анализом уравнения Лапласа в схожих граничных условиях (с конусом вместо пирамиды) [35], однако показатель степени α оценен ранее не был. Кроме того,

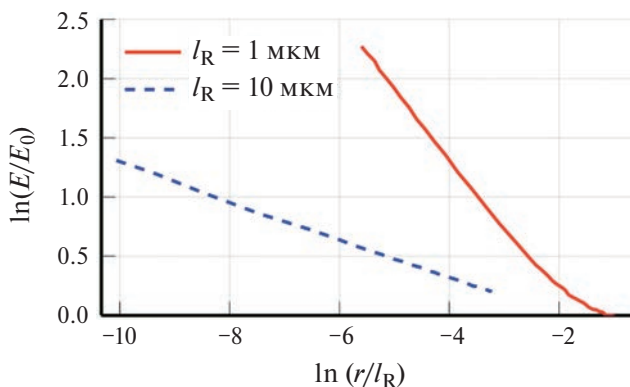


Рис. 3. Кривые из рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе.

в [35] рассматривался единичный конус, а не периодическая система, как в нашем случае.

Оценим теперь величину электрического поля вдали от шероховатостей E_0 , которое требуется для достижения достаточного притяжения ${}^4\text{He}$ к шероховатостям. В ловушке могут удерживаться только нейтроны с кинетической энергией $E < V_0^{\text{He}}$,

этому соответствует высота нейтронов над дном «нейтронной бутылки» не более $h_{\text{max}} = V_0^{\text{He}} / m_n g \approx 18$ см. На этой высоте электрическое поле (без учета коэффициента усиления, т.е. если считать его однородным) должно быть не меньше $E \geq E^* = \sqrt{4\pi\rho_{\text{He}}gh/(\epsilon_{\text{He}} - 1)} \approx 230$ кВ·см $^{-1}$ [24]. Нас интересует толщина пленки сверхтекучего ${}^4\text{He}$, достаточная для создания потенциального барьера для нейтронов $d \approx 0.1$ мкм [23], на которой коэффициент усиления приблизительно равен $E(r) / E_0 \approx 1.5$, откуда поле вдали от шероховатостей $E_0 \approx 150$ кВ·см $^{-1}$. Хотя это достаточно сильное поле, оно является теоретически достижимым (на порядок меньше поля диэлектрического пробоя $E_{\text{max}} > 1$ МВ·см $^{-1}$ [36]).

ОБСУЖДЕНИЕ

Мы исследовали, насколько переход от двумерной искусственной шероховатости эквипотенциальной поверхности в виде периодически расположенных треугольных бороздок к трехмерной шероховатости в виде периодически расположенных квадратных пирамид усиливает электрическое поле вблизи вершин пирамид. Двумерная шероховатость соответствует дифракционным решеткам, производство которых уже давно развито [37] и которые доступны для покупки. Трехмерная шероховатость в виде четырехугольных пирамид не сильно сложнее для производства, но все же требует затрат, поэтому переход от двумерной к трехмерной шероховатости стенки обоснован только в том случае, если выигрыш заметен.

Наши расчеты показали, что выигрыш от такого перехода существенен, только если угол вершины пирамиды достаточно мал и расстояние до вершины не слишком велико. Поскольку острая вершина более хрупкая, мы провели расчет конфигурации, когда сторона пирамиды с основанием l_R не меньше высоты пирамиды h_R , т.е. когда боковые грани пирамиды имеют угол наклона боковой грани $\beta \leq 63.4^\circ$, что соответствует углу вершины грани $\theta = \pi - 2\beta \geq 53.2^\circ$. Как следует из рис. 2 и 3, даже при таком угле пирамиды значительное усиление электрического поля возникает на расстоянии меньше 0.1 мкм от вершины пирамиды. На расстоянии больше 70 нм от вершины выигрыш из-за перехода от двумерной к трехмерной шероховатости стенки практически отсутствует. Как было показано в работе [23] (см. рис. 4 статьи [23]), для надежной защиты УХН от поглощения стенкой сосуда (для уменьшения скорости поглощения УХН более чем в 100 раз) требуется толщина пленки жидкого ${}^4\text{He}$ более 0.1 мкм. При толщине 70 нм усредненная по энергии нейтронов скорость потерь УХН из-за поглощения стенками сосуда составляет только один порядок величины. Это тоже существенно, поскольку речь идет только о потерях вблизи вершины шероховатостей, в то время как на основной

площади поверхности стенки толщина пленки ^4He превышает необходимые 0.1 мкм. Кроме того, для удержания пленки необходимой толщины на высоте меньшей чем $h_{\text{max}} \approx 18$ см (что соответствует максимальной энергии УХН в ловушке $E = V_0^{\text{He}} \approx 18.5$ нэВ) требуется меньшее электрическое поле. Тем не менее, полученный в результате наших расчетов выигрыш из-за перехода от двумерной к трехмерной шероховатости поверхности стенок УХН оказался меньше ожидаемого. Вероятно, этот выигрыш не стоит усилий по созданию трехмерной шероховатости в виде пирамид вместо двумерной шероховатости в виде более привычной треугольной дифракционной решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенное полное покрытие стенок ловушки ультрахолодных нейтронов (УХН) жидким ^4He может привести к появлению нового поколения ловушек для ультрахолодных нейтронов с очень долгим временем хранения. Это может значительно улучшить точность измерений времени жизни нейтронов и других экспериментов с ультрахолодными нейтронами. В работе исследуется возможность и необходимые условия для удержания пленки ^4He необходимой толщины шероховатостью поверхности и электростатическим полем. Наименьшая толщина пленки гелия возникает вблизи острия, где выигрыш от притяжения Ван-дер-Ваальса гелия к стенкам наименьший. Именно вблизи острия электрическое поле на эквипотенциальной поверхности максимально и может компенсировать уменьшение сил Ван-дер-Ваальса. Наши численные расчеты распределения электрического поля для разной формы острия шероховатости показали, что форма шероховатости в виде треугольной дифракционной решетки почти так же эффективна, как более сложная трехмерная шероховатость в виде периодически расположенных пирамид.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00312, <https://rscf.ru/project/23-22-00312/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abele H. // Progr. Part. Nucl. Phys. 2008. V. 60. No. 1. P. 1.
2. Ramsey-Musolf M.J., Su S. // Phys. Reports. 2008. V. 456. No. 1. P. 1.
3. Dubbers D., Schmidt M.G. // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. No. 4. P. 1111.
4. Wietfeldt F.E., Greene G.L. // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. No. 4. P. 1173.
5. Gonzalez-Alonso M., Naviliat-Cuncic O., Severijns N. // Progr. Part. Nucl. Phys. 2019. V. 104. P. 165.
6. Liu J., Mendenhall M.P., Holley A.T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. No. 18. Art. No. 181803.
7. Märkisch B., Mest H., Saul H. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. No. 24. Art. No. 242501.
8. Sun X., Adamek E., Allgeier B. et al. // Phys. Rev. C. 2020. V. 101. No. 3. Art. No. 035503.
9. Serebrov A.P., Varlamov V.E., Kharitonov A.G. et al. // Phys. Rev. C. 2008. V. 78. No. 3. Art. No. 035505.
10. Arzumanov S., Bondarenko L., Chernyavsky S. et al. // Phys. Lett. B. 2015. V. 745. Art. No. 79.
11. Серебров А.П., Коломенский Е.А., Фомин А.К. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 10. С. 599; Serebrov A.P., Kolomenskiy E.A., Fomin A.K. et al. // JETP Lett. 2017. V. 106. No. 10. P. 623.
12. Serebrov A.P., Kolomenskiy E.A., Fomin A.K. et al. // Phys. Rev. C. 2018. V. 97. No. 5. Art. No. 055503.
13. Pattie R., Callahan N.B., Cude-Woods C. et al. // EPJ Web Conf. 2019. V. 219. Art. No. 03004.
14. Huffman P.R., Brome C.R., Butterworth J.S. et al. // Nature. 2000. V. 403. No. 6765. P. 62.
15. Leung K.K.H., Geltenbort P., Ivanov S. et al. // Phys. Rev. C. 2016. V. 94. No. 4. Art. No. 045502.
16. Steyerl A., Leung K.K.H., Kaufman C. et al. // Phys. Rev. C. 2017. V. 95. No. 3. Art. No. 035502.
17. Ezhov V.F., Andreev A.Z., Bazarov B.A. et al. // JETP Lett. 2018. V. 107. No. 11. P. 671.
18. Pattie R.W., Callahan N.B., Cude-Woods C. et al. // Science. 2018. V. 360. No. 6389. P. 627.
19. Gonzalez F.M., Fries E.M., Cude-Woods C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2021. V. 127. No. 16. Art. No. 162501.
20. Nico J.S., Dewey M.S., Gilliam D.M. et al. // Phys. Rev. C. 2005. V. 71. No. 5. Art. No. 055502.
21. Yue A.T., Dewey M.S., Gilliam D.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. No. 22. Art. No. 222501.
22. Hirota K., Ichikawa G., Ieki S. // Progr. Theor. Exp. Phys. 2020. V. 2020. No. 12. Art. No. 123C02.
23. Grigoriev P.D., Dyugaev A.M. // Phys. Rev. C. 2021. V. 104. No. 5. Art. No. 055501.
24. Григорьев П.Д., Дюгаев А.М., Могилюк Т.И., Григорьев А.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. № 8. С. 560; Grigoriev P.D., Dyugaev A.M., Mogilyuk T.I., Grigoriev A.D. // JETP Lett. 2021. V. 114. No. 8. P. 493.
25. Grigoriev P.D., Sadovnikov A.V., Kochev V.D., Dyugaev A.M. // Phys. Rev. C. 2023. V. 108. No. 2. Art. No. 025501.
26. Golub R., Jewell C., Ageron P. et al. // Z. Phys. B. Cond. Matter. 1983. V. 51. No. 3. P. 187.
27. Bokun R.C. // Sov. J. Nucl. Phys. 1984. V. 40. No. 1. P. 287.
28. Алфименков В.П., Игнатович В.К., Межов-Деглин Л.П. и др. // Препринт ОИЯИ. № 3-2009-197. Дубна, 2009.
29. Алексеев И.Е., Белов С.Е., Ершов К.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 9. С. 1315; Alekseev I.E.,

- Belov S.E., Ershov K.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 9. P. 1088.
30. *Григорьев С.В., Коваленко Н.А., Павлов К.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 11. С. 1526;
Grigoriev S.V., Kovalenko N.A., Pavlov K.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 11. P. 1561.
31. *Grigoriev P.D., Zimmer O., Grigoriev A.D., Ziman T.* // Phys. Rev. C. 2016. V. 94. No. 2. Art. No. 025504.
32. *Florkowska B., Wlodek R.* // IEEE Trans. Electr. Insul. 1993. V. 28. No. 6. P. 932.
33. *Arndt D., Bangerth W., Davydov D. et al.* // J. Comput. Math. Appl. 2021. V. 81. P. 407.
34. *Geuzaine C., Remacle J.F.* // Int. J. Numer. Meth. Eng. 2009. V. 79. No. 11. P. 1309.
35. *Marchetti S., Rozzi T.* // IEEE Trans. Antennas Propag. 1990. V. 38. No. 9. P. 1333.
36. *Ito T.M., Ramsey J.C., Yao W. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2016. V. 87. No. 4. Art. No. 045113.
37. *Bourgin Y., Jourlin Y., Parriaux O. et al.* // Opt. Express. 2010. V. 18. No. 10. P. 10557.

Numerical calculation of electric field enhancement in neutron traps with rough walls coated with superfluid helium

V. D. Kochev¹, T. I. Mogilyuk², S. S. Kostenko³, P. D. Grigoriev^{1, 4, *}

¹National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, 119049, Russia

²National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, 123182, Russia

³Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Russia

⁴L.D. Landau Institute for Theoretical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Russia

*e-mail: grigorev@itp.ac.ru

A film of liquid helium on the surface of material traps for ultra-cold neutrons protects the neutrons from being absorbed by the trap walls. By using surface roughness and an electrostatic field, it is possible to maintain a helium film of sufficient thickness throughout the height of the trap. Our study includes a numerical calculation of the field distribution near the tip of various forms of such wall roughness of the trap and the discussion how this field helps to hold the helium film.

Keywords: ultracold neutrons, neutron traps, liquid helium, electric field

Квантовая оптика и квантовые технологии

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **М. В. Якушев**

УДК 621.315.592

ДЕТЕКТОРЫ И ИЗЛУЧАТЕЛИ ФОТОНОВ ДЛЯ СИСТЕМ КВАНТОВОЙ СВЯЗИ И КВАНТОВЫХ СТАНДАРТОВ ЧАСТОТЫ

© 2024 г. В. В. Преображенский¹, *, И. Б. Чистохин¹, И. И. Рябцев¹,
В. А. Гайслер¹, А. И. Торопов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физики полупроводников имени А. В. Ржанова Сибирского отделения
Российской академии наук», Новосибирск, Россия

*E-mail: pvv@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 11.04.2024

После доработки 24.04.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Представлен краткий обзор результатов, полученных в Институте физики полупроводников СО РАН, в области разработки детекторов и излучателей фотонов, перспективных для использования в системах квантовой криптографии и миниатюрных квантовых стандартах частоты на основе эффекта когерентного пленения населенностей.

Ключевые слова: квантовая криптография, лавинный фотодиод Гейгера, полупроводниковые квантовые точки, экситон, излучатели одиночных фотонов, поверхностно-излучающий лазер с вертикальным резонатором, миниатюрные квантовые стандарты частоты

DOI: 10.31857/S0367676524090193, EDN: OCSNMK

ВВЕДЕНИЕ

Новейшие разработки в области полупроводниковой оптоэлектроники открывают перспективы создания высокопроизводительных оптических информационных систем, систем квантовой криптографии, миниатюрных квантовых стандартов частоты. Ключевыми элементами данных систем являются эффективные детекторы и излучатели одиночных фотонов, а также миниатюрные лазерные излучатели, используемые в квантовых стандартах частоты на основе эффекта когерентного пленения населенностей.

В системах квантовой криптографии передача секретной информации осуществляется посредством квантовых объектов — одиночных фотонов, при этом абсолютная секретность передачи обеспечивается законами квантовой механики: одиночные фотоны не могут быть перехвачены и измерены с абсолютной достоверностью [1–3]. С помощью одиночных фотонов в квантовом канале (оптоволоконной или атмосферной линии связи) генерируется только секретный двоичный ключ, который затем однократно используется отправителем и получателем в симметричной криптосистеме, а само зашифрованное сообщение может передаваться по любому открытому каналу [4]. Для полной секретности генерации квантового ключа требуется присутствие не более одного

фотона в каждом световом импульсе, поэтому к фотодетекторам приемного узла предъявляются высокие требования. Основными требованиями к детекторам одиночных фотонов в оптоволоконных квантовых линиях связи являются: высокая квантовая эффективность счета ($>15\%$) в спектральном диапазоне 1.3–1.55 мкм, низкий уровень темновых шумов (<50 кГц), достаточно высокое быстродействие, малые размеры и низкое энергопотребление [4]. В отличие от фотоэлектронных умножителей (имеющих низкую квантовую эффективность $<1\%$) и сверхпроводниковых детекторов (требующих охлаждения до гелиевых температур) [5], оптимальным выбором являются полупроводниковые однофотонные лавинные фотодиоды (ОЛФД), имеющие достаточно высокую квантовую эффективность (15–20%) и уровень шумов <50 кГц при их охлаждении термоэлектрическими микрохолодильниками Пельтье до температуры 210–230 К.

Одним из перспективных вариантов реализации излучателей одиночных фотонов (ИОФ) для систем квантовой криптографии является использование самоорганизованных полупроводниковых квантовых точек (КТ) [4, 6–10]. На основе одиночных полупроводниковых КТ разрабатываются эффективные полностью твердотельные ИОФ, как с оптической, так и с токовой накачкой. К настоящему моменту времени наиболее изученной является

система InAs квантовых точек, уникальной особенностью которой является широкий спектральный диапазон, достигающий ~ 400 нм, включающий в себя первый и второй телекоммуникационные стандарты (~ 0.9 мкм, 1.3 мкм). Расширение спектрального диапазона излучения квантовых точек в коротковолновую область представляет интерес как для исследований физики новых низкоразмерных полупроводниковых систем, так и для создания источников излучения систем атмосферной или аэрокосмической квантовой криптографии. Оптимальным участком длин волн для данных систем признан участок вблизи 770 нм [4], что обусловлено максимальной чувствительностью кремниевых фотоприемников в данном диапазоне, минимальным поглощением атмосферного слоя и минимальными флуктуациями локального показателя преломления воздушной среды, что необходимо для сохранения поляризации фотонов. Практическая реализация ИОФ для данного спектрального диапазона может быть осуществлена с использованием КТ на основе широкозонных полупроводниковых материалов, например твердых растворов $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$.

Полупроводниковые лазеры с вертикальным резонатором (ЛВР) являются одним из ключевых элементов современных и перспективных оптических информационных систем, что обусловлено уникальными характеристиками данного типа излучателей [11–14]. ЛВР является наиболее миниатюрным (объем резонатора единицы мкм^3), экономичным (пороговые и рабочие токи единицы мА) и быстродействующим (частота токовой модуляции десятки ГГц) полупроводниковым лазерным излучателем, разработанным к настоящему моменту времени. Лазеры данного типа находят все более широкое применение в быстродействующих оптических системах передачи данных и сенсорных устройствах. Одним из перспективных вариантов

применения ЛВР является его использование в качестве излучателя в миниатюрных квантовых стандартах частоты (КСЧ), работающих на основе эффекта когерентного пленения населенностей (КСЧ-КПН) [15–21].

Миниатюрные КСЧ-КПН с характерным размером единицы сантиметров, обеспечивающие относительную погрешность задания частоты на уровне 10^{-10} – 10^{-12} , позволят существенно улучшить характеристики большого числа телекоммуникационных и навигационных устройств.

В данной статье представлены результаты Института физики полупроводников СО РАН (ИФП СО РАН) по разработке InP/InGaAs/InP однофотонных лавинных фотодиодов и AlInAs излучателей одиночных фотонов для систем квантовой криптографии, а также AlGaAs лазеров с вертикальным резонатором для миниатюрных квантовых стандартов частоты.

ДЕТЕКТОРЫ ОДИНОЧНЫХ ФОТОНОВ НА ОСНОВЕ ЛАВИННЫХ ФОТОДИОДОВ INP/INGAAS/INP

Разработан однофотонный лавинный фотодиод (ОЛФД) на основе твердых растворов $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, согласованных по постоянной кристаллической решетки с подложкой In P. Структура ОЛФД содержит отдельные области поглощения фотонов и умножения носителей зарядов. На рис. 1 показано поперечное сечение разработанной и запатентованной [22, 23] конструкции ОЛФД, где ввод светового излучения осуществляется с планарной стороны. ОЛФД представляет собой структуру фотодиода круглого сечения с диаметром рабочей площадки 20 мкм.

Электрон-дырочные пары, фотогенерированные в поглощающем слое $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ (ширина

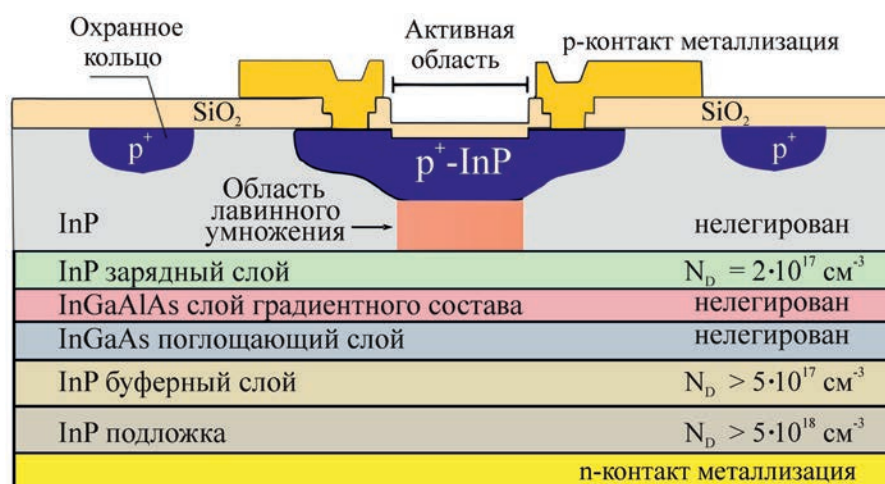


Рис. 1. Конструкция разработанного ОЛФД.

запрещенной зоны $E_g \approx 0.75$ эВ при $T = 295$ К), разделяются под действием приложенного электрического поля. Дырки дрейфуют в область лавинного умножения широкозонного InP (ширина запрещенной зоны $E_g \approx 1.35$ эВ при $T = 295$ К), где при достижении электрического поля около 450 кВ/см, подобно триггеру, возникает импульс лавинного тока. Между поглощающим слоем и областью умножения располагается зарядный слой, предназначенный для формирования сильного электрического поля в области лавинного умножения и слабого электрического поля в поглощающем слое. Слой градиентного состава InGaAlAs предназначен для уменьшения эффекта захвата дырок, связанных с разрывом валентной зоны на 0.6 эВ.

При выборе толщины поглощающего слоя необходим оптимум между величиной приемлемой квантовой эффективности и быстродействием, определяемым временем пролета. Для регистрации одиночных фотонов оптимальным является диапазон толщин поглощающего слоя InGaAs 1–2 мкм, при этом поглощение составляет более 75%. Уровень легирования в области поглощения должен быть минимален. Фоновое значение концентрации определяется возможностями метода молекулярно-лучевой эпитаксии и находится в диапазоне $(0.5–1) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Для обеспечения высокого быстродействия ОЛФД электрическое поле в поглощающем слое InGaAs должно быть не менее 10 кВ/см, но не более 100 кВ/см из-за вероятности возникновения большого туннельного тока.

Оптимальная толщина слоя лавинного умножения (определяет вероятность туннельной генерации из ловушек и однородность электрического поля) должна быть около 1 мкм при уровне легирования менее $(1–2) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Оптимальная толщина зарядного слоя n -InP составляет 150–250 нм при концентрации $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что соответствует напряжению пробоя 65–45 В.

Выращивание гетероструктур InP/InGaAs/InP для ОЛФД было выполнено методом молекулярно-лучевой эпитаксии, который обеспечивает предельно высокое качество как самих пленок, так и границ раздела между ними.

Ключевым параметром, которым определяется величина темнового тока вблизи напряжения пробоя в ОЛФД, является уровень концентрации фоновых примесей и глубоких центров в поглощающем слое InGaAs и слое лавинного умножения InP полупроводниковой гетероструктуры. В результате оптимизации были найдены параметры роста, при которых были получены слои n -типа $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ с концентрацией $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и слои n -типа InP с концентрацией $1.2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Чипы ОЛФД изготавливались методом планарной технологии. Требуемый профиль легирования p -области прибора в верхнем i -слое InP формировался в однократном диффузионном процессе цинка, согласно собственной разработанной технологии [22].

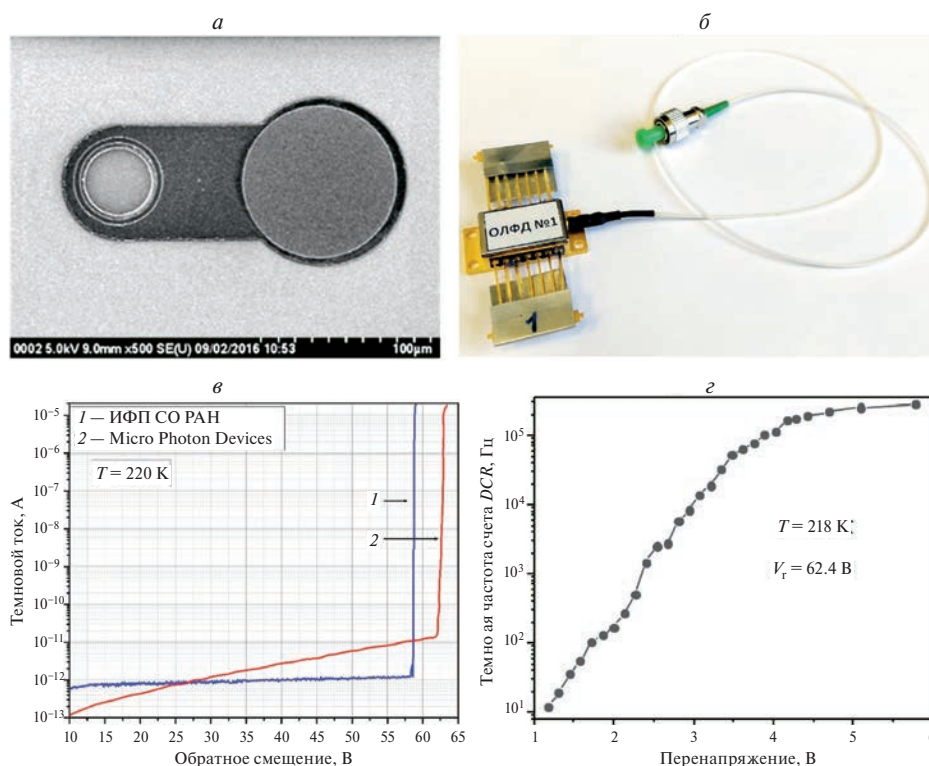


Рис. 2. Внешний вид чипа ОЛФД, слева рабочая площадка, справа контактная площадка (а), модуль ОЛФД (б), темновые вольт-амперные характеристики образцов ОЛФД (в), зависимость темновой частоты счета DCR от величины перенапряжения V_b (г).

Внешний вид чипа и модуля ОЛФД представлены на рис. 2а и 2б. На рис. 2в приведены сравнительные темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов ОЛФД Института физики полупроводников СО РАН и фирмы Micro Photon Devices (Италия) [24], измеренные при рабочей температуре $T = 220$ К. Следует отметить, что достигнутый уровень темнового тока ($\sim 1.2 \times 10^{-12}$ А) для ОЛФД ИФП СО РАН вблизи напряжения пробоя примерно на порядок меньше темнового тока ОЛФД фирмы Micro Photon Devices, что говорит о высоком качестве разработанного устройства.

На рис. 2г приведена зависимость темновой частоты счета (DCR) от величины перенапряжения V_b над пробоем в гейгеровском режиме. Видно, что в диапазоне перенапряжения от 1 до 3.5 В частота DCR имеет величину менее 50 кГц. Таким образом, достигнутые параметры разработанного образца ОЛФД не уступают зарубежным аналогам.

ИЗЛУЧАТЕЛИ ОДИНОЧНЫХ ФОТОНОВ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК AlInAs

Исследованные структуры $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ КТ выращивали на установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) «Riber C21» на подложках GaAs с ориентацией (001) [25]. Были изучены $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ КТ с составом в интервале $x = 0-0.3$ с шагом 0.05. Структуры $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ КТ

исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и фотолюминесценции. На рис. 3а приведена АСМ – топограмма структуры с $\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{As}$ КТ, плотность КТ составляет $d \approx 8 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. На рис. 3б горизонтальными отрезками обозначен спектральный диапазон излучения $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ КТ различного состава. Данные получены из спектров фотолюминесценции, записанных при $T = 295$ К (площадь пятна возбуждающего Nd: YAG лазера с $\lambda = 532$ нм на поверхности структуры составляла 3000 мкм^2). Представленные данные демонстрируют существенное расширение спектрального диапазона излучения КТ в коротковолновую область (до 200 нм), включая участок длин волн вблизи 770 нм.

Разработанный излучатель одиночных фотонов (ИОФ) представляет собой резонатор Фабри–Перо с резонансной длиной волны ~ 770 нм, он образован двумя брэгговскими зеркалами с числом периодов $N_{\text{bot}} = 17$ (нижнее зеркало) и $N_{\text{top}} = 3$ (верхнее, выходное зеркало). Период брэгговских зеркал образован $\lambda/4$ -слоями $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (55 нм) и $\text{Al}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{As}$ (63 нм). Между зеркалами располагается 1λ -слой $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, в середине которого выращивается слой $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{As}$ КТ низкой плотности. Резонатор имеет добротность $Q \approx 10^2$, а ширина резонанса составляет $\Gamma \approx 10$ нм. Наличие резонатора заметно повышает внешнюю квантовую эффективность излучателя, а также позволяет

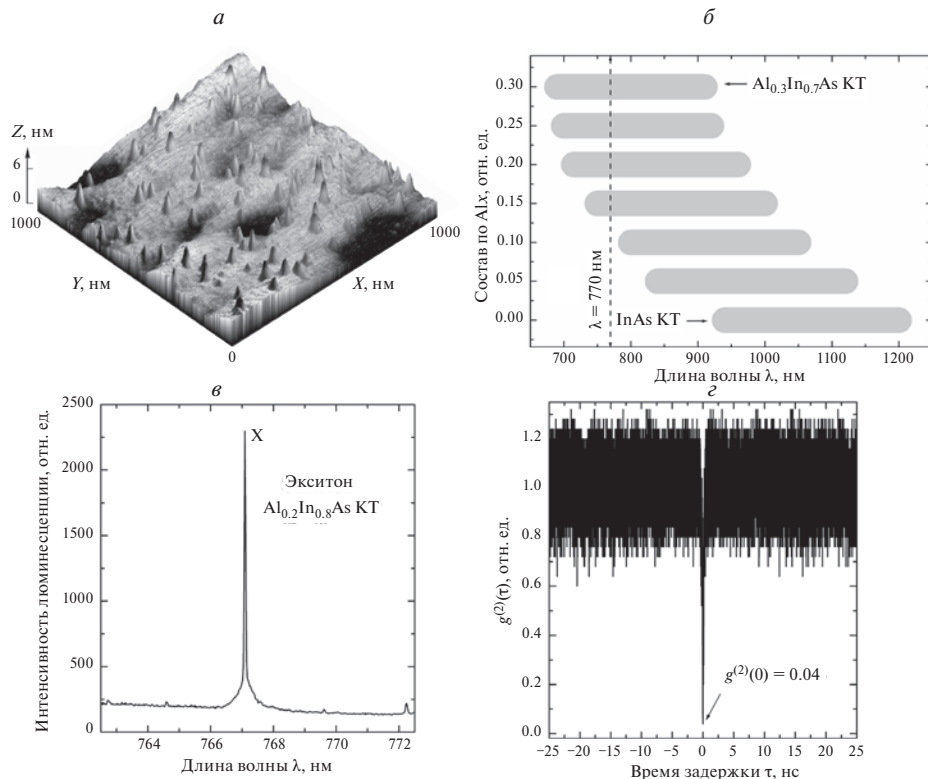


Рис. 3. АСМ – топограмма структуры с $\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{As}$ КТ (а), спектральный диапазон излучения $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ КТ различного состава при $T = 295$ К (б), спектр фотолюминесценции одиночной $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{As}$ КТ при $T = 10$ К (в), зависимость $g^2(\tau)$, демонстрирующая субпуассоновский тип статистики излучения КТ (г).

уверенно адресоваться к одиночной КТ при острой фокусировке возбуждающего лазерного излучения. Для исследования разработанных ИОФ использовали методику криогенной микрофотолюминесценции. Площадь пятна возбуждающего лазера на поверхности структуры составляла 3 мкм^2 , использовалось излучение $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$ лазера с длиной волны 700 нм , работающего в непрерывном режиме. Излучение регистрировали с помощью тройного монохроматора TriVista-555 с охлаждаемой ПЗС матрицей Si-фотоприемников. Статистику излучения анализировали с использованием интерферометра Хэнбери Брауна–Твисса (ХБТ) [8, 9].

На рис. 3в представлен спектр микролюминесценции одиночной $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{As}$ КТ, находящейся в брэгговском микрорезонаторе, записанный при $T = 10 \text{ К}$ и мощности возбуждающего лазера $P_i = 15 \text{ мВт}$. В спектре доминирует пик с длиной волны $\lambda \approx 767 \text{ нм}$, относящийся к рекомбинации экситонного состояния одиночной квантовой точки $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{As}$.

На рис. 3г представлена зависимость коррелятора второго порядка от времени задержки $g^2(\tau)$, измеренная на ХБТ интерферометре для экситонного пика излучения одиночной КТ (рис. 3в). При $\tau = 0$ зависимость $g^2(\tau)$ имеет ярко выраженный минимум, $g^2(0) \approx 0.04$, что указывает на суб-пуассоновский тип статистики излучения одиночной $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{As}$ квантовой точки и демонстрирует возможность создания ИОФ для атмосферных систем квантовой криптографии на основе КТ данного типа.

ЛАЗЕРЫ С ВЕРТИКАЛЬНЫМ РЕЗОНАТОРОМ ДЛЯ МИНИАТЮРНЫХ КВАНТОВЫХ СТАНДАРТОВ ЧАСТОТЫ

Разработанный лазер с вертикальным резонатором (ЛВР) представляет собой многослойную полупроводниковую структуру на основе твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, содержащую в общей сложности 1156 слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ различного состава. Два полупроводниковых брэгговских зеркала образуют резонатор лазера. Между брэгговскими зеркалами лазера расположены полупроводниковые слои суммарной толщиной λ , содержащие активную область лазера. Активная область ЛВР содержит три нелегированные $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{As}$ квантовые ямы толщиной 8 нм , которые размещены вблизи максимума стоячей электромагнитной волны лазерного микрорезонатора. Инжекция носителей заряда в активную область осуществляется через верхнее выходное полупроводниковое зеркало p -типа легирования и нижнее зеркало n -типа легирования. В лазере используется AlGaO_x оксидная апертура, которая формируется в процессе селективного окисления 49 нм слоя $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$. Апертура располагается непосредственно над активной областью и обеспечивает эффективное токовое

и оптическое ограничение в ЛВР. Период брэгговских зеркал состоит из $\sim \lambda/4$ слоев $\text{Al}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{As}$ и $\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{As}$, на границах которых располагаются интерфейсные вставки, образованные тонкими 2 нм слоями $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ переменного состава. Интерфейсные вставки используются для снижения омического сопротивления брэгговских зеркал. Верхнее брэгговское зеркало содержит 28 периодов, а нижнее зеркало 35.5 периодов, что задает высокий уровень коэффициентов отражения зеркал (0.997 и 0.999 соответственно). Это обеспечивает высокую добротность микрорезонатора, низкий уровень порогового усиления, и низкий уровень пороговых и рабочих токов ЛВР.

Исходная лазерная структура выращивалась на установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Рибер C21» на n -GaAs подложках ориентации (001). Выращиванию полной лазерной структуры предшествовали тщательные калибровки скоростей роста слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, обеспечивающие точность задания толщин слоев не хуже 1% . Рост полной лазерной структуры проводился с вращением подложки, что задавало наилучшую однородность толщин слоев по площади структуры. На рис. 4а приведено изображение сечения выращенной полной лазерной структуры, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Для изготовления лазерных излучателей на выращенной структуре формировались мезы высотой $\sim 5 \text{ мкм}$. После чего, для формирования оксидной апертуры ЛВР, проводилось селективное окисление слоя $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ в атмосфере паров воды и азота при $T = 420^\circ\text{C}$. Дальнейшие технологические операции заключались в нанесении диэлектриков и формировании металлических контактных областей. Завершенная лазерная структура изображена на рис. 4б, размер лазерного чипа составляет $300 \times 300 \text{ мкм}$.

Генерационные характеристики ЛВР представлены на рис. 4в, 4г и 4д. Исследование спектральных характеристик лазеров (рис. 4г) показало, что лазеры с апертурой $A \leq 3 \text{ мкм}$ демонстрируют устойчивый одномодовый режим генерации и стабильную поляризацию излучения вдоль кристаллографического направления $[110]$ во всем исследованном диапазоне тока накачки ($0\text{--}2 \text{ мА}$). Коэффициент подавления высших мод составляет $\sim 50 \text{ дБ}$ (рис. 4г).

Лазеры характеризуются низким уровнем порогового тока $I_{th} \approx 0.4 \text{ мА}$, а квантовая эффективность ЛВР составляет $\eta \approx 0.5 \text{ мВт/мА}$ (рис. 4в). Точная подстройка длины волны ЛВР под рабочий переход $5S_{1/2} \rightarrow 5P_{1/2}$ атомов ^{87}Rb осуществляется путем изменения внешней температуры и за счет изменения уровня инжекции, который также меняет температурный режим работы лазера. На рис. 4д приведены зависимости длины волны лазерного излучения от температуры и тока накачки.

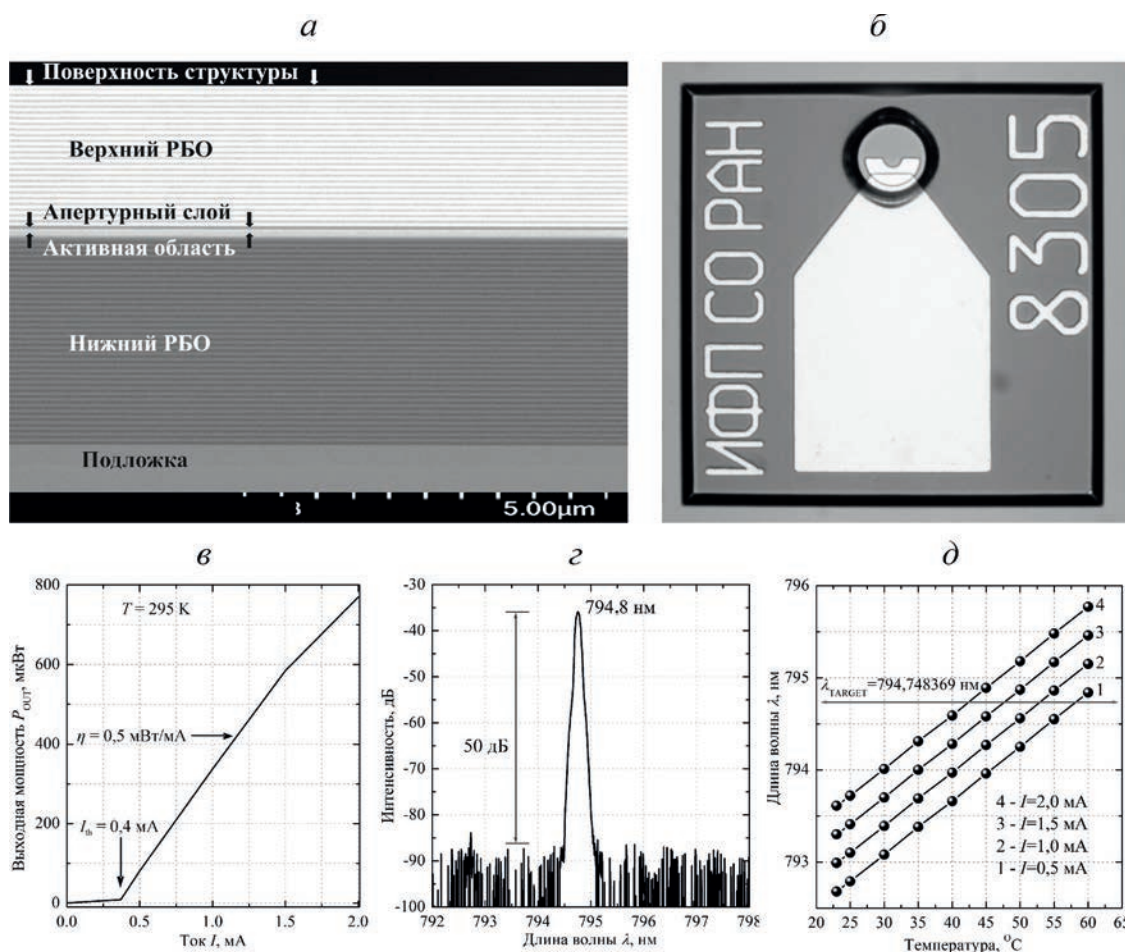


Рис. 4. Исходная лазерная структура, выращенная методом МЛЭ, данные сканирующей электронной микроскопии (а), микрофотография лазерного чипа 300х300 мкм (б), ватт-амперная характеристика ЛВР (в), спектр излучения лазера (г), зависимости генерационной длины волны ЛВР от температуры и тока накачки (д).

Температурный коэффициент изменения длины волны лазерного излучения составляет $d\lambda/dT = 0.059$ нм/градус, что находится в хорошем соответствии с литературными данными [11–14].

Совокупность представленных экспериментальных результатов (устойчивый одномодовый режим работы с выходной мощностью ~ 0.5 мВт при малых рабочих токах ~ 1.5 мА, требуемая длина волны излучения 794.8 нм и возможность ее точной подстройки за счет изменения температуры и тока инжекции) демонстрирует большие возможности использования разработанных лазеров в миниатюрных квантовых стандартах частоты на основе атомов ^{87}Rb .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен обзор результатов разработки детекторов и излучателей фотонов, перспективных для использования в системах квантовой криптографии и миниатюрных квантовых стандартах

частоты на основе эффекта когерентного пленения населенностей.

Разработаны, изготовлены и исследованы образцы однофотонных лавинных фотодиодов на основе полупроводниковых гетероструктур $\text{InP}/\text{InGaAs}/\text{InP}$. Проведенные измерения основных параметров ОЛФД показали, что они сравнимы с параметрами зарубежных аналогов или превосходят их, что свидетельствует о возможности применения разработанных ОЛФД в системах однофотонной квантовой связи.

Представлены результаты разработки излучателей одиночных фотонов на основе $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ квантовых точек. С использованием интерферометра Хэнбери Брауна–Твисса установлен ярко выраженный субпуассоновский характер статистики излучения экситонных состояний [$g^2(0) \approx 0.04$], что является прямым подтверждением возможности создания эффективных излучателей одиночных фотонов для аэрокосмических систем квантовой криптографии на основе $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ квантовых точек.

Разработаны и изготовлены одномодовые лазеры с вертикальным резонатором с длиной волны 794.8 нм, представляющие интерес для использования в миниатюрных квантовых стандартах частоты на основе ^{87}Rb .

Разработка и исследование характеристик излучателей выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-72-30003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wooters W.K., Zurek W.H. // *Nature*. 1982. V. 299. P. 802.
2. Рябцев И.И., Третьяков Д.Б., Коляко А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2017. Т. 81. № 12. С. 1689; Ryabtsev I.I., Tretyakov D.B., Kolyako A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2017. V. 81. No. 12. P. 1493.
3. Быковский А.Ю. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 3. С. 377; Bykovsky A.Y. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V.84. No. 3. P. 289.
4. Gisin N., Ribordy G., Tittel W., Zbinden H. // *Rev. Mod. Phys.* 2002. V. 74. No. 1. P. 145.
5. Gol'tsman G.N., Okunev O.V., Chulkova G.M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 705.
6. Bouwmeester D., Ekert A.K., Zeilinger A. *The physics of quantum information*. Berlin: Springer, 2000. 314 p.
7. Walls D.F., Milburn G.J. *Quantum Optics*. Berlin: Springer-Verlag, 2008. 437 p.
8. Michler P. *Single semiconductor quantum dots*. Berlin: Springer-Verlag, 2009. 389 p.
9. Michler P. *Single quantum dots, fundamentals, applications and new concepts*. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 347 p.
10. Wang Z.M. *Self-assembled quantum dots*. N.Y.: Springer Science+Business Media, 2008. 463 p.
11. Michalzik R. *VCSELs: fundamentals, technology and applications of vertical-cavity surface-emitting lasers*. Berlin: Springer-Verlag, 2013. 558 p.
12. Wilsen C.W., Temkin H., Coldren L. *Vertical-cavity surface-emitting lasers: design, fabrication, characterization and application*. Cambridge University Press, 1999. 455 p.
13. Cheng J., Dutta N.K. *Vertical-cavity surface-emitting lasers: technology and applications*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. 323 p.
14. Li H.E., Iga K. *Vertical-cavity surface-emitting lasers devices*. Berlin: Springer Verlag, 2002. 386 p.
15. Kitching J. // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. Art. No. 031302.
16. Vanier J. // *Appl. Phys. B*. 2005. V. 81. No. 4. P. 421.
17. Knappe S., Schwindt P.D.D., Shah V. et al. // *Opt. Express*. 2005. V. 13. No. 4. P. 1249.
18. Gruet F., Al-Samaneh A., Kroemer E. et al. // *Opt. Express*. 2013. V. 21. No. 5. P. 5781.
19. Tan B., Tian Y., Lin H. et al. // *Optics Lett.* 2015. V. 40. No. 16. P. 3703.
20. Kroemer E., Rutkowski J., Maurice V. et al. // *Appl. Optics*. 2016. V. 55. No. 31. P. 8839.
21. Скворцов М.Н., Игнатович С.М., Вишняков В.И. и др. // *Квант. электрон.* 2020. Т. 50. № 6. С. 576; Skvortsov M.N., Ignatovich S.M., Vishnyakov V.I. et al. // *Quantum. Electron.* 2020. V. 50. No. 6. P. 576.
22. Петрушков М.О., Пулято М.А., Емельянов Е.А. и др. Способ легирования цинком подложек или слоев фосфида индия. Патент РФ № 2686523, кл. H01L 21/223 (2006.01). 2019.
23. Чистохин И.Б., Пулято М.А., Преображенский В.В. и др. Лавинный фотодиод и способ его изготовления. Патент № RU2769749, кл. H01L 31/107 (2006.01), H01L 31/18 (2006.01), B82Y20/00 (2011.01), B82Y40/00 (2011.01) 2022.
24. <http://www.micro-photon-devices.com>
25. Гайслер В.А., Дербезов И.А., Гайслер А.В. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 2017. Т. 105. № 2. С. 93; Gaisler A.V., Derebezov I.A., Gaisler V.A. et al. // *JETP Lett.* 2017. V. 105. No. 2. P. 103.

Photon detectors and emitters for quantum communication systems and quantum frequency standards

V. V. Preobrazhenskii^{1,*}, I. B. Chistokhin¹, I. I. Ryabtsev¹, V. A. Haisler¹, A. I. Toropov¹

¹Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia
*e-mail: pvv@isp.nsc.ru

We presented a brief overview of the results obtained at the Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of SB RAS in the field of the development of photon detectors and emitters promising for use in quantum cryptography systems and miniature quantum frequency standards based on the effect of coherent population trapping.

Keywords: quantum cryptography, Geiger mode avalanche photodiode, semiconductor quantum dots, exciton, single photon emitters, vertical-cavity surface-emitting laser, miniature quantum frequency standards

УДК 538.971

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЛАТЕРАЛЬНУЮ ОДНОРОДНОСТЬ Ti/InAlAs БАРЬЕРОВ ШОТТКИ

© 2024 г. И. Ю. Гензе^{1, 2, *}, М. С. Аксенов^{1, 2}, Д. В. Дмитриев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск, Россия

*E-mail: genze@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 11.04.2024

После доработки 24.04.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Изучено влияние температуры (300–450 °С) и времени (0–20 мин) отжига на параметры (высота барьера, коэффициент идеальности) и однородность Au/Pt/Ti/i(n)-In_{0.52}Al_{0.48}As(001) барьеров Шоттки. Однородность барьеров Шоттки определялась путем анализа температурных зависимостей параметров в диапазоне 80–350 К, а также графиков Ричардсона в рамках модели Танга.

Ключевые слова: InAlAs, барьер Шоттки, вольт-амперная характеристика, неоднородность, модель Танга

DOI: 10.31857/S0367676524090209, EDN: OCQTIC

ВВЕДЕНИЕ

Барьер Шоттки (БШ) Ti/i(n)-In_{0.52}Al_{0.48}As(001), используемый при создании СВЧ-транзисторов и фотодетекторов микроволнового диапазона [1, 2], во многом определяет характеристики работы, долговременную стабильность и надежность данных приборов. В этой связи важной технологической задачей является формирование однородной границы раздела с воспроизводимыми электрофизическими параметрами БШ (высота барьера ϕ_b , коэффициент идеальности n). Из-за высокой адгезии и низкого коэффициента диффузии для формирования БШ на основе InAlAs наиболее широко применяется Ti. Для близких к идеальному ($n < 1.1$) Ti/InAlAs БШ типичные значения ϕ_b составляют 0.64–0.71 эВ [3]. Как известно [4], помимо отклонения от теории термоэлектронной эмиссии (ТЭ), связанного с коэффициентом идеальности, в реальных БШ наблюдается низкотемпературная аномалия, которая выражается в уменьшении ϕ_b и увеличении n при уменьшении температуры измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ). В наиболее обоснованной и актуальной модели Танга [5], данный эффект объясняется введением локальных областей с отличающимися от основной площади контакта значениями ϕ_b и n . Причины возникновения таких областей, как правило, связывают с различными локальными неоднородностями [6]. Для Ti/InAlAs БШ ранее было показано, что

неоднородность высоты барьера напрямую связана с плотностью характерных ростовых структурных дефектов слоев InAlAs [7], сформированных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [8]. Также известно, что отжиг может существенно изменять электрофизические параметры БШ и индуцировать твердотельные процессы [9, 10].

Графики Ричардсона являются актуальным и информативным инструментом для анализа однородности распределения высоты БШ [11–14]. При их линейной аппроксимации можно определить значения высоты барьера и постоянную Ричардсона. Наблюдающееся при низких температурах отклонение от линейной зависимости связано с влиянием неоднородности высоты барьера. При модификации в рамках модели Танга графики Ричардсона, как правило, straighten в области низких температур, что позволяет определить высоту однородного барьера [3]. К настоящему моменту анализ на основе графиков Ричардсона изменения однородности электрофизических параметров для Ti/InAlAs БШ до и после температурного воздействия не проводился.

В данной работе было изучено влияние температуры (300–450 °С) и времени (0–20 мин) отжига на температурные (80–350 К) зависимости вольт-амперных характеристик ($I-V-T$) и однородность Au/Pt/Ti/i(n)-In_{0.52}Al_{0.48}As(001) БШ в рамках модели Танга [5].

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Дизайн используемых гетероструктур, а также особенности формирования мезоструктур и омического контакта подробно описаны в работах [7, 10]. БШ диаметром 50 мкм формировались методом взрывной фотолитографии слоями Au/Pt/Ti (200/30/80 нм), которые осаждались методами электронно-лучевого (Ti) и резистивного (Pt, Au) испарения. Поверхность мезоструктур пассивировали слоем SiO_2 (200 нм) при температуре 250 °С. Отжиг проводили в проточной камере в атмосфере формовочного газа (95% N_2 , 5% H_2). Измерения темновых ВАХ проводили в термостатированной камере с контролем температуры с помощью анализатора полупроводниковых приборов Keysight B1500A. ϕ_b и n определяли стандартно в рамках теории ТЭ с использованием значений постоянной Ричардсона $R = 10.1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$ [7] и площади контакта $A = 1.963 \cdot 10^5 \text{ см}^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены графики средних значений ϕ_b (а) и n (б) в зависимости от продолжительности отжига при различных температурах. Усреднение проводилось по данным (пустые квадраты) для не менее трех различных контактов. БШ до отжига (0 мин) характеризовались типичными для Ti/InAlAs значениями $\phi_b = 0.69\text{--}0.7 \text{ эВ}$ при $n = 1.08\text{--}1.12$.

Отжиг при температурах 300 (кривая 1) и 350 °С (кривая 2) схожим образом воздействует на параметры БШ (рис. 1а и 1б). После 5 мин отжига наблюдается увеличение ϕ_b на 0.1 эВ, при этом n уменьшается до значений 1.06–1.09. При последующем отжиге (10–20 мин) при 300 °С ϕ_b практически не изменяется, а при 350 °С плавно уменьшается до изначального значения 0.69 эВ. При этом n не изменяется для обеих температур. При повышении температуры отжига до 400 °С (кривая 3) в первые 5–10 мин наблюдается линейный рост параметров ϕ_b и n до значений 0.73 эВ и 1.3 соответственно. Далее (10–20 мин) параметры значительно не изменяются. На рис. 1в

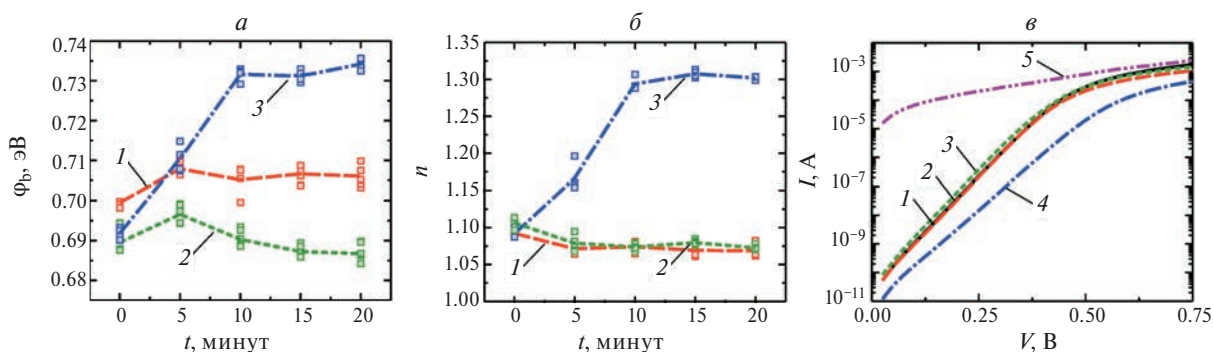


Рис. 1. Зависимость высоты барьера ϕ_b (а) и коэффициента идеальности n (б) от времени отжига t при температурах 300 (кривая 1), 350 (кривая 2) и 400 °С (кривая 3). Прямые ветви зависимостей тока I от напряжения V для Ti/InAlAs БШ до отжига (кривая 1), а также отожженных в течение 20 мин при температурах 300 °С (кривая 2), 350 °С (кривая 3), 400 °С (кривая 4) и 450 °С (кривая 5).

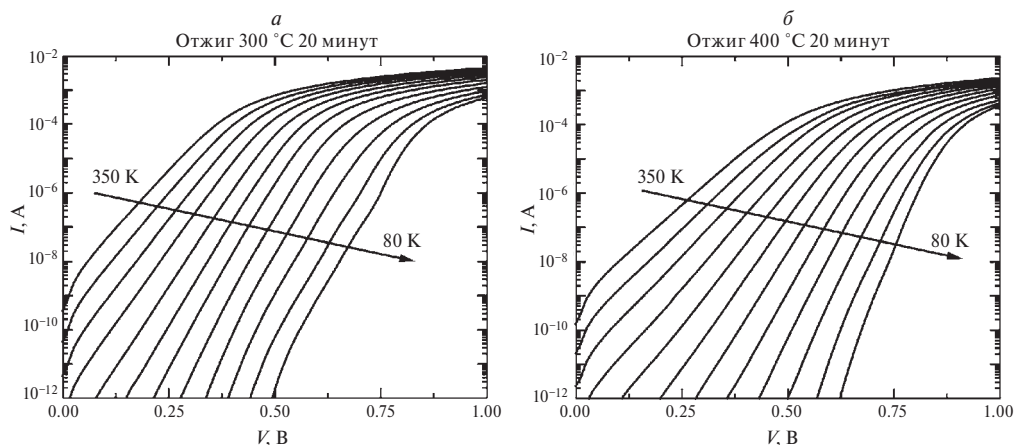


Рис. 2. Прямые ветви зависимостей тока I от напряжения V для Ti/InAlAs БШ, отожженных при температуре 300 °С (а) и 400 °С (б) в течение 20 мин, измеренные при температурах 80 К, затем от 100 до 350 с шагом 25 К.

в полулогарифмическом масштабе приведены характерные прямые ветви ВАХ исходных (кривая 1) и отожженных в течение 20 мин при различных температурах (кривые 2–5) структур с БШ. Внешний вид ВАХ существенно не изменяется при температурах отжига до 350 °С включительно, а при 400 °С значение тока уменьшается на порядок и наблюдается увеличение наклона прямой, что связано с повышением ϕ_b и n . Для 450 °С отжига параметры не рассчитывались поскольку уже через 5 мин происходила деградация БШ.

Для изучения влияния отжига на неоднородность БШ были измерены I – V – T зависимости (80–350 К) для образцов с БШ не подвергавшихся отжигу и отожженных при температурах 300 °С (рис. 2а) и 400 °С (рис. 2б) в течение 20 минут. На рис. 3 представлены соответствующие данным образцам зависимости параметров ϕ_b и n от температуры [ϕ_b – T (кривая 1) и n – T (кривая 2)] для БШ после отжига при 300 (а) и 400 °С (б). Значения ϕ_b и n получены при анализе токов в диапазоне 10^{-10} – 10^{-5} А. Зависимости для БШ до отжига существенно не отличаются от структур, отожженных при 300 °С, и поэтому не представлены. Таким образом, отжиг при 300 °С продолжительностью до 20 минут не приводит к существенным изменениям количества (площади) неоднородностей и/или высоты их локального барьера по сравнению с исходными БШ. В совокупности с данными работы [7] можно сделать вывод, что неоднородность в этом случае преимущественно определяется ростовыми структурными дефектами на исходной поверхности InAlAs.

При относительно высоких температурах (> 225 К) зависимости ϕ_b – T и n – T во всех случаях демонстрируют плато со слабым изменением параметров (рис. 3). Это хорошо коррелирует с теорией ТЭ [4], так как при данных температурах, в основном, протекание тока определяется однородным контактом с соответствующими значениями ϕ_b и n . При понижении

температуры заметный вклад начинают вносить локальные области с более низкими значениями высоты барьера, что вызывает уменьшение эффективных значений ϕ_b и увеличение эффективных значений n (рис. 3), определенных из прямых ветвей ВАХ (рис. 2). Для образцов, отожженных при 400 °С, изменение параметров БШ начинается при более низкой температуре и меньше по абсолютной величине, что свидетельствует об улучшении однородности БШ.

При температурах ниже 225 К зависимости ϕ_b – T и n – T (рис. 3) хорошо описываются моделью Танга [5], предполагающей гауссово распределение вводного параметра неоднородных областей, который зависит от линейного размера и величины уменьшения высоты барьера относительно однородной области БШ. Таким образом, значение стандартного отклонения гауссова распределения (σ) данного параметра косвенно указывает на степень неоднородности БШ. Детали расчета значения σ описаны в работе [3]. Рассчитанные значения σ для БШ, отожженных при 300 и 400 °С в течение 20 мин составляют $1.2 \cdot 10^{-4}$ и $8.3 \cdot 10^{-5}$ см^{2/3}·В^{1/3} соответственно. Таким образом, в отличие от 300 °С, 20 мин отжиг при 400 °С, приводит к заметному (в 1.5 раза) снижению значения σ по сравнению с изначальным. В рамках модели Танга этот эффект можно интерпретировать как уменьшение площади, занимаемой областями с пониженной высотой барьера, и/или уменьшение разницы в высоте барьера ($\Delta\phi_b$) между этими областями и однородным БШ. Данное улучшение однородности контакта Шоттки, согласно работам [9, 10], может быть связано с происходящими при тех же условиях отжига твердотельными реакциями с образованием слоя TiAs и формированием новой физической границы раздела Ti/TiAs. Отметим, что дополнительным аргументом [3] к использованию модели Танга является наличие линейной зависимости ϕ_b от n при температурах 80–200 К (на вставках к рис. 3а и 3б).

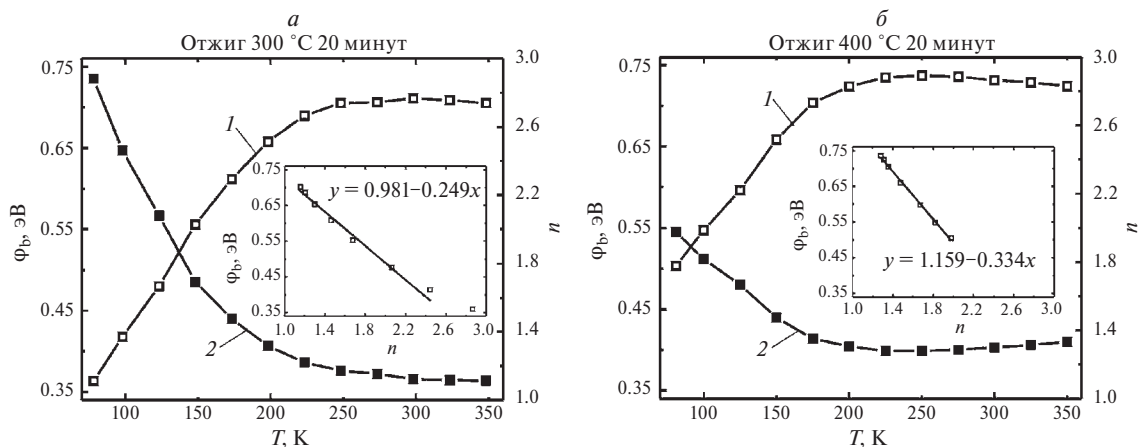


Рис. 3. Температурные зависимости высоты барьера (ϕ_b – T , кривая 1) и коэффициента идеальности (n – T , кривая 2) для Ti/InAlAs БШ, отожженных при температуре 300 °С (а) и 400 °С (б) в течение 20 мин. На вставках зависимость ϕ_b – n .

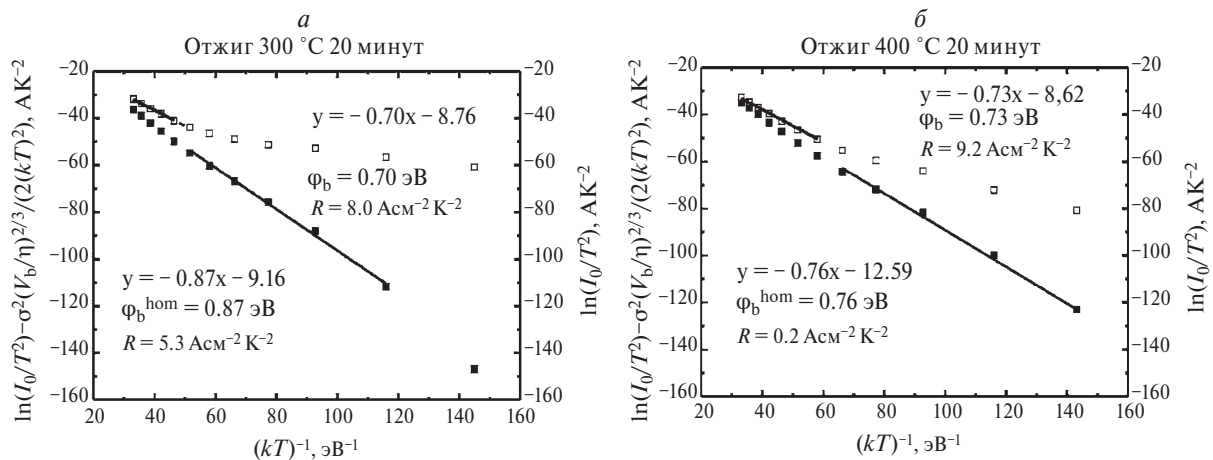


Рис. 4. Графики Ричардсона для Ti/InAlAs БШ, отожженных при температуре 300 °С (а) и 400 °С (б) в течение 20 мин, в рамках теории ТЭ (пустые квадраты) и модели Танга (заполненные квадраты).

Графики Ричардсона в рамках теории ТЭ (пустые квадраты) и модели Танга (заполненные квадраты) представлены на рис. 4 соответственно для БШ отожженных при температуре 300 (а) и 400 °С (б).

В случае БШ после отжига при температуре 300 °С (рис. 4а) для немодифицированного графика зависимость линейна только в диапазоне температур 250–350 К. Наклон и точка пересечения аппроксимирующей кривой дают значения $\Phi_b = 0.70$ эВ, хорошо согласующееся с теорией ТЭ, и $R = 8.0$ А·см⁻²·К⁻², близкое к теоретическому (10.1 А·см⁻²·К⁻²). Модифицированный график имеет линейную зависимость в диапазоне температур 100–225 К. Аппроксимация при этих температурах дает значение $\Phi_b^{\text{hom}} = 0.87$ эВ, что хорошо согласуется с результатом для схожего неотожженного Ti/InAlAs БШ [3], и $R = 5.3$ А·см⁻²·К⁻².

В случае БШ, отожженных при температуре 400 °С (рис. 4б), немодифицированный график имеет линейную зависимость в большем диапазоне температур (200–350 К), а отклонение при низких температурах выражено слабее. Рассчитанные значения Φ_b и R составляют 0.73 эВ и 9.2 А·см⁻²·К⁻² соответственно. Значение составляет 0.76 эВ, а модифицированная постоянная R имеет значение 0.2 А·см⁻²·К⁻², что значительно меньше теоретического.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было показано, что отжиг продолжительностью до 20 мин при температурах до 350 °С практически не влияет на абсолютные значения и однородность распределения параметров Au/Pt/Ti/i(n)-In_{0.52}Al_{0.48}As(001) барьеров Шоттки. Отжиг при температуре 400 °С (10 минут) приводит к увеличению высоты барьера Φ_b и коэффициента идеальности n до значений 0.73 эВ и 1.3 соответственно. Анализ температурных зависимостей

параметров в рамках модели Танга показал, что в результате 400 °С отжига происходит существенное уменьшение значения σ с $1.2 \cdot 10^{-4}$ до $8.3 \cdot 10^{-5}$ см^{2/3}·В^{1/3}. На основе модифицированных графиков Ричардсона было показано, что при этом происходит уменьшение однородной высоты барьера Шоттки с 0.87 до 0.76 эВ, однако существенно уменьшается разница между измеряемой Φ_b и однородной высотой барьера (с 0.17 до 0.03 эВ). Таким образом отжиг (400 °С, 20 мин) значительно уменьшает влияние (плотность) локальных областей с пониженной высотой барьера и приводит к улучшению латеральной однородности Au/Pt/Ti/i(n)-In_{0.52}Al_{0.48}As(001) барьеров Шоттки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahashi T., Kawano Y., Makiyama K. et al. // IEEE Trans. Electron Devices. 2017. V. 64. No. 1. P. 89.
2. Чиж А.Л., Микитчук К.Б., Журавлев К.С. и др. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 14. С. 52; Chizh A.L., Mikitchuk K.B., Zhuravlev K.S. et al. // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. P. 739.
3. Chistokhin I.B., Aksenov M.S., Valisheva N.A. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2018. V. 74. P. 193.
4. Rhoderick E.H., Williams R.H. Metal-semiconductor contacts. Oxford: Clarendon Press, 1988. P. 57.
5. Tung R.T. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. No. 23. Art. No. 13509.
6. Gammon P.M., Pérez-Tomás A., Shah V.A. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. No. 22. Art. No. 223704.
7. Чистохин И.Б., Аксенов М.С., Валишева Н.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 4. С. 59; Chistokhin I.B., Aksenov M.S., Valisheva N.A. et al. // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. No. 2. P. 180.

8. *Dmitriev D.V., Valisheva N.A., Gilinsky A.M. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 475. Art. No. 012022.*
9. *Wang L., Adesida I. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. No. 2. Art. No. 022110.*
10. *Aksenov M.S., Genze I.Yu., Chistokhin I.B. et al. // Surf. Interfaces. 2023. V. 39. Art. No. 102920.*
11. *Korucu D., Turut A. // Int. J. Electron. 2014. V. 101. No. 11. P. 1595.*
12. *Helal H., Benamara Z., Comini E. et al. // Eur. Phys. J. Plus. 2022. V. 137. No. 4. Art. No. 450.*
13. *Özdemir A.F., Göksu T., Yıldırım N., Turut A. // Phys. B. Cond. Matter. 2021. V. 616. No. 1. Art. No. 413125.*
14. *Jabbari I., Baira M., Maaref H., Mghaieth R. // Chin. J. Phys. 2021. V. 73. P. 719.*

Influence of annealing on the lateral homogeneity of Ti/InAlAs Schottky barriers

I. Yu. Genze^{1, 2, *}, M. S. Aksenov^{1, 2}, D. V. Dmitriev¹

¹*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk National Research State University, Novosibirsk, Russia*
**e-mail: genze@isp.nsc.ru*

The influence of temperature (300–450 °C) and time (0–20 min) of annealing on the parameters (barrier height, ideality coefficient) and homogeneity of Au/Pt/Ti/i(n)-In_{0.52}Al_{0.48}As(001) Schottky barriers was studied. The homogeneity of the Schottky barriers was determined by analyzing the temperature dependences of the parameters in the range of 80–350 K, as well as Richardson plots within the framework of the Tung model.

Keywords: InAlAs, Schottky barrier, current-voltage characteristic, inhomogeneity, Tung model

УДК 535.342:535.372:535.212:544.228

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ РАЗЛИЧИЙ ДИМЕТИЛАМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПИРИДИНОВОГО И ХИНОЛИНОВОГО РЯДА НА НЕЛИНЕЙНОСТЬ 2 И 3 ПОРЯДКА В ИХ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКАХ

© 2024 г. Е. С. Медянцев^{1, 2, *}, Н. А. Лобова^{1, 2}, А. В. Кошкин¹, А. А. Иванов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение

«Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Центр фотохимии Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт

(национальный исследовательский университет)», Долгопрудный, Россия

*E-mail: evgenkupffer@gmail.com

Поступила в редакцию 11.04.2024

После доработки 24.04.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Исследовано спектральное поведение стирилового красителя хинолинового ряда типа D-π-A в растворителях различной природы, обнаружен выраженный сольватохромизм и чувствительность к вязкости среды. Проведены исследования микрокристаллического порошка красителя излучением лазера на хром-форстерите с длиной волны 1250 нм. Наблюдаемые различия в нелинейности 2 порядка соотнесены со структурными различиями соединений-аналогов, а также с факторами, организующими супрамолекулярную систему в кристалле.

Ключевые слова: диметиламинзамещенные стирилловые красители, спектральные свойства, двухфотонное возбуждение люминесценции, оптическая нелинейность

DOI: 10.31857/S0367676524090211, EDN: OCQLFS

ВВЕДЕНИЕ

В современной лазерной технике и спектроскопии значительное применение находят нелинейно-оптические кристаллы, играющие ключевую роль в преобразовании длины волны лазерного излучения. Они используются для генерации оптических гармоник, суммарной и разностной частоты, что позволяет применять их в параметрических генераторах и усилителях. Преобразование длины волны в нелинейных кристаллах обеспечивает получение когерентного излучения высокой интенсивности с плавной перестройкой длины волны лазера в различные области, включая терагерцовый (ТГц) диапазон.

Эффективность преобразования длины волны лазерного излучения в нелинейных кристаллах зависит от двух основных факторов: возможности выполнения фазового синхронизма процесса преобразования (определяемой суммой волновых векторов взаимодействующих волн) и величины нелинейного коэффициента кристалла i -го порядка, участвующего в нелинейно оптическом

преобразовании излучения при взаимодействии в нелинейной среде $(i+1)$ световых волн. При спектральном преобразовании импульсного излучения также имеют значение такие характеристики, как спектральная ширина синхронизма и длина взаимодействия импульсов в кристалле.

Малые значения нелинейного коэффициента, зависимость от направления распространения излучения в кристалле или узкий спектральный и угловой синхронизм снижают эффективность преобразования. Поэтому поиск новых нелинейно-оптических кристаллов, включая органические структуры, является актуальной задачей.

Исследования показали, что в качестве элементов для преобразования оптического излучения успешно используются кристаллы органических красителей, поскольку они могут превзойти неорганические кристаллы по нелинейным свойствам за счет более сложной молекулярной структуры и индивидуальных дисперсий показателей преломления, необходимых для выполнения фазового синхронизма [1–3].

Ранее проведенные исследования подтверждают эффективность органических кристаллов, таких как DAST, для генерации второй гармоники (ГВГ) и преобразования излучения в другие диапазоны длин волн, что актуально для медицинских исследований [4]. Генерация второй гармоники в кристаллических порошках позволяет оценить нелинейные коэффициенты и эффективность использования монокристаллов в качестве оптических элементов лазерных систем, оптических маркеров и сенсоров.

Электронная структура молекул красителей играет ключевую роль в их взаимодействии с окружающей средой и свойствах оптического поглощения и испускания света [5–7]. Эти свойства определяются основными электронными переходами, такими как $n\text{-}\pi^*$ и $\pi\text{-}\pi^*$, которые являются основными механизмами поглощения и испускания света [8]. В процессе генерации второй гармоники играют роль диполь-дипольные взаимодействия, которые, в свою очередь, зависят от электронной структуры молекул красителей и их ориентации в кристаллической решетке [9]. Таким образом, понимание электронной структуры молекул красителей имеет важное значение для понимания и управления нелинейными оптическими свойствами кристаллических материалов [10].

Поведение красителя в различных растворителях играет важную роль в изучении оптических свойств органических красителей. Сольватохромные свойства, проявляемые красителями, представляют собой важный аспект для понимания их молекулярной структуры и особенностей взаимодействия с микроокружением и могут служить важным дополнением к исследованиям оптических свойств красителей в кристаллической форме [11].

Уникальные возможности нелинейных кристаллов органических красителей показаны для преобразования фемтосекундного излучения в терагерцовый диапазон [12] и эффективной генерации второй гармоники в нано- и микрокристаллах DAST [13, 14]. Исследование генерации второй оптической гармоники в кристаллических порошках позволяет оценить эффективность процесса генерации и оценить перспективы использования монокристаллов.

В нашем исследовании мы обращаем внимание на исследование соединения DAQT, отличающегося от DAST аннелированным бензольным циклом в акцепторной части молекулы (рис. 1).

Фокус данной работы направлен на генерацию второй гармоники и возбуждение люминесценции в порошке микрокристаллов DAQT с использованием фемтосекундного излучения на длине волны 1250 нм, обладающего высокой проникающей способностью в биологических тканях и используемого в многофотонной спектроскопии и микроскопии биологических объектов. Предполагалось, что

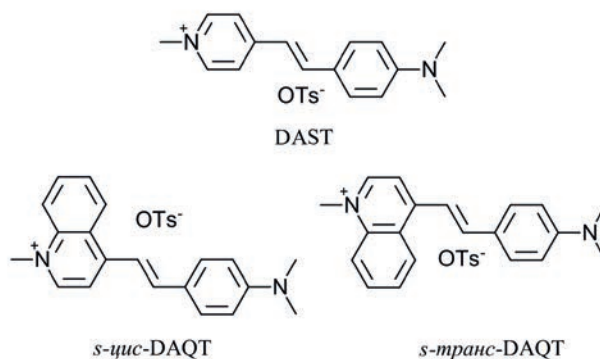


Рис. 1. Структура красителей DAST и DAQT (в двух конформациях).

вторая гармоника, генерируемая на длине волны 625 нм в порошке микрокристаллов DAQT, способна последовательно возбудить люминесценцию на длине волны 725 нм в порошке DAQT (аналогично микрокристаллическому порошку DAST).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пара-толуолсульфонат (*E*)-4[(диметиламинофенил)этинил]-N-метилхинолиния (DAQT) получали реакцией конденсации по модифицированной методике, описанной ранее [15]. К раствору тозилата 4метил-N-метилхинолиния (2.54 г, 7.73 ммоль) и 4(диметиламино)бензальдегид добавляли 1 мл пиперидина. Раствор сразу стал темно-фиолетовым, его нагрели до 120 °С на масляной бане и перемешивали с обратным холодильником в течение 10 ч. После охлаждения до комнатной температуры из раствора выпал обильный осадок. Осадок отфильтровали, многократно промыли бензолом, охлажденным метанолом и высушили в вакууме (зеленовато-фиолетовый микрокристаллический порошок выход 2.84 г, 80%), точка плавления 248–250 °С.

Спектр ЯМР¹H (500 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д., J/Гц): 9.06 (д, 1H, H(2) Het, J = 6.7 Гц), 8.99 (д, 1H, H(8) Het, J = 8.6 Гц), 8.31 (д, 1H, H(3) Het, J = 8.1 Гц), 8.30 (д, 1H, H(5) Het, J = 5.9 Гц), 8.18 (т, 1H, H(7) Het, J = 7.8 Гц, J = 8.2 Гц), 8.14 (д, 1H, HC = CH, ³J_{транс} = 15.5 Гц), 7.98 (д, 1H, HC = CH, ³J_{транс} = 15.8 Гц), 7.94 (т, 1H, H(6) Het, J = 8.3 Гц, J = 7.6 Гц), 7.84 (д, 2H, H(3'', 5'')OTos, J = 8.6 Гц), 7.45 (д.д, 2H, H(2', 6')Ar, J = 8.0 Гц, J_{мета} = 0.9), 7.08 (д, 1H, H(3', 5')Ar, J = 7.8 Гц), 6.80 (д, 2H, H(2'', 6'')OTos, J = 8.6 Гц), 4.41 (с, 3H, NCH₃), 3.05 (с, 6H, N(CH₃)₂), 2.26 (с, 3H, CH₃ (OTos)).

УФ-спектр (MeCN), λ_{max} /нм (ϵ): 543 (60100).

Спектры поглощения и флуоресценции DAQT измеряли на спектрофотометре Shimadzu 3101 PC и спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC в кварцевых кюветах с длиной оптического пути

1 см в диапазоне 200–800 нм с шагом 1 нм при комнатной температуре. Растворители H_2O (Aldrich), CH_3OH (Merck), чистый MeCN (>200 нм, Криохром), этиленгликоль (Honeywell) и глицерин (Merck) использовали без дополнительной очистки. Концентрация красителя в растворах составила 2×10^{-5} М.

Микrokристаллический порошок DAQT получали в процессе перекристаллизации красителя из CH_3OH при охлаждении супернатанта до комнатной температуры и последующем его медленном испарении. Для изготовления образца микrokристаллический порошок DAQT помещали между кварцевыми стеклами. Толщина слоя составила ~0.2 мм. Характерный размер микrokристаллов в порошке составлял ~0.02 мм.

Схема экспериментальной установки ГВГ и возбуждения люминесценции в кристаллическом по-

Установление взаимосвязи структурасвойство позволяет осуществлять поиск новых перспективных моделей для создания нелинейно-оптических материалов.

Одним из наиболее исследованных красителей с нелинейно-оптическими свойствами является DAST (рис. 1). Структура хромофора этого красителя типа DrA является симметричной и планарной, а сам краситель кристаллизуется в нецентросимметричной упаковке благодаря взаимно перпендикулярной организации планарного хромофора и планарного органического противоиона внутри кристаллической ячейки [20]. При этом нелинейно-оптические свойства красителя проявляются не только в монокристалле, но и в поликристаллическом порошке. Краситель DAQT в целом похож по строению на DAST, однако, отличается наличием аннелированного бензольного цикла в акцептор-

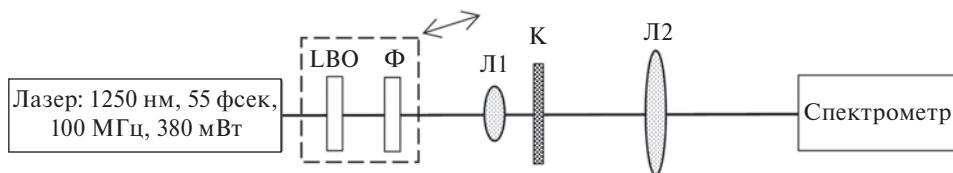


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. LBO – кристалл ГВГ, Ф – спектральный фильтр, Л1 – линза с фокусным расстоянием 1 см, К – кювета с порошком DAST, Л2 – линза с фокусным расстоянием 5 см.

рошке DAQT фемтосекундным излучением с длиной волны 1250 нм приведена на рис. 2.

Кристаллический порошок DAQT облучали фемтосекундными импульсами лазера на хром-форстерите с центральной длиной волны 1250 нм, следующими с частотой повторения 100 МГц. Средняя мощность излучения лазера составляла 440 Вт при длительности импульсов 60 фс. Методика эксперимента и детальное описание установки приведены в работе [13].

Расчет структуры красителей был произведен с помощью программного пакета ORCA 5.0.3 [16]. Геометрия красителя была оптимизирована с использованием базового набора def2-SVP [17] с использованием гибридного функционала, PBE0 [18]. Для учета эффектов растворителя использовалась модель поляризуемого континуума (CPCM) [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целью данной работы является изучение спектральных свойств стирилового красителя с хинолиновым акцепторным фрагментом (DAQT) в растворителях различной природы и способности соединения в форме микrokристаллического порошка проявлять нелинейно-оптические свойства.

ной части хромофора красителя. В растворе краситель может существовать в виде равновесия двух конформационных форм: *s*-цис и *s*-транс (рис. 1) как результат вращения хинолинового фрагмента вокруг одинарной связи. В кристаллической форме наблюдали преимущественно *s*-транс-изомер [15].

Введение в акцепторный фрагмент аннелированного бензольного цикла сдвигает максимум длинноволновой полосы поглощения примерно на 50 нм по сравнению с более коротковолновым DAST. Из спектров (рис. 3) видно, что краситель поглощает в области 550 нм, причем в воде (по сравнению с метанолом) наблюдается гипсохромный сдвиг ($\Delta\lambda = 26$ нм) и значительный гипсохромный эффект, а также появление коротковолнового плеча, которое может свидетельствовать о решающей роли водородных связей в стабилизации одной из форм красителя. В спектрах люминесценции наблюдается разгорание отклика в 10 раз с увеличением вязкости растворителя, что говорит об увеличении вероятности излучательного пути релаксации молекулы красителя.

Несмотря на то, что в кристалле хромофор молекулы DAST является планарным, молекула с диметиламино-группой в арильной части благодаря свойству этой группы к пирамидальной инверсии

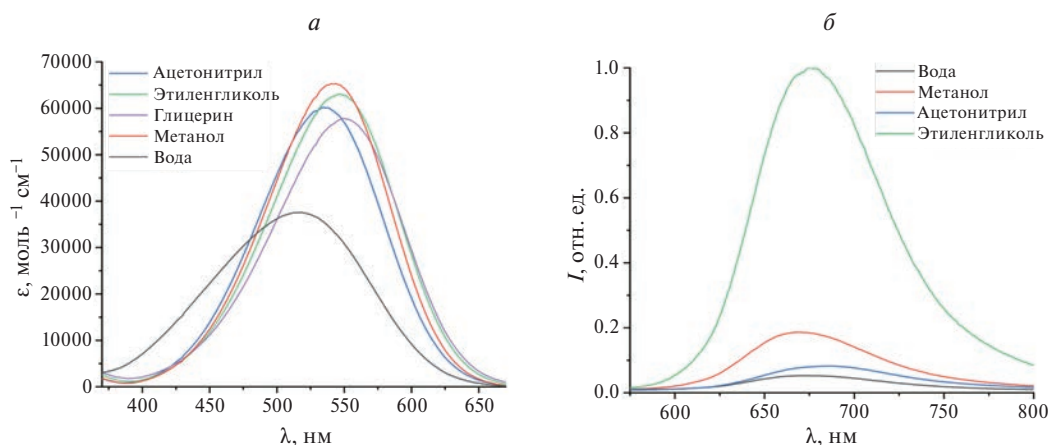


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя DAQT в растворителях различной природы ($C_{DAQT} = 2 \cdot 10^{-5}$ М).

обладает характерным ТИСТ-состоянием, вносящим свой вклад в фотофизическое поведение молекулы [21]. Подобное поведение может проявлять и DAQT. Геометрия красителя DAQT была оптимизирована методами квантовой химии.

При сравнении красителей DAST и DAQT наиболее значимыми факторами можно считать стерические и электронные эффекты. Введение аннелированного бензольного цикла в акцепторную часть молекулы приводит к дополнительной делокализации электронной плотности хромофора и к изменению симметрии молекулы. В DAST при повороте акцепторной части молекулы наблюдается симметрия второго порядка, т.е. при повороте пиридинового кольца на 180° молекула совпадает сама с собой. В свою очередь, DAQT имеет син- (*s*-цис-) и анти- (*s*-транс-) конформации, из которых только одна является планарной из-за отталкивания атомов водорода хинолинового цикла и двойной связи, что подтверждается DFT-расчетами (рис. 4).

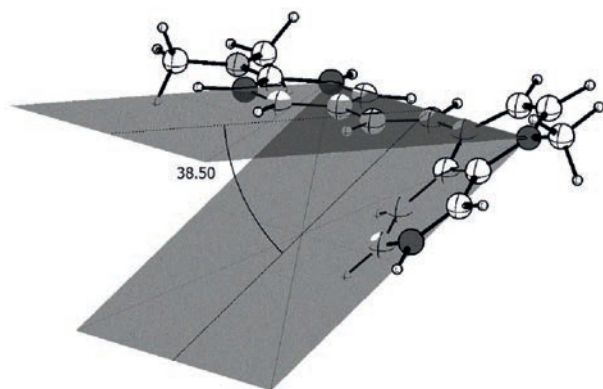


Рис. 4. Геометрия *s*-цис-конформации красителя DAQT, рассчитанная методом функционала плотности.

Совокупностью геометрических особенностей и распределения электронной плотности можно объяснить как углубление окраски хромофора, так и отличия оптических свойств красителя DAQT.

Органические красители, проявляющие нелинейно-оптические свойства, интересны как перспективные объекты для оптоэлектроники, в качестве оптических переключателей, ограничителей интенсивности лазерного излучения, и т.д.

Генерация второй гармоники и возбуждение люминесценции микрокристаллического порошка красителя DAQT было проведено на экспериментальной установке с лазером на хром-форстерите (рис. 1).

При облучении образца микрокристаллического порошка DAQT фемтосекундными импульсами на длине волны 1250 нм интенсивность сигнала второй оптической гармоники, генерируемой в порошке DAQT, была, как минимум, на полтора порядка меньше, чем величина интенсивности двухфотонно возбуждаемой люминесценции, в отличие от порошка DAST [13], в котором сигналы генерируемой второй гармоники и возбуждаемой люминесценции имеют величины одного порядка. Это свидетельствует о том, что нелинейный коэффициент второго порядка в микрокристаллическом порошке DAQT, отвечающий за генерацию второй гармоники существенно меньше аналогичного коэффициента в микрокристаллическом порошке DAST, что, вероятно, является следствием наличия центра симметрии в структуре молекулярной ячейки красителя DAQT. На рис. 5а приведены сигналы второй оптической гармоники и двухфотонно возбуждаемой люминесценции в микрокристаллическом порошке красителя DAQT при облучении фемтосекундными импульсами на длине волны 1250 нм для двух положений кюветы с порошком при ее перемещении перпендикулярно направлению луча накачки. При перемещении кюветы с порошком перпендикулярно

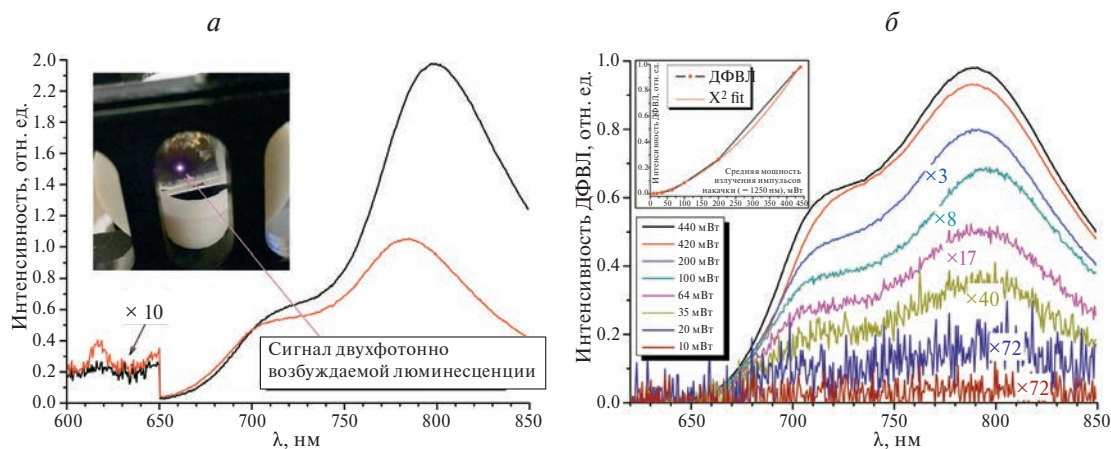


Рис. 5. Сигналы второй оптической гармоники и двухфотонно возбуждаемой люминесценции в микрокристаллическом порошке красителя DAQT при облучении фемтосекундными импульсами на длине волны 1250 нм для двух положений кюветы с порошком при ее перемещении перпендикулярно направлению луча накачки (а), (изображение образца в установке на врезке); спектры двухфотонного возбуждения люминесценции при разной средней мощности фемтосекундного излучения на длине волны 1250 нм (б) (на врезке приведена зависимость интенсивности двухфотонно возбуждаемой люминесценции от средней мощности излучения фемтосекундных импульсов возбуждения и ее экстраполяция параболической функцией).

направлению луча накачки, возбуждаются кристаллики с другой пространственной ориентацией и происходит изменение эффективных нелинейных коэффициентов второго и третьего порядка, зависящих от ориентации микрокристаллов по отношению к лазерному лучу и, как следствие, изменяются интенсивности сигналов второй гармоники и двухфотонно возбуждаемой люминесценции. Образец с микрокристаллами перемещался в плоскости квадрата с размерами 5×5 мм², перпендикулярной направлению распространения накачки. Во всех точках образца величина сигнала второй гармоники не превышала 2% от величины сигнала люминесценции. На врезке рис. 5а приведено изображение образца в установке, на котором при дневном освещении хорошо видно пятно двухфотонно-возбуждаемой люминесценции при средней мощности лазерных импульсов 440 мВт. На рис. 5б приведены спектры двухфотонно-возбуждаемой люминесценции при изменении средней мощности лазерных импульсов в диапазоне (10–440) мВт. На врезке рис. 5б приведена параболическая зависимость интенсивности двухфотонно-возбуждаемой люминесценции от средней мощности лазерных импульсов.

Таким образом, было обнаружено, что краситель DAQT проявляет отрицательный сольватохромизм с увеличением полярности растворителя, причем в воде наблюдается значительный гипсохромный эффект. Увеличение вязкости микроокружения способствует увеличению вероятности излучательной релаксации возбужденной молекулы красителя. Молекула красителя DAQT несимметрична относительно оси хромофора

и имеет возможность вариативной подстройки, однако, микрокристаллический порошок DAQT при облучении фемтосекундным лазером на длине волны 1250 нм не проявляет нелинейность второго порядка, что может свидетельствовать о центросимметричной организации молекулярного кристалла красителя DAQT и критической роли стерических факторов и нековалентных взаимодействий при организации супрамолекулярной структуры, способной проявлять нелинейно-оптические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выраженный сольватохромизм красителя DAQT и 10-кратное увеличение флуоресцентного отклика с увеличением вязкости позволяет говорить о применимости красителя в качестве сенсорного на диэлектрическую плотность вязкость микроокружения. В микрокристаллическом порошке DAQT при облучении фемтосекундным излучением на длине волны 1250 нм наблюдается очень слабый, по сравнению с порошком DAST, сигнал второй гармоники, что может свидетельствовать о преимущественно центросимметричной организации молекулярного кристалла красителя DAQT и критической роли стерических факторов и нековалентных взаимодействий при организации супрамолекулярной структуры, способной проявлять нелинейно-оптические свойства.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания КККиФ НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Либенсон М.Н.* // СОЖ. 1996. Т. 10. С. 92.
2. *Ruppin R.* // Phys. Lett. A. 2000. V. 277. No. 1. P. 61.
3. *Shadrivov I.V.* // Phys. Rev. E. 2004. V. 69. No. 1. Art. No. 016617.
4. *Fan S.* // Opt. Express. 2015. V. 23. No. 6. P. 7611.
5. *Kim E., Park S.B.* // In: Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology I. Fundamentals and molecular design. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. P. 149.
6. *Тулякова Е.В., Федорова О.А., Федоров Ю.В. и др.* // Росс. хим. вестн. 2007. Т. 56. № 11. С. 2166; *Tulyakova E.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. No. 11. P. 2166.
7. *Safir Filho M.* // New J. Chem. 2017. V. 41. No. 22. P. 13760.
8. *Fang M., Yang J., Li Z. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2022. V. 125. P. 100914.
9. *Chen C., Liu G.* // Ann. Rev. Mater. Sci. 1986. V. 16. No. 1. P. 203.
10. *De La Torre G.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. No. 9. P. 3723.
11. *Afzal S.M.* // PLOS One. 2016. V. 11. No. 9. Art. No. e0161613
12. *Jazbinsek M.* // Appl. Sciences. 2019. V. 9. No. 5. P. 882.
13. *Медянцев Е.С., Лобова Н.А., Кошкин А.В. и др.* // Опт. журн. 2024. Т. 91. № 4. С. 112.
14. *Zheng M.L., Fujita K., Chen W.Q. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. No. 18. P. 8988.
15. *Coe B.J., Hall J.J., Harris J.A. et al.* // Acta Cryst. 2005. V. E61. P. o464.
16. *Neese F.* // Wiley Interdisci. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. No. 1. P. 73.
17. *Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. et al.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. No. 4. P. 2571.
18. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. No. 13. P. 6158.
19. *Takano Y., Houk K.N.* // J. Chem. Theory Comput. 2005. V. 1. No. 1. P. 70.
20. *Tsukruk V.V., Bliznyuk V.N.* // Progr. Polym. Sci. 1997. V. 22. No. 5. P. 1089.
21. *Chen C., Fang C.* // Chemosensors. 2023. V. 11. No. 2. P. 87.

The effect of structural differences of dimethylamine-substituted styrene dyes of the pyridine and quinoline series on the nonlinearity of the 2nd and 3rd order in their microcrystalline powders

E. S. Medyantsev^{1, 2, *}, N. A. Lobova^{1, 2}, A. V. Koshkin¹, A. A. Ivanov¹

¹National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 119421, Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701, Russia

*e-mail: evgenkupffer@gmail.com

The spectral behavior of a styrene dye of the quinoline series of type D- π -A in solvents of various natures has been studied, pronounced solvatochromism and sensitivity to the viscosity of the medium have been found. Studies of microcrystalline dye powder by laser radiation on chromium-forsterite with a wavelength of 1250 nm have been carried out. The observed differences in the nonlinearity of the 2nd order are correlated with the structural differences of analog compounds, as well as with the factors organizing the supramolecular system in the crystal.

Keywords: dimethylamine-substituted styryl dyes, spectral properties, two-photon excited luminescence, optical nonlinearity

УДК 621.315.592

ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ ПОДЛОЖЕК CdZnTe С ДОСТИЖЕНИЕМ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ A²B⁶ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2024 г. А. А. Трофимов^{1, 2, *}, И. А. Денисов³, М. Б. Гришечкин³,
Д. О. Царегородцев¹, А. Е. Гончаров¹, К. А. Гладышева¹,
В. А. Малыгин¹, А. М. Косякова¹

¹Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Орион», Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», Москва, Россия

³Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия

*E-mail: aa-trofimov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.04.2024

После доработки 24.04.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Структурное совершенство эпитаксиального слоя HgCdTe с минимальным количеством протяженных структурных дефектов обеспечивается применением метода молекулярно-лучевой эпитаксии, а также ростом на согласованных по параметру кристаллической решетки подложках. Изготовленные в АО «НПО «Орион» подложки CdZnTe (211)В имеют разнотолщинность (TTV) менее 1.5 мкм и шероховатость поверхности $R_q = 0.45$ нм ($rms = 0.58$ нм).

Ключевые слова: фоточувствительный материал, длинноволновый ИК диапазон, CdZnTe, молекулярно-лучевая эпитаксия, химико-механическое полирование

DOI: 10.31857/S0367676524090225, EDN: OCLGFF

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие твердотельная фотоэлектроника стремительно развивается. Фактически она стала необходимым компонентом развития национальных экономик и их безопасности. Научными сообществами и правительствами передовых в техническом отношении стран фотоэлектроника включена в перечни базовых, высоких и критических технологий национального значения.

Фотоприемные устройства (ФПУ) длинноволнового ИК диапазона спектра (LWIR) детектируют объекты в условиях задымления, пыли, что связано с меньшим коэффициентом рассеяния на частицах атмосферы. Они могут работать при повышенной кадровой частоте за счет уменьшения времени накопления, что позволяет детектировать быстро движущиеся объекты. В LWIR-диапазоне возможна работа с объектами в условиях низко-контрастной фоноцелевой обстановки.

Преимущества мегапиксельных матриц неоспоримы, они позволяют осуществлять обработку

большого количества данных в широком поле зрения с высоким разрешением, что расширяет обзор наземного и воздушного пространства; улучшает вероятность обнаружения и распознавания целей на значительном расстоянии; захват и автосопровождение подвижных объектов; безопасное пилотирование в простых и сложных метеоусловиях, взлет и посадку (в том числе на неподготовленные площадки), повышает качество получаемого изображения систем различного назначения, поэтому создание мегапиксельных ФПУ ИК диапазона спектра является актуальной задачей.

В условиях развития технологий матричных или многорядных фотоприемных устройств материал теллурид кадмия-ртути (HgCdTe, КРТ) остается одним из лидеров среди полупроводниковых материалов. Благодаря фундаментальным свойствам КРТ — кристаллической структуре, прямой зонной диаграмме, незначительному изменению постоянной кристаллической решетки от состава тройного твердого раствора, большому коэффициенту оптического поглощения — обеспечиваются высокая

квантовая эффективность, высокая обнаружительная способность и чувствительность при производстве ФПУ ИК диапазона. Матричные ФПУ, созданные на основе КРТ, имеют параметры близкие к предельным фундаментальным характеристикам и могут функционировать в нескольких спектральных диапазонах прозрачности атмосферы. В настоящее время матричные ФПУ длинноволнового ИК диапазона на основе HgCdTe являются одними из востребованных фотоприемников в мире [1, 2].

В России разработка и опытное производство гетероэпитаксиальных структур КРТ методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) проводилась только на альтернативных подложках (Si, GaAs) [3–7]. Технология получения и обработки этих материалов хорошо отработана и обеспечивает высокое качество поверхности, удовлетворяющее требованиям метода МЛЭ, при относительно невысокой стоимости таких подложек, что позволяет снизить конечную стоимость приборов на основе слоев КРТ, выращенных на подложках Si и GaAs, а также способствует ускорению внедрения ФПУ КРТ в различные сферы применения. Однако, эти подложечные материалы имеют высокое рассогласование кристаллических решеток с КРТ (табл. 1) [8], химическую и температурную несогласованность, что обуславливает сложность и наукоемкость технологии эпитаксиального роста на таких подложках и затрудняет масштабирование производства.

МЛЭ имеет преимущество перед другими эпитаксиальными методами выращивания слоев КРТ благодаря в первую очередь низким температурам роста ($\sim 180^\circ\text{C}$), что предотвращает диффузию примесей из подложки и снижает фоновое легирование примесями [9]. Метод МЛЭ дает возможность получения многослойных объектов, что в свою очередь позволяет создавать гетероэпитаксиальные слои КРТ для многоцветных ИК ФПУ. При помощи метода МЛЭ получают структуры с эпитаксиальными слоями точно до единиц ангстрем с заданным химическим составом и концентрацией примесей в пределах долей процента мольного состава, а также с хорошей морфологией и плоскостностью поверхности, максимально пригодной для дальнейших технологических операций.

Использование согласованных, изотипных подложек для эпитаксиального выращивания HgCdTe методом МЛЭ позволит снизить плотность дислокаций в слое КРТ до 10^{-4} см^{-2} , обеспечить высокое структурное совершенство эпитаксиальных слоев, а также однородность фотоэлектрических характеристик по площади матрицы (менее 0,5 % дефектных элементов). Таким изотипным подложечным материалом для КРТ является теллурид кадмия-цинка (CdZnTe, КЦТ) с мольной долей ZnTe = $3 \div 5\%$. Получение минимальной высоты шероховатости поверхности подложки КЦТ представляет собой трудную научно-технологическую задачу ввиду малой твердости этого материала (по шкале Мооса 3.0–3.5 балла) и высокой хрупкости, что снижает процент выхода годных при обработке особенно для подложек увеличенной площади. Технология подготовки подложек CdZnTe с достижением среднеквадратичной высоты шероховатости поверхности $rms \leq 1\text{ нм}$, что при линейных размерах обрабатываемых пластин на уровне нескольких сантиметров соответствует результатам мирового уровня [10], в открытой зарубежной научно-технической литературе практически не представлена.

В АО «НПО «Орион» проведены работы по разработке технологии и освоению производства подложек CdZnTe диаметром 50.8 мм, предназначенных для выращивания эпитаксиальных слоев HgCdTe [11, 12]. Подложки изготовлены из слитков, выращенных методом Бриджмена в АО «Гиредмет» [13, 14].

Для шлифования/полирования подложек использовалась установка PM5 Logitech (Великобритания) с применением стандартной оснастки: джиг РР6 и стеклянный диск-носитель диаметром 112 мм. В ходе обработки подложки подвергались одностороннему шлифованию свободным абразивом на стеклянной шлифовальной плите с использованием абразивной суспензии на основе мелкодисперсного Al_2O_3 с зерном абразива 3 мкм, разведенного в деионизированной воде. Шлифование – необходимая операция, предназначенная для удаления нарушенного слоя образцов (около 40–50 мкм) после резки слитка КЦТ на пластины и первичной постобработки, которая, как правило, производится более крупнозернистыми абразивами. Плоскостность и разнотолщинность оценивались

Таблица 1. Рассогласование материалов CdHgTe и возможных подложек для его выращивания

	Рассогласование кристаллической решетки с $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.2, T = 300\text{K}$)	Температурное рассогласование с $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.2, T = 300\text{K}$)
$\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($y = 0.04$)	<0.1 %	3.53 %
GaAs	13.6 %	27.04 %
Si	19.47 %	51.85 %

на бесконтактном измерителе толщины NCG-2 Logitech (Великобритания).

После шлифования проводился процесс предфинишного полирования образцов КЦТ различными типами суспензий. Применялась суспензия Chemlox Logitech (Великобритания) на основе гипохлорита натрия и субмикронного Al_2O_3 . Также в рамках импортозамещения применялась полировальная суспензия отечественного производства DPM 0.1–0.5 на основе мелкодисперсного поликристаллического алмаза детонационного синтеза, изготовленного единственным в России производителем детонационных алмазных порошков микронных и субмикронных размеров (АО «ГосНИИ-Имаш») в реакторах собственной разработки [15] по отработанной технологии, позволяющей получать воспроизводимое качество детонационного алмаза [16, 17]. Материал имеет поликристаллическую структуру, каждая частица состоит из большого количества наноразмерных монокристаллических блоков с высокой плотностью дислокаций и обладает множеством режущих кромок. В процессе применения при разрушении частиц режущие кромки воспроизводятся, что обеспечивает сочетание высокой абразивной способности и чистоты обрабатываемой поверхности. Данный абразивный материал предназначен для применения в высокопрецизионных процессах полирования, характеризуется высокой производительностью по съему материала, высоким качеством поверхности и стабильностью процесса. Одним из типичных применений является полирование полупроводниковых материалов различной твердости [18, 19].

Шероховатость поверхности образцов КЦТ в ходе отработки режимов и исследования

возможностей различных типов предфинишных полировальных суспензий измерялась на атомно-силовом микроскопе Ntegra Maximus (Россия). Согласно результатам измерений, на длине 26 мкм средняя арифметическая шероховатость поверхности составила $R_a = 1.55$ нм, а среднеквадратическая – $rms = 1.93$ нм (см. рис. 1).

Предфинишное полирование предназначено для удаления нарушенного слоя, образовавшегося после шлифования, а также для подготовки образца к финишному полированию с применением химических полирующих травителей.

Химико-механическое полирование является важным неотъемлемым звеном в системе современных нанотехнологий. Целью финишного полирования является получение зеркально гладкой поверхности обрабатываемого материала с субнаповерхностным рельефом и высокосовершенной на наноуровне приповерхностной структурой, которая пригодна для дальнейших эпитаксиальных процессов.

Финишное полирование пластин КЦТ осуществлялось химико-механическим методом с применением полировальной ткани Chemcloth Logitech (Великобритания) и химического полирующего травителя следующего состава – $\text{Br} : \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$, где концентрация брома составляет 0.1%. Определение технологических условий процесса таких как нагрузка на обрабатываемый образец скорость вращения полировальной плиты, тип полировальной ткани, время обработки, концентрация окислителя в составе химического полирующего травителя и, собственно, сам состав и дозировка его подачи – является комплексной научно-технологической задачей,

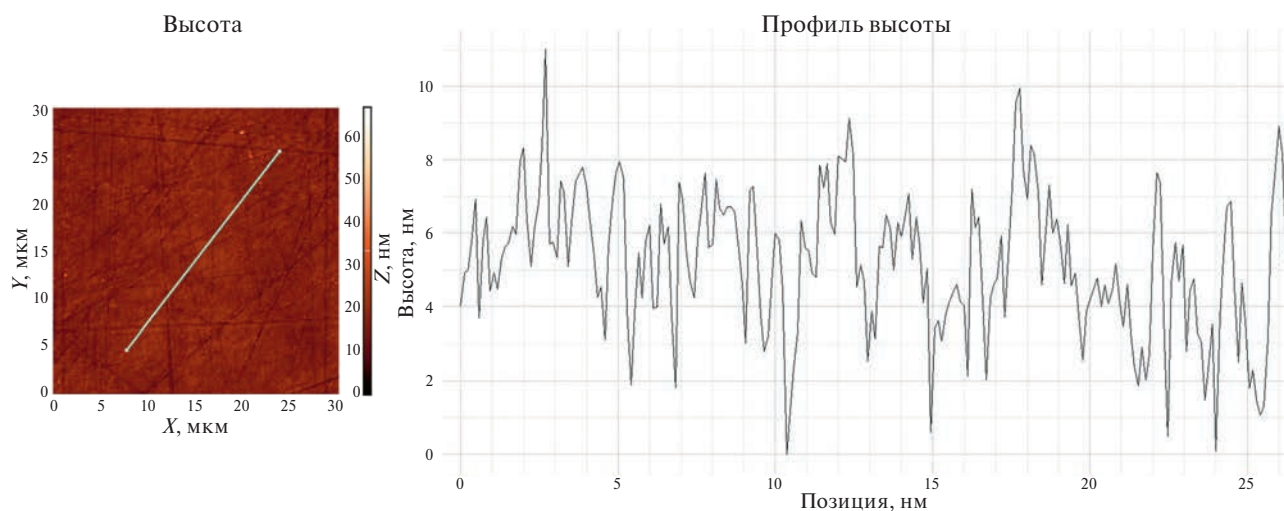


Рис. 1. Измерение шероховатости поверхности участка 30×30 мкм² образца CdZnTe после предфинишного полирования. На длине 26 мкм² $R_a = 1.55$ нм, $rms = 1.93$ нм.

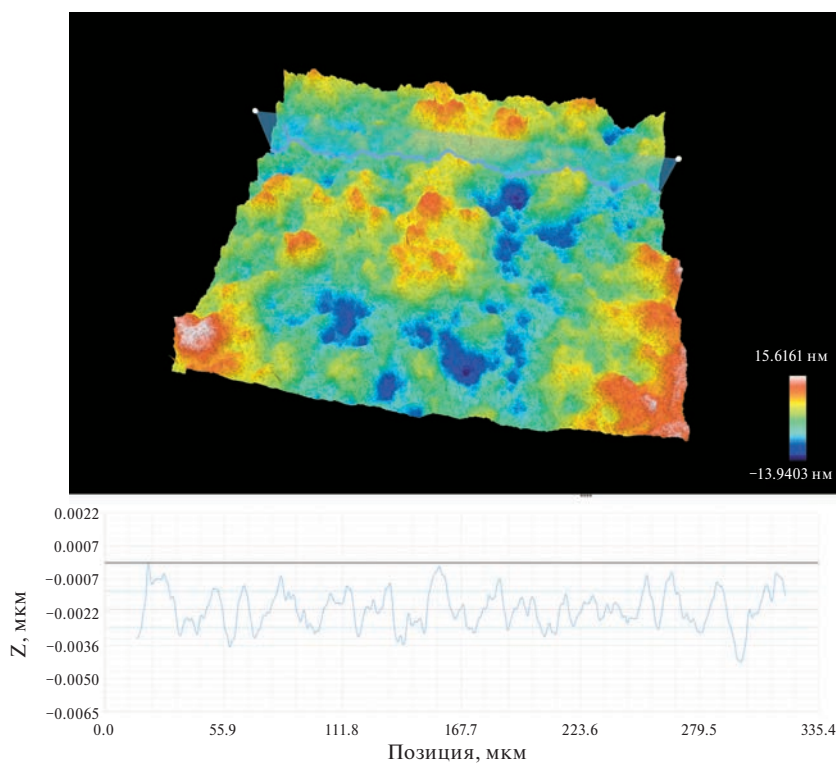


Рис. 2. Оценка морфологии и шероховатости поверхности участка размером $337 \times 282 \text{ мкм}^2$ образца CdZnTe после финишного химико-механического полирования. На длине 330 мкм^2 $R_a = 0.69 \text{ нм}$, $rms = 0.80 \text{ нм}$.

призванной обеспечить равномерный подвод химического полирующего травителя ко всей поверхности обрабатываемого образца, а также равномерный отвод продуктов химической реакции и, по возможности, уравнивание скоростей химического травления и механического воздействия на образец полировального полотна, что

имеет критическое значение с увеличением размеров подложки.

После химико-механического полирования морфология и шероховатость поверхности пластин КЦТ предварительно оценивалась на оптическом профилометре Sensofar S Neox (Испания) (см. рис. 2) и окончательно измерялась на

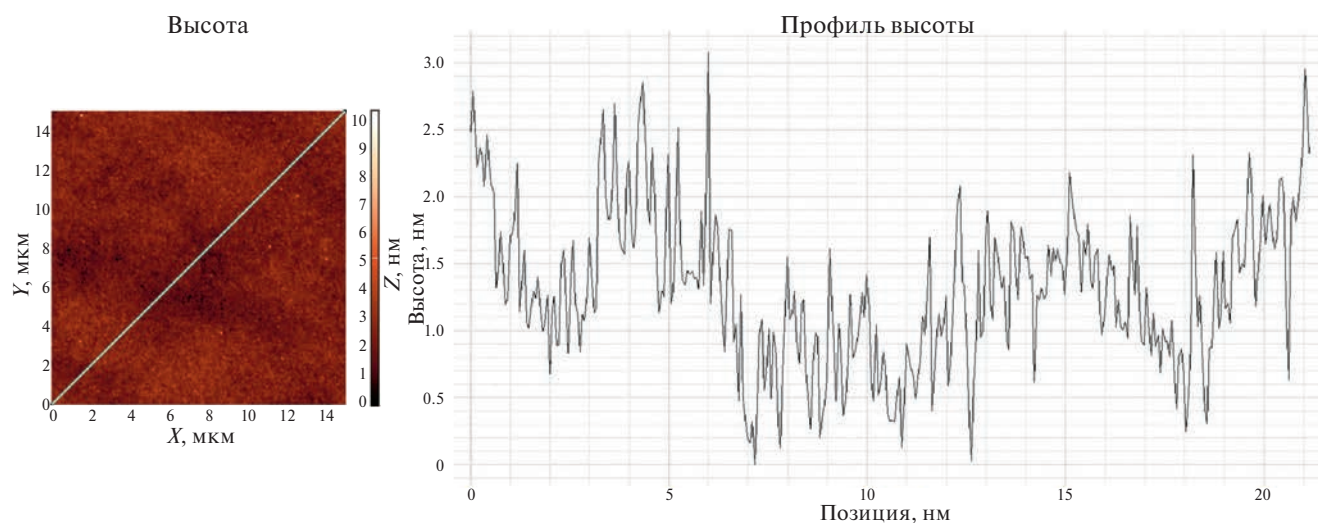


Рис. 3. Измерение шероховатости поверхности участка $15 \times 15 \text{ мкм}^2$ образца CdZnTe после финишного химико-механического полирования. На длине 21 мкм $R_a = 0.45 \text{ нм}$, $rms = 0.58 \text{ нм}$.

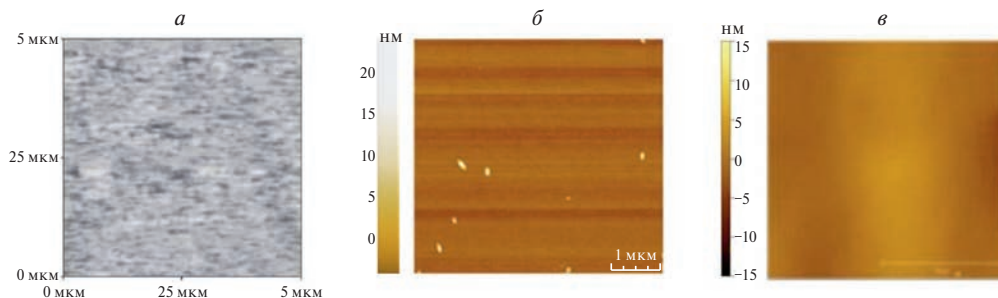


Рис. 4. Результаты подготовки коммерчески доступных подложек CdZnTe кристаллографической ориентации (211) В для выращивания HgCdTe методом МЛЭ: подложка размером $20 \times 20 \text{ мм}^2$, изображение атомно-силового микроскопа участка $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, $rms = 0.44 \text{ нм}$ (а); подложка размером $25 \times 25 \text{ мм}^2$ (Nippon, Япония), изображение атомно-силового микроскопа участка $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, $rms = 0.3 \text{ нм}$ (в центре участка), $rms = 0.95 \text{ нм}$ (с учетом преципитатов Те) (б); подложка размером $15 \times 15 \text{ мм}^2$ (Nippon, Япония), изображение атомно-силового микроскопа участка $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, $rms = 1.0 \text{ нм}$ (в).

атомно-силовом микроскопе Ntegra Maximus (Россия) (см. рис. 3).

В настоящее время показатели качества подготовки поверхности подложек CdZnTe кристаллографической ориентации (211) В и диаметром 50.8 мм в АО «НПО «Орион» характеризуются следующими значениями: разнотолщинность (TTV) составляет $\leq 1.5 \text{ мкм}$; шероховатость поверхности, измеренная методом атомно-силовой микроскопии, составляет на длине 21 мкм $R_a = 0.45 \text{ нм}$ ($rms = 0.58 \text{ нм}$). Плотность дислокаций в подложках определяется структурным совершенством слитков КЦТ, из которых они изготавливаются, и составляет величину менее 104 см^{-2} .

Показатели качества коммерчески доступных подложек CdZnTe кристаллографической ориентации (211) В для выращивания HgCdTe методом МЛЭ ведущих мировых производителей [20–22] представлены на рис. 4. Значение среднеквадратичной шероховатости поверхности rms находится в пределах 0.44–0.95 нм на измеренных методом атомно-силовой микроскопии участках $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ представленных подложек CdZnTe размерами до $25 \times 25 \text{ мм}^2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достижение требований к структурному совершенству фоточувствительных эпитаксиальных слоев КРТ и близких к предельным фотоэлектрических характеристик LWIR ФПУ на их основе возможно при использовании технологии МЛЭ с использованием согласованных по периоду кристаллической решетки подложек КЦТ. В АО «НПО «Орион» разработана технология и организовано производство подложки КЦТ для МЛЭ КРТ диаметром 50.8 мм с кристаллографической ориентацией поверхности (211)В, $TTV \leq 1.5 \text{ мкм}$; с шероховатостью поверхности $R_a = 0.45 \text{ нм}$ ($rms = 0.58 \text{ нм}$)

на базовой длине 21 мкм. Плотность дислокаций в подложках составляет величину менее 104 см^{-2} . Отличительной особенностью разработанной технологии является использование полировальных суспензий на основе детонационных алмазов отечественного производства. Достигнутые показатели качества подготовки поверхности подложек CdZnTe находятся на уровне мировых аналогов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogalski A. Infrared detectors. CRC Press, 2019. 898 p.
2. Бурлаков И.Д., Болтарь К.О., Кузнецов С.А. и др. // В кн.: Материалы XXVI Междунар. научно-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. (Москва, 2022). 475 с.
3. Сидоров Ю.Г., Дворецкий С.А., Варавин В.С. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2001. Т. 35. № 9. С. 1092. // Sidorov Yu.G., Dvoretzky S.A., Varavin V.S. et al. // Semiconductors. 2001. V. 35. No. 9. P. 1092.
4. Якушев М.В., Брунев Д.В., Варавин В.С. и др. // Физ. и техн. полупровод. 2011. Т. 45. № 3. С. 396; Yakushev M.V., Brunev D.V., Varavin V.S. et al. // Semiconductors. 2011. V. 45. No. 3. P. 396.
5. Якушев М.В. Гетероэпитаксия ZnTe, CdTe и твердых растворов CdHgTe на подложках GaAs и Si. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 2011. 251 с.
6. Базовкин В.М., Варавин В.С., Васильев В.В. и др. // УПФ. 2018. Т. 6. № 6. С. 501.
7. Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н., Варавин В.С. и др. // Тезисы докл. XXVI Междунар. научно-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. (Москва, 2022). С. 66.
8. Capper P. Mercury Cadmium Telluride. Growth, properties and applications. Wiley, 2011. 600 p.

9. *De Lyon T.J., Rajavel R.D., Roth J.A. et al.* // In: Handbook of infrared detection technologies. Ch. 9. Elsevier Science, 2002. P. 309.
10. *Павлюк М.Д.* Детекторные кристаллы на основе CdTe и CdZnTe для прямого счета рентгеновских и гамма-квантов. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Москва: ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 2020. 153 с.
11. *Трофимов А.А., Денисов И.А., Смирнова Н.А. и др.* // УПФ. 2022. Т. 10. № 3. С. 289.
12. *Трофимов А.А., Денисов И.А., Гришечкин М.Б. и др.* // Тезисы докладов ФОТОНИКА 2023. (Новосибирск, 2023). С. 24.
13. *Гришечкин М.Б., Денисов И.А., Силина А.А. и др.* // Прикл. физ. 2014. № 5. С. 72.
14. *Grishechkin M.B., Denisov I.A., Silina A.A. et al.* // Non-Ferrous Metals. 2016. No. 2. P. 23.
15. *Кузнецов И.А., Ларюшина Н.Н., Смирнов А.С. и др.* Устройство для синтеза сверхтвердых материалов. Патент РФ № 2671731. 2017.
16. *Жуков Б.П.* Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. М.: Янус-К, 1999. 595 с.
17. ТУ 321212-001-07512007-2019 Микropорошок алмазный поликристаллический детонационный. АО «ГосНИИмаш».
18. *Трофимов А.А., Ухабин О.А., Смирнов А.С. и др.* // УПФ. 2022. Т. 10. № 5. С. 459.
19. *Мирофяненко Е.В., Мирофяненко А.Е., Попов В.С.* // Прикл. физ. 2020. № 2. С. 46.
20. *Moravec P., Höschl P., Franc J. et al.* // J. Electron. Mater. 2006. V. 35. No. 6. P. 1206.
21. *Lauten O.* Comparative study of CdZnTe substrates prepared by different methods. Master of science in physics and mathematics thesis. Norwegian University of Science and Technology, 2017.
22. *Kakkireni S.* Chemical polishing of cadmium zinc telluride (CdZnTe) and cadmium telluride (CdTe) for molecular beam epitaxy (MBE) applications. Master of science in mechanical engineering thesis. Washington State University, 2017.

Chemical polishing of CdZnTe substrates with achievement of surface morphology for synthesis of A²B⁶ solid solutions by molecular beam epitaxy

**A. A. Trofimov^{1, 2, *}, I. A. Denisov³, M. B. Grishechkin³, D. O. Tsaregorodcev¹,
A. E. Goncharov¹, K. A. Gladysheva¹, V. A. Malygin¹, A. M. Kosyakova¹**

¹*Orion R&P Association JSC, Moscow, 111538, Russia*

²*MIREA — Russian Technological University, Moscow, 119454, Russia*

Giredmet JSC, Moscow, 119017, Russia

**e-mail: aa-trofimov@yandex.ru*

The structural perfection of the HgCdTe epitaxial layer with a minimum number of extended structural defects is ensured using the molecular beam epitaxy method, as well as growth on substrates matched to the crystal lattice parameter. CdZnTe (211)B substrates manufactured at Orion R&P Association JSC have a thickness variation (TTV) of less than 1.5 μm and a surface roughness of $R_a = 0.45$ nm ($rms = 0.58$ nm).

Keywords: photosensitive material, long-wave IR range, CdZnTe, molecular beam epitaxy, chemical-mechanical polishing

УДК 535.47: 535.514.9

КИРАЛЬНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ КОБАЛЬТОВЫХ НАНОСПИРАЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ НАКЛОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. О. С. Трушин^{1, *}, И. С. Фаттахов¹, А. А. Попов¹, Л. А. Мазалецкий^{1, 2},
Р. А. Гайдукасов³, А. В. Мяконьких³

¹Ярославский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Физико-технологического института имени К.А. Валиева», Ярославль, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова», Ярославль, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технологический институт
имени К.А. Валиева», Москва, Россия

*E-mail: ostrushin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2024

После доработки 24.04.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Представлены результаты экспериментальных исследований киральных пленочных структур на основе массивов кобальтовых наноспиралей, получаемых методом наклонного напыления. Показано, что в условиях электронно-лучевого испарения на вращающуюся наклонную подложку формируется массив наноспиралей, закрученных в одну сторону. Изменяя скорость вращения подложки, можно изменять геометрические размеры наноспиралей (шаг спирали, радиус спирали). Полученная таким образом киральная метаповерхность демонстрирует выраженную асимметрию оптических характеристик при отражении света по отношению к правой и левой циркулярной поляризации.

Ключевые слова: наклонное напыление с вращением подложки, киральный метаматериал, поляризация света

DOI: 10.31857/S0367676524090233, EDN: OCKH WX

ВВЕДЕНИЕ

Оптические метаматериалы и технологии их получения находятся в фокусе внимания в современной научной литературе. Возможность создания искусственных материалов с уникальными оптическими характеристиками позволяет исследовать фундаментальные механизмы взаимодействия света с веществом и открывает широкие перспективы их практического применения [1–4]. Важным примером такого рода являются киральные пленочные структуры [4]. Такие структуры состоят из периодически расположенных на плоской подложке одинаковых геометрических форм (метаатомов) с типичными размерами сравнимыми с длиной волны видимого света. Существенным свойством таких форм является нарушение зеркальной симметрии, что придает такой пленочной структуре свойство киральности. Это свойство проявляется в оптических явлениях в виде различного характера взаимодействия такого материала с право- и лево- циркулярно поляризованным светом.

При пропускании света через такой метаматериал наблюдается явление кругового дихроизма, кроме того при отражении от такой поверхности происходит изменение состояния поляризации и интенсивности света. Эти явления можно использовать для практических применений для создания оптических фильтров, поляризаторов и сенсоров разного типа [4].

В настоящее время для создания киральных метаматериалов используют вещества с разной природой проводимости: диэлектрики, полупроводники и металлы. Для создания таких структур применяются различные виды технологий. Наиболее совершенные по форме и одинаковые по размерам наноструктуры получают методами нанолитографии и нанопечати [2, 4]. Однако высокая стоимость таких методов препятствует широкому практическому применению получаемых материалов. В последние годы для получения киральных метаматериалов широко используется недорогой метод наклонного напыления с вращением подложки (GLAD) [3]. В рамках этого метода формирование

массивов наноспиралей осуществляется в условиях электронно-лучевого испарения на наклонную подложку за счет эффекта затенения. Данный эффект состоит в том, что кристаллиты, получившие случайное преимущество в росте на начальных этапах напыления, в дальнейшем затеяют соседей, подавляя их рост. Тем самым в растущей пленке образуются поры и формируется массив отдельных нановолокон. Включение вращения подложки приводит к постепенному смещению области тени и формированию наноспиралей. При этом все наноспиралы синхронно закручены в одну сторону, что придает свойство киральности всей метаповерхности. Изменяя скорость вращения подложки, можно менять геометрические размеры наноспиралей (шаг спирали, радиус спирали и др.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Подходящей технологией для экспериментов по наклонному напылению является электронно-лучевое испарение. Этот метод сочетает достаточно высокий рабочий вакуум и однородный поток распыляемого материала. В настоящей работе эксперименты по напылению пленок кобальта на наклонную подложку проводили на установке электронно-лучевого испарения "Оратория-9". Условия напыления были следующие: базовый вакуум $4 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.; напряжение электронного луча 8 кВ; ток 0.5 А. Пленки кобальта напылялись на подложку прямоугольной формы размером 20×15 мм, изготовленной из стандартной пластины Si(001) со слоем термического окисла толщиной 300 нм. Подложка крепилась на держатель под наклоном к потоку напыляемого материала. Кроме того, держатель обеспечивал возможность вращения подложки с варьируемыми скоростями. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Скорость роста пленок варьировалась в зависимости от угла наклона подложки от 0.9 до 1.5 нм/с. Время напыления было одинаковым для всех образцов и составляло 5 мин.

Полученные таким образом пленки далее подвергались различным видам анализов. Морфология и структура получаемых пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (SUPRA-40). Оптические характеристики измерялись на спектральном эллипсометре M-2000X (J.A. Woollam Co, USA) при угле падения 65° , в диапазоне длин волн 248–1000 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате проведенных ранее исследований было установлено, что оптимальные условия для наноструктурирования пленок кобальта реализуются при углах наклона подложки $\theta > 80^\circ$

[5]. Оптимальными, в данном контексте, являются условия напыления, обеспечивающие наиболее четко выраженное наноструктурирование, когда пленка состоит из отдельных нановолокон, разделенных порами. В этих условиях формируется массив наноколонн с углом наклона около 60° . Каждая наноколонна имеет поперечные размеры менее 30 нм и длину около 400 нм.

Картина роста сильно изменится, если оставить тот же угол наклона подложки, но начать менять ее ориентацию по отношению к падающему на нее потоку вещества. Для этого было включено вращение подложки. Картины роста пленок при различных скоростях вращения подложки и угле наклона $\theta = 85^\circ$ можно проследить на SEM изображениях, представленных на рис. 1. Как видно из анализа этих рисунков при включении вращения подложки в процессе роста пленки формируется массив наноспиралей (геликонов). При изменении скорости вращения изменяется шаг спирали и ее радиус. Таким образом, данные эксперименты показывают возможность эффективно управлять текстурой роста путем изменения условий напыления.

Как мы видели ранее, при включении вращения подложки в процессе роста пленки происходит формирование массива наноспиралей. Все эти наноспиралы закручены в одну и ту же сторону, что определяется направлением вращения образца. Такая морфология роста приводит к нарушению симметрии в плоскости пленки по отношению к зеркальным отражениям. Это свойство получило название киральность. Исходя из общих соображений симметрии можно ожидать, что киральность поверхности может проявиться в оптических явлениях отражения, так как световая волна может обладать круговой поляризацией. В определенных условиях свет обладающий, например, правой циркулярной поляризацией будет по-разному взаимодействовать с наноспиралами закрученными направо и налево. Поэтому разумно предположить, что этот эффект проявит себя при отражении циркулярно-поляризованного света от киральной поверхности. При этом можно ожидать, что геометрические размеры наноспиралы (величина шага и ее радиус) должны влиять на поляризационные свойства структуры. Для проверки этих предположений были проведены эллипсометрические исследования полученных образцов. Использован спектральный эллипсометр M-2000X (J.A. Woollam Co, USA). Такие эллипсометры широко используются для *in situ* контроля роста пленок [7].

Для каждого образца были проведены комплексные измерения векторов Стокса в диапазоне длин волн 248–1000 нм при угле падения (и отражения) равном 65° . В результате были рассчитаны элементы матрицы Мюллера [6]. По этим данным проводился анализ поляризационных свойств полученных структур. Вышеизложенные

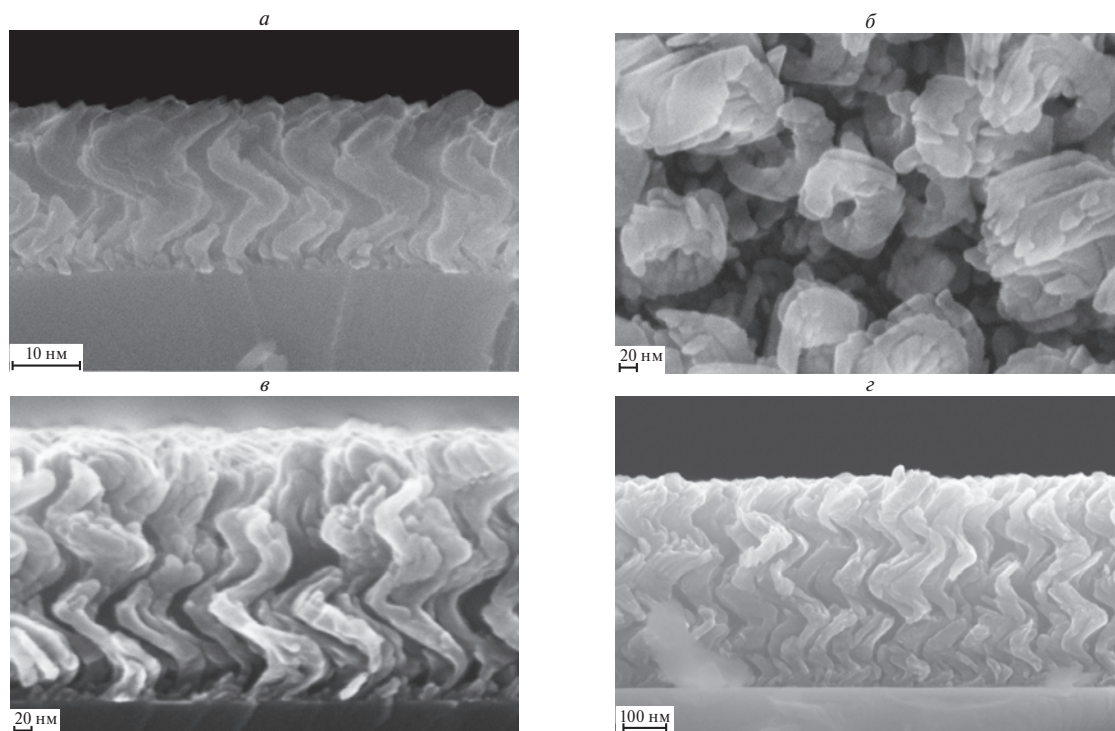


Рис. 1. Микроскопические изображения наноструктурированных пленок Co/Si, полученных при разных скоростях вращения подложки: 0.3 об/мин – поперечный срез (а) и вид сверху (б), 0.6 об/мин – поперечный срез (в), 1.6 об/мин – поперечный срез (г).

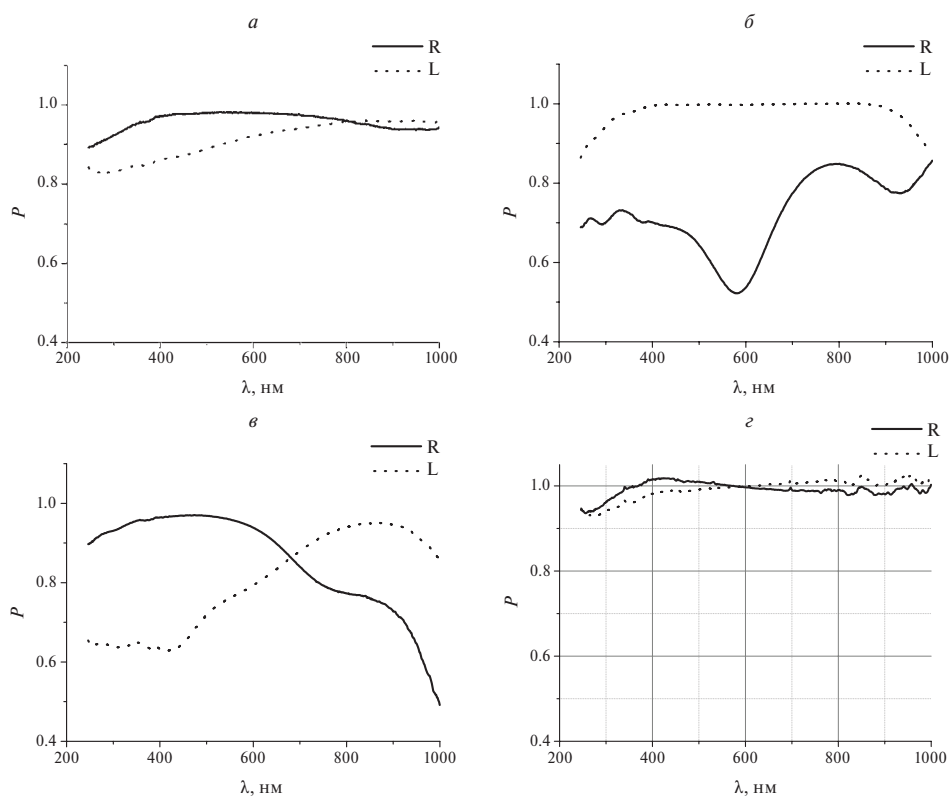


Рис. 2. Зависимости степени поляризации отраженной волны от длины волны используемого излучения для двух видов падающих циркулярно-поляризованных волн (правой-R и левой-L) для образцов с разными скоростями вращения: 0.2 (а), 0.3 (б), 0.6 (в) и 1.6 об/мин (г).

предположения вполне подтверждаются полученными экспериментальными данными [8].

На рис. 2 представлены зависимости степени поляризации отраженного излучения для двух видов падающей циркулярно-поляризованной волны (правой и левой) от длины волны для образцов, полученных при разных скоростях вращения.

Как видно из анализа рис. 2 степень поляризации по-разному изменяется при изменении длины волны для правой и левой поляризации для образца, полученного на скорости вращения (0.3–0.6 об/мин). По-видимому, этот факт можно понять, сравнив длину волны и геометрические размеры наноспиралей (шаг спирали и ее радиус). Для таких образцов происходит существенная деполяризация (снижение степени поляризации на 30%) одного из видов циркулярной волны. Это может происходить за счет сдвига фазы при отражении или поглощения света металлическими наноструктурами. С другой стороны, для образцов, полученных при очень малых скоростях (0.2 об/мин) и больших скоростях вращения (1.6 об/мин) зависимости степени поляризации от длины волны для двух видов поляризации мало отличаются. Таким образом, варьируя скорость вращения образца в процессе роста можно изменять поляризационные свойства получаемой пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что при угле наклона подложки 85° и вращении подложки формируется массив наноспиралей. Варьируя скорость вращения подложки, можно получать наноспиралей с разными геометрическими размерами (шаг закручивания, радиус спирали). Необходимо отметить, что все наноспиралей закручены в одну и ту же сторону, что придает пленке свойства киральности. Это, в частности, приводит к асимметрии оптических характеристик при отражении

право- и лево- циркулярно-поляризованного света. Данная морфология может быть перспективной для применения в области наносенсорики, а также для создания оптически активных поверхностей.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания № FFNN-2022-0018 и № FFNN-2022-0019 Министерства науки и высшего образования России на оборудовании центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика микро- и наноструктур».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gansel J.K., Thiel M., Rill M.S. et al. // Science. 2009. V. 325. P. 1513.
2. Gibbs J. G., Mark A.G., Eslami S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. Art. No. 213101.
3. Lee S.H., Singh D.P., Sung J.H. et al. // Sci. Reports. 2016. V. 6. P. 19580.
4. Kim J., Rana A.S., Kim Y. et al. // Sensors. 2021. V. 21. P. 4381.
5. Трушин О.С., Попов А.А., Пестова А.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 650. Trushin O.S., Popov A.A., Pestova A.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 542.
6. Fujiwara H. Spectroscopic ellipsometry principles and applications. John Wiley & Sons Ltd. 2007.
7. Мяконьких А.В., Смирнова Е.А., Клементе И.Э. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 4. С. 264. // Miakonkikh A.V., Smirnova E.A., Klemente I.E. // Russ. Microelectron. 2021. V. 50. No. 4. P. 230.
8. Трушин О.С., Фаттахов И.С., Попов А.А. и др. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 6. С. 996. // Trushin O.S., Fattakhov I.S., Popov A.A. et al. // Phys. Solid State 2023. V. 65. No. 6. P. 953.
9. Faryad M., Lakhtakia A. // Adv. Opt. Photon. 2014. V. 6. P. 225.
10. Schaferling M. Chiral nanophotonics. SSOS. V. 205. Springer International Publishing, 2017.

Chiral thin film structures based on arrays of cobalt nanospirals obtained by oblique deposition

O. S. Trushin^{1, *}, I. S. Fattakhov¹, D. R. Titov¹, A. A. Popov¹, L. A. Mazaletsky^{1, 2},
R. A. Gaidukasov³, A. V. Miakonkikh³

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

²*Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150000, Russia*

³*Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218, Russia*

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

The results of experimental studies of chiral thin film structures based on arrays of cobalt nanospirals obtained by oblique angle deposition are presented. It has been shown that in the conditions of electron-beam evaporation on rotating tilted substrate arrays of nanospirals winded in the same direction are formed. By varying substrate rotation speed it is possible to change geometrical sizes of those helixes (helix pitch, helix radius). As obtained metasurface showed distinct asymmetry of optical characteristics at the reflection of right and left circular polarized light.

Keywords: oblique angle deposition, GLAD, chiral metamaterial, polarization of light

УДК 538.977:[621.382.3:621.385.69]:530.145.84

ОСОБЕННОСТИ МИКРОВОЛНОВОГО ФОТОКОНДАКТАНСА КВАНТОВОГО ТОЧЕЧНОГО КОНТАКТА И КРЕМНИЕВОГО ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА

© 2024 г. А. С. Ярошевич^{1, *}, В. А. Ткаченко^{1, 2}, З. Д. Квон^{1, 2}, Н. С. Кузьмин²,
О. А. Ткаченко¹, Д. Г. Бакшеев², И. В. Марчишин¹, А. К. Бакаров¹, Е. Е. Родякина^{1, 2},
В. А. Антонов¹, В. П. Попов¹, А. В. Латышев^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова Сибирского отделения
Российской академии наук», Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск, Россия

*E-mail: jarosh@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 11.04.2024

После доработки 24.04.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Квантовые точечные контакты с коротким (100 нм) каналом в высокоподвижном двумерном электронном газе гетероструктур GaAs/Al(Ga)As и короткоканальный полевой транзистор *p*-типа в структуре кремний на изоляторе изготовлены, экспериментально и моделированием исследованы в Институте физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук с целью изучения отклика образцов на слабое облучение электромагнитным полем с частотой ~2 ГГц. Этот отклик в туннельном режиме при температуре 4.2 К оказался гигантским и наблюдался на фоне особенностей, обусловленных примесным беспорядком.

Ключевые слова: двумерный электронный газ, квантовый точечный контакт, полевой транзистор, мезоскопический транспорт, туннельный режим, микроволновая фотопроводимость, квантовое рассеяние

DOI: 10.31857/S0367676524090249, EDN: OCDTLA

ВВЕДЕНИЕ

В связи с поиском новых фотоэлектрических явлений большой интерес представляет отклик квантового точечного контакта (КТК) и полевого транзистора (ПТ) на действие внешних высокочастотных полей. Эти два устройства близки друг к другу по управляемости, и за несколько десятилетий хорошо изучены основные свойства КТК в высокоподвижном двумерном электронном газе (ДЭГ) гетероструктур GaAs/Ga(Al)As [1–11] и кремниевого ПТ [12–23]. ПТ является главным элементом в интегральных микросхемах и первой реализацией двумерных электронных, либо дырочных квантовых систем [15, 16]. В свою очередь, в КТК были экспериментально открыты ступенчатое квантование кондактанса в единицах $G_0 = 2e^2/h$ [1, 2] в нулевом магнитном поле и загадочная плечеподобная особенность $0.7G_0$ [4, 5]. Это наноустройство простейшим образом иллюстрирует темы про непрерывный спектр и коэффициент прохождения из учебной

квантовой механики [3, 24], а также про мезоскопические системы [25], квантовую когерентность, формулу Ландауэра [26, 27] и электрон-электронное взаимодействие [4–9] в мезоскопическом транспорте [25–31]. Случайные особенности кондактанса являются слабыми и редкими в типичных КТК, поскольку ДЭГ обычно формируется методами удаленного легирования. Напротив, при низких температурах ПТ представляет собой более сложную мезоскопическую систему из-за сильного беспорядка в канале, так как кремний под изолятором обычно легирован примесями *n*- и *p*-типа, и канал находится в концентрированной среде локализованных зарядов. Соответственно, мезоскопические особенности в подпороговом режиме являются сильными и частыми [17–23]. Обсуждались разные механизмы мезоскопического транспорта в ПТ: перколяция [16], прыжковая проводимость [18–20], резонансное туннелирование [18, 19] и кулоновская блокада последовательного туннелирования [21, 22]. В связи с изучением влияния электромагнитных полей на электронные

наносистемы в ряде работ был измерен отклик транспорта в КТК и ПТ на сигналы с частотой $f \sim 1$ ГГц, которая является низкой по сравнению с τ^{-1} , где τ -характерное время прохождения носителей через канал [32–43]. Недавно найдено, что этот отклик может быть гигантским и иметь простое объяснение в модели одночастичного туннелирования при нулевой температуре [41–43]. Однако в эксперименте для этого требуются особые условия: обычный для ПТ, но редкий для КТК короткий канал ($L \approx 100$ нм); малое напряжение сток-исток $V < k_B T/e$ и редко получаемый в КТК, но обычный для ПТ режим низкого кондактанса $G < 10^{-3} G_0$, а также подача малой мощности от СВЧ-генератора на образец через общую точку заземления и слабое электромагнитное поле без влияния на температуру носителей $T = 4.2$ К. В данной статье мы представляем основные результаты этих работ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В этом разделе сначала дается краткое описание изучаемых нами образцов с КТК и ПТ, сообщается о двух способах измерения кондактанса образцов при температуре $T = 4.2$ К и подведения высокой частоты (2.4 ГГц) к образцам от генератора микроволн. Затем для случаев КТК и ПТ приводятся результаты измерения затворных характеристик кондактанса и зависимостей этих характеристик от регулируемого ослабления мощности на выходе из генератора высокой частоты. Для этих КТК и ПТ даются краткие описания соответственно простой и сложной модели потенциала в уравнении Шредингера и транспорта носителей в пределе нулевой температуры. Результаты расчетов кондактанса по этим моделям приводятся вслед за результатами

соответствующих измерений для сравнения эксперимента с теорией. Обсуждение дается вместе с пояснением к рисункам.

Образцы и четырех-терминальные измерения кондактанса КТК в холловском мостике показаны микрографиями и схематически на рис. 1. Длина канала в КТК в данном случае [41, 42] гораздо меньше, чем была в типичных КТК [1–11], которые сделали возможным изучение квантования кондактанса, но не позволяли измерять кондактанс в глубоком туннельном режиме из-за быстрого увеличения толщины туннельного барьера на уровне Ферми с ростом обедняющего V_g . Напротив, при одинаково малых ширине и длине канала квантование кондактанса не наблюдаемо, согласно теоретическому предсказанию [3], но образцы подходят для изучения туннелирования вплоть до $G \sim 10^{-5} G_0$ [41, 42]. В этом случае канал формировался по стандартной технологии расщепленного затвора, размещенного между потенциометрическими контактами холловского мостика с помощью взрывной электронной литографии по Au/Al (рис. 1а, 1б). Управляемые затворным напряжением V_g сужения в ДЭГ были исследованы в гетероструктурах трех типов, чтобы проверить чувствительность свойств КТК к использованию глубоких, либо мелких примесных центров и разного расположения плоскостей Si-δ-легирования относительно плоскости ДЭГ. Эти три типа гетероструктур представляли собой: 1) обычный гетеропереход AlGaAs/GaAs с Si-δ-легированным AlGaAs; 2) гетеропереход с заменой AlGaAs на короткопериодную сверхрешетку (CP) GaAs/AlAs с Si-δ-легированным ультратонким слоем GaAs в CP; 3) двойной гетеропереход – квантовую яму GaAs в окружении двух таких CP, как в типе 2. Концентрация электронов

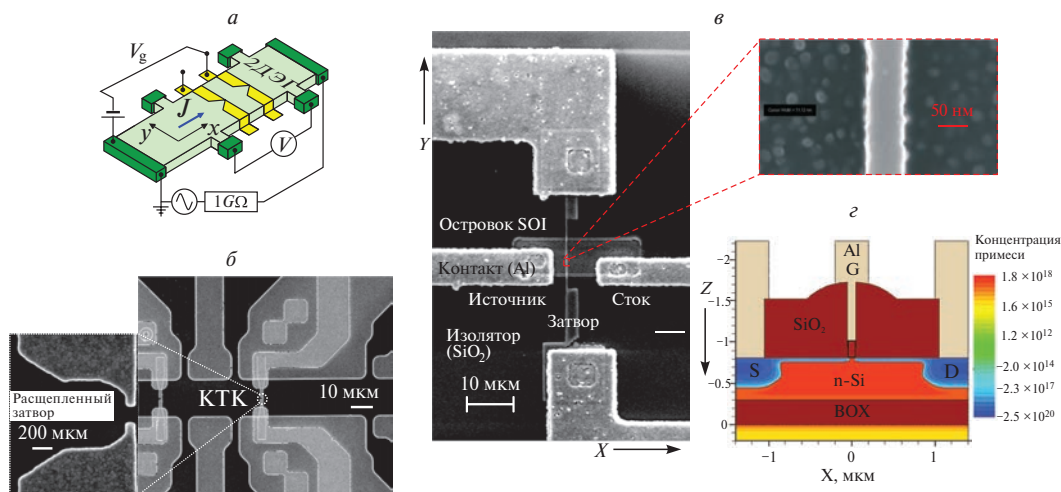


Рис. 1. Схематическое изображение 4-терминальных измерений кондактанса КТК (а). Микрография части холловского мостика; на вынесенной части показан расщепленный затвор КТК (б). Микрография образца с ПТ; на вынесенной части показан фрагмент затвора (в). Схематическое изображение вертикального разреза ПТ с указанием материалов и уровней легирования n - и p -типа (г).

N_s в ДЭГ, их подвижность μ и длина свободного пробега l были для структуры первого типа: $N_s = (3-4) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $\mu = (2-3) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $l = (2-3) \text{ мкм}$; для структуры второго типа: $N_s = (2-3) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $\mu = (1-2) \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $l = (5-10) \text{ мкм}$ и структуры третьего типа: $N_s = (7-8) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $\mu = (1-2) \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{Вс}$, $l = (20-30) \text{ мкм}$. Конструкции гетероструктур подробно описаны в [42]. Во всех случаях типичное расстояние между ДЭГ и металлическим затвором составляло $\approx 100 \text{ нм}$, и трудно получить характерную длину сужения в ДЭГ в таких структурах меньше 100 нм из-за размывания неоднородностей электрического поля затвора в глубине полупроводника. Дополнительно к серии образцов с номинально одинаковыми конструкциями расщепленного затвора для получения КТК в этих гетероструктурах, мы исследовали свойства короткоканального ПТ с носителями p -типа в структуре кремний на изоляторе [43]. Этот образец показан микрографией и схематически вертикальным разрезом на рис. 1 в.г. с указанием характерных размеров, типа и концентрации распределенного примесного легирования. Образец изготовлен по стандартной технологии для ПТ, функционирующих при комнатной температуре [14]. Рабочим телом ПТ служил остров кремния толщиной $\approx 500 \text{ нм}$ на захороненном изоляторе SiO_2 . Исходно остров был объемно легирован n -типом (фосфором) и имел сильно легированные бором области p -типа, служившие истоком и стоком и имевшие тонкие по z расширения p -типа под рабочей границей Si/SiO_2 вплоть до подзатворной области короткого ($L \approx 70 \text{ нм}$) канала n -типа. Над этой областью выше тонкого (4.5 нм) слоя термического SiO_2 находился поликремниевый сильно легированный примесями p -типа затвор (G). Затвор, исток и сток контактировали с подводящими Al -электродами. В данном случае дистанция между затвором и каналом гораздо меньше, чем в структурах с ДЭГ и КТК, поэтому длина канала определяется в ПТ длиной затвора, а она нанолитографией может быть сделана гораздо меньше 100 нм [21–23].

Измерения кондактанса $G \equiv I/V$ при 4.2 К проводились с использованием стандартной схемы фазочувствительного детектирования на частотах $2-6 \text{ Гц}$ при малом задаваемом переменном напряжении между истоком и стоком $V \sim 0.1 \text{ мВ}$ ($eV < k_B T$) в случае двухтерминального измерения кондактанса образцов с КТК или ПТ, а также при малом задаваемом токе $I \sim 0.1 \text{ нА}$ в случае четырехтерминальных измерений кондактанса промежутка между потенциометрическими контактами в холловском мостике. Двухтерминальные и четырехтерминальные измерения давали одинаковые результаты при не самом глубоком туннельном режиме КТК, чтобы для измеряемого напряжения при фиксированном токе выполнялось $eV < k_B T$.

Аналогично [41] электромагнитное поле с частотой $f = 2.44 \text{ ГГц}$ подводилось к образцам с ПТ и КТК по коаксиальному кабелю, открытый конец которого располагался в нескольких миллиметрах от образца. В случае двухтерминальных измерений экран кабеля от генератора микроволн был заземлен в общей точке вместе с металлическим держателем образца в сосуде Дьюара и оплетками таких же коаксиальных кабелей, идущих от источников напряжений V и V_g . В случае четырехтерминальных измерений экран кабеля от генератора микроволн был заземлен в дополнительной точке вместе с одним из токовых контактов к ДЭГ. В этих случаях малые ($\sim 1 \text{ мм}$) части всех подводящих проводников не экранированы своими оплетками и связаны между собой по высокой частоте, благодаря электрическим емкостям между концами центральных жил и оплетками кабелей и благодаря указанным заземлениям. Кроме того, на образец действуют высокочастотные электрические поля, вводимые в объем открытым концом кабеля от генератора микроволн, а в замкнутой основной цепи существует еще и наведенная высокочастотным магнитным полем ЭДС. Важно, что этот дистанционно и электрически распределенный механизм подведения высокой частоты к образцу дает гораздо меньшую амплитуду высокочастотных колебаний тока и напряжений по сравнению с обычным подключением КТК или ПТ к генератору высокой частоты $f = (10^8 - 10^{10}) \text{ Гц}$ [32–40], когда сигнал от него подавался через соединение жилы коаксиального кабеля с одним из токовых контактов к образцу подавался, либо с затвором.

Измеренные зависимости $G(V_g, P)$ коротких КТК при 4.2 К представлены на рис. 2. для некоторых образцов в трех упомянутых типах гетероструктур. Независимой переменной на данном рисунке служит величина $V_g^{\text{eff}} = V_g - V_g(G_0, P = 0)$, что удобно из-за чувствительности кондактанса к деталям формирования КТК. Кондактанс приводится в логарифмическом масштабе, а отношение мощности на выходе из генератора микроволн P к максимальной величине $P_0 = 1 \text{ Вт}$ дается в децибелах. Интервал показа кондактанса охватывает туннельный режим и существенную часть открытого режима КТК: $G \geq 0.5G_0$ при $P = 0$. Из рис. 2 видна основная тенденция в поведении изученных образцов: в туннельном режиме кондактанс зависит от V_g экспоненциально, увеличиваясь на порядки с ростом P от $P = 0$ (-100 дБ) до $P = 1 \text{ мВт}$ (-30 дБ). Относительная величина фотокондактанса $G(P) - G(P = 0)$ в глубоком туннельном режиме является гигантской при $P = 1 \text{ мВт}$. На выходе из туннельного режима при $G \sim 0.5G_0$ зависимость $\log G(V_g, P)$ существенно ослабляется. Анализируя рис. 2 легко заметить, что кроме основной тенденции на показанных зависимостях есть детали, которые при $G > 0.2G_0$ лучше были бы видны в линейном масштабе [41, 42]. Речь идет о предсказанном в [3]

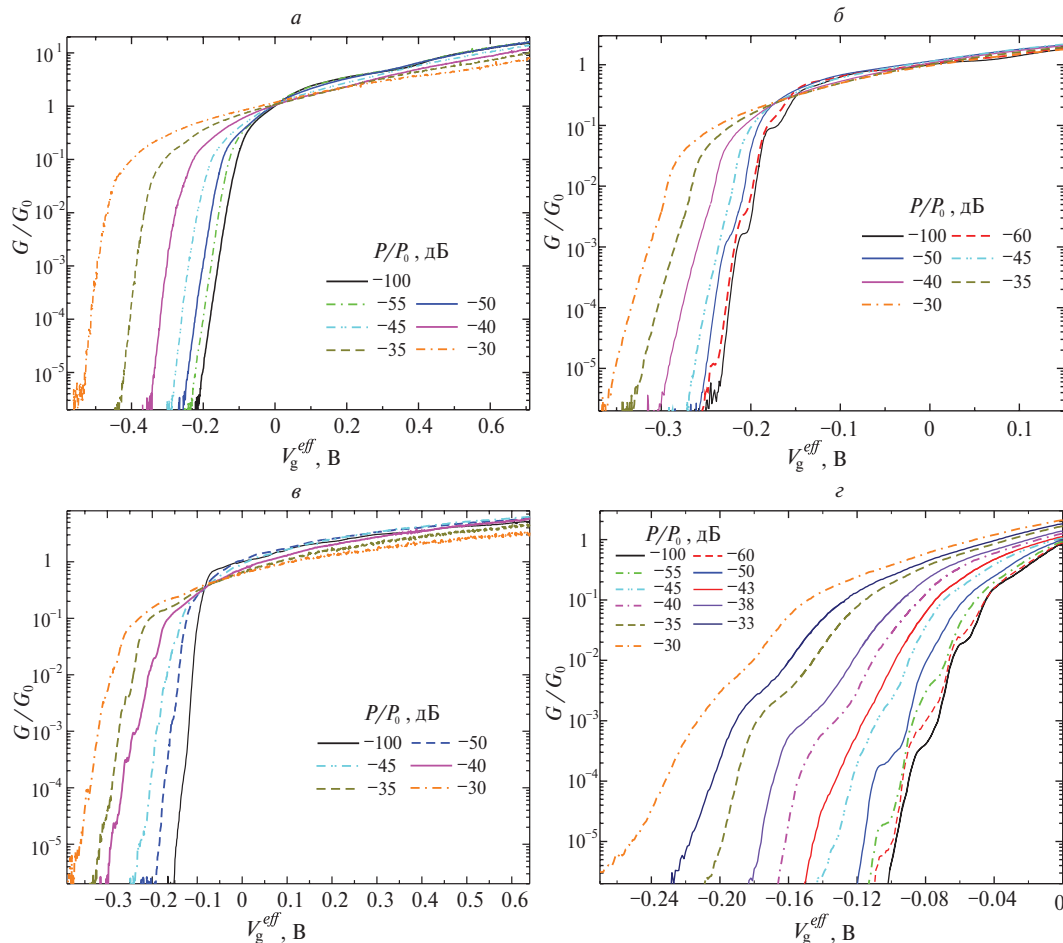


Рис. 2. Измеренные при $T = 4.2$ К зависимости $G(V_g, P)$ для 3 образцов с КТК: один и тот же образец в гетероструктуре типа 3 для двух разных охлаждений (а, г); образцы в гетероструктурах типа 1 и 2 соответственно (б, в).

линейном росте кондактанса в открытом режиме короткого КТК, а также об изломе при $(0.5-0.7) G_0$, который обычно присутствует на измеренных $G(V_g)$ не только в типичных [4–11], но и в коротких [35, 38, 41, 42] КТК. В логарифмическом масштабе кондактанса этот излом заметен при $P \rightarrow 0$ для КТК в гетероструктурах типа 1 и 2 (рис. 2б и 2в). Интересно, что в ожидаемом месте его нет в случае образца в гетероструктуре типа 3 (рис. 2а и 2г), но в туннельном режиме при разном охлаждении этого образца форма кривых $G(V_g)$ оказалась довольно разной. Это простые экспоненты на рис. 2а при $G \leq 0.1 G_0$, но в том же диапазоне кондактанса все кривые на рис. 2г имеют плечеподобные особенности. В случаях КТК в гетероструктурах типа 1 и 2 резкие ступеньки обнаружены в туннельном режиме на нескольких кривых при $P \leq 0.01$ мВт (рис. 2б) и при $P \sim 0.1$ мВт (рис. 2в). Их высота повышается с ростом P при сохранении положения ступеней по V_g . Поскольку картина ступеней индивидуальна для каждого образца и процедуры охлаждения, то ступени есть результат влияния на кондактанс замороженных случайных расположений

локализованных зарядов в Si- δ -легированных слоях. Как видно из рис. 2, относительное изменение кондактанса с ростом P при переходе в открытый режим становится гораздо меньше, чем в глубоком туннельном режиме, например в открытом режиме фотокондактанс $G(P) - G(P = 0)$ слабо (и медленно по V_g) колеблется, меняя свой знак (рис. 2б). Однако при другом охлаждении того же самого образца в гетероструктуре типа 1 фотокондактанс был положительным везде в туннельном и открытом режимах КТК [42]. Напротив, фотокондактанс в открытом режиме на рис. 2а является отрицательным, приближаясь по модулю к G_0 , когда $G(V_g)/G_0$ при $P = 0$ становится гораздо больше единицы [41]. При этом есть своего рода критическая точка: смена знака фотокондактанса происходит независимо от P приблизительно при одном и том же значении кондактанса, но на рис. 2а эта точка лежит выше G_0 , а на рис. 2в ниже $0.5 G_0$.

Основные тенденции, видимые из рис. 2, воспроизводятся предельно простой моделью КТК, построенной в [41], исходя из [3], учебной задачи по квантовой механике о барьере Экарта $U_0 \text{ch}^{-2}(x/L)$

и формулы Ландауэра: $G = G_0 \cdot D$, где D — полный коэффициент прохождения электрона через сужение в ДЭГ при $T = 0$. Результаты расчетов кондактанса КТК по этой модели показаны на рис. 3. Хорошо видно, что тенденции поведения кондактанса и фотокондактанса описываются моделью, хотя она не дает $0.7G_0$ -аномальной особенности и мезоскопических ступенек кондактанса КТК в туннельном режиме.

Поясним, что в данной модели прохождение электрона через сужение в ДЭГ предполагается квазиодномерным и практически мгновенным из-за небольшой частоты $f = 2.44$ ГГц вынужденных колебаний потенциала седловой точки и напряжения между потенциометрическими контактами в холловском мостике: $\delta V \cos(\omega t)$, $\omega = 2\pi f$. Это позволяет при реалистических параметрах КТК в ДЭГ свести задачу к аналитическому решению стационарного уравнения Шредингера с разделяющимися переменными x, y . Ход одномерных подзон для вычисления полного коэффициента прохождения D брался в виде барьера Экарта $E_n(x) = [U_n + A \cos(\omega t)] \text{ch}^{-2}(x/L)$, где $U_n = U_0 + n\hbar\omega_y$. Кондактанс в пределе $T = 0$ находился из условия равенства средних по времени величин тока $I(t)$ и произведения $G_0 \cdot D(t) \cdot [V + \delta V \cos(\omega t)]$. В данной модели независимой переменной является величина $E_F - U_0$, которая почти пропорциональна V_g^{eff} , а амплитуда A осцилляций высоты барьера пропорциональна $P^{0.5}$. Параметрами служат характерная ширина барьера $L = 100$ нм, характерные энергии $\hbar\omega_x \approx \hbar\omega_y = 1.5$ мэВ в седловой точке потенциала [3] и амплитуда высокочастотных осцилляций δV , которая по модулю предполагалась меньше или равной амплитуде низкочастотных осцилляций напряжения V , но могла иметь разный знак [осцилляции в фазе или в противофазе с осцилляциями высот потенциальных барьеров $E_n(x)$]. Задание δV

определяло поведение и знак модельного фотокондактанса в открытом режиме КТК (рис. 3). В связи с этим упомянем работы [38, 39], в которых на затвор и один из токовых контактов КТК одновременно подавались высокочастотные напряжения с управляемым сдвигом по фазе. Обнаружено, что кондактанс устройства заметно различался, когда эти осцилляции были в фазе, либо в противофазе. В нашем случае нечто подобное видно из сравнения случая $\delta V = 0$ на рис. 3а и рис. 2б, а также из сравнения рис. 2в и рис. 3б, для которого амплитуда δV бралась положительной (высокочастотные осцилляции высоты барьера и напряжения в фазе) и равной амплитуде V измеряемых низкочастотных колебаний напряжения.

Перейдем теперь к экспериментальным результатам [43] по кремниевому ПТ р-типа, показанному на рис. 1в и 1г. Измеренная при $T = 4.2$ К зависимость кондактанса этого устройства от затворного напряжения и мощности на выходе из генератора микроволн $G(V_g, P)$ представлена на рис. 4а. Видно, что кондактанс увеличивается при изменении V_g в сторону отрицательных значений, поскольку носителями являются дырки. При этом экспоненциально быстрый рост $G(V_g)$ в подпороговом режиме сменяется при любых P режимом насыщения кондактанса. Порог находится возле слабо зависящих от P -значений $G \sim 10^{-2}G_0$. Ниже порога на зависимостях $G(V_g)$ при малых P наблюдаются мезоскопические проявления примесного беспорядка — высокие узкие ступени, покрытые частыми пиками и провалами кондактанса. Если не обращать внимания на эти проявления, то основная тенденция в подпороговом режиме заключается в сдвиге кривых в правую сторону с ростом P , что ведет к увеличению кондактанса на порядки при фиксированных V_g . Напротив, в режиме насыщения при фиксированных V_g наблюдается

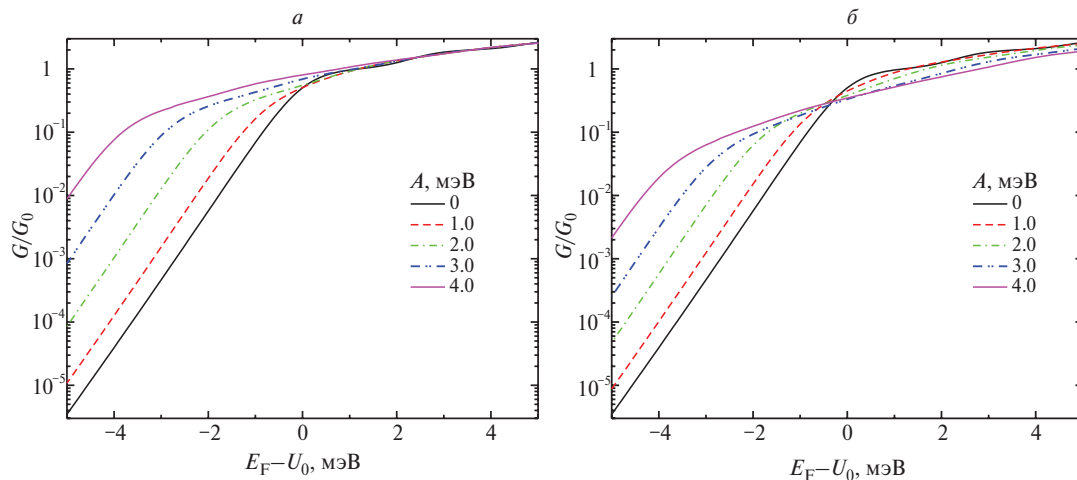


Рис. 3. Зависимости $G(E_F - U_0, A)$ для $T = 0$ в квазиодномерной модели транспорта через идеализированный КТК для двух разных значений параметра δV : $\delta V = 0$; (а) $0 < \delta V \approx V$ (б) (синфазные высокочастотные колебания напряжения между потенциометрическими контактами и потенциального барьера под затвором относительно E_F).

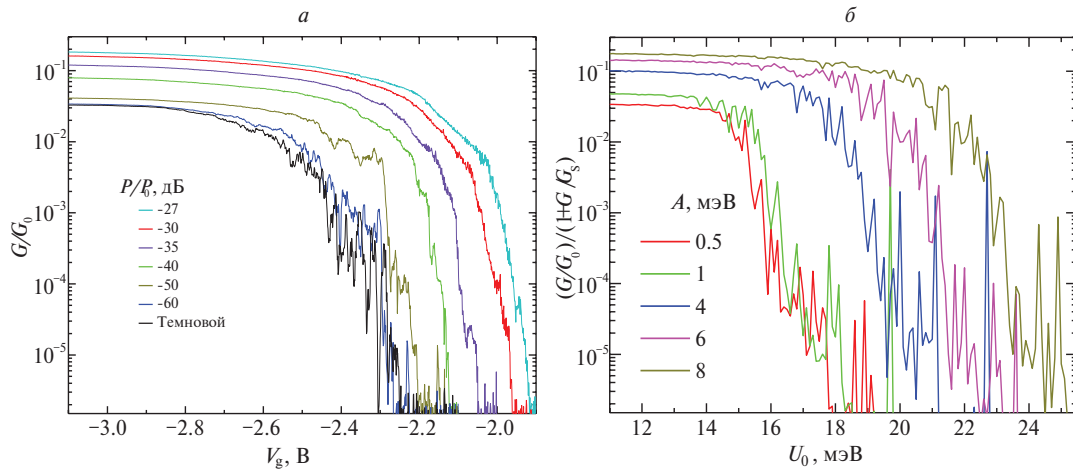


Рис. 4. Измеренная при $T = 4.2$ К зависимость $G(V_g, P)$ для кремниевого ПТ (а). Вычисленная зависимость кондактанса промежутка исток-сток от переменных U_0 и A в модели двумерного транспорта дырок через ПТ для $T = 0$ и $E_F = 12$ мэВ с учетом беспорядка в двумерном потенциале и параметра $G_s \equiv 1/R_s(A)$ (б).

повышение кондактанса с ростом P в пределах одного порядка. Сравнение рис. 4а с рис. 2 и рис. 3 показывает, что основная тенденция поведения фотокондактанса в подпороговом режиме ПТ аналогична той, что была в туннельном режиме КТК. Есть даже сходство в наличии резких ступеней, высота которых быстро растет с увеличением P . Зависимости $G(V_g)$ в режиме насыщения в ПТ и в открытом режиме КТК сходны по простоте, и на них нет частых особенностей. Различие заключается в выходе $G(V_g)$ почти на постоянные асимптотические значения $G_{as} < G_0$ в ПТ и на наклонные прямые в КТК. При этом относительная величина фотокондактанса $G_{as}(P)/G_{as}(0) - 1$ положительная и большая, а величина $G(P)/G(0) - 1$ в открытом режиме КТК является малой по модулю и может быть отрицательной. Отмеченное сходство поведения $G(V_g, P)$ на рис. 2 и рис. 4а указывает на возможность в ПТ такой же базовой разновидности мезоскопического транспорта [25–31], как в КТК, т.е. в рамках одночастичной квантовой механики [24] и формулы Ландауэра [26, 27].

На рис. 4б показан результат численного расчета поведения кондактанса в модели одночастичного квантового транспорта дырок при $T = 0$ в двухтерминальной (размером 1 мкм по x и y) мезоскопической системе с потенциалом, учитывающим примесный беспорядок и вынужденные высокочастотные осцилляции потенциала под затвором относительно уровня Ферми. Потенциал был суммой плавного барьера $[U_0 + A \cos(\omega t)] \text{ch}^{-4}(x/L)$ и случайного двумерного потенциала, который отвечал существованию коротковолнового и длинноволнового беспорядка из-за шероховатости границы Si/SiO₂ и примесей разного типа возле канала кремниевого ПТ. На рис. 4б показана вычисленная зависимость $G(U_0, A)$ в случае $L = 150$ нм,

$E_F = 12$ мэВ. При сравнении с экспериментальной зависимостью (рис. 4а) предполагалась линейная связь U_0 с V_g и пропорциональность амплитуды A величине $P^{0.5}$. Расчет кондактанса проводился с помощью программы Kwant [44] с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН. Частые мезоскопические особенности в подпороговом режиме ПТ на модельных кривых при $T = 0$ и достаточно сильном беспорядке ярче выражены, чем на экспериментальных кривых при $T = 4.2$ К. Поведение асимптотической величины $G_{as}(A)$ на рис. 4б подобно измеренному $G_{as}(P)$ на рис. 4а благодаря феноменологическому учету последовательного сопротивления $R_s(A)$ длинных р-легированных областей, соединяющих короткий канал с сильно легированными стоком и истоком (см. рис. 1в и 1г). По вертикали на рис. 4б отложена величина ожидаемого кондактанса всего промежутка исток–сток с учетом поправки из-за $G_{sc} \equiv 1/R_s$. Заметим, что для объяснения прежних результатов экспериментов с разными ПТ при низких температурах и низком кондактансе использовались (на основании измерений и без обращения к численному моделированию) другие базовые механизмы мезоскопического транспорта: перколяция [16], прыжковая проводимость [18–20], резонансное туннелирование [18, 19] и кулоновская блокада последовательного туннелирования [21, 22]. Представленные в [43] и здесь результаты поддерживают простую идею одночастичного квантового рассеяния на сложном потенциале с сильным беспорядком для объяснения обнаруженного поведения короткоканального ПТ р-типа, но для большей надежности выводов в дальнейшем требуются дополнительные эксперименты и расчеты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были экспериментально и численно исследован микроволновый ($f = 2.44$ ГГц) фотокондактанса короткоканальных КТК и ПТ. В туннельном режиме КТК и ПТ обнаружен гигантский фотоотклик кондактанса на облучение устройств микроволнами и найдены проявления примесного беспорядка в виде ступеней на затворных характеристиках и частых особенностей пик-провал в случае ПТ. В открытом режиме КТК обнаружена чувствительность величины и знака фотокондактанса к деталям изготовления и охлаждения образцов. Найденные эффекты промоделированы в рамках механизма одночастичного квантового рассеяния при адиабатически медленных вынужденных осцилляциях эффективного потенциала внутри мезоскопической системы.

Использованы вычислительные ресурсы Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН, теоретическая часть работы выполнена по государственному заданию (НИР № 223020701075-5). Экспериментальная часть работы выполнена по государственному заданию ИФП СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Wees B.J., Van Houten H., Beenakker C.W.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. No. 9. P. 848.
2. Wharam D., Thornton T.J., Newbury R. et al. // J. Physics C. 1988. V. 2. No. 8. Art. No. L209.
3. Büttiker M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. No. 11. P. 7906.
4. Thomas K.J., Nicholls J.T., Appleyard N.J. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. No. 8. P. 4846.
5. Kristensen A., Bruus H., Hansen A.E. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. No. 16. P. 10950.
6. Tkachenko O.A., Tkachenko V.A., Baksheyev D.G. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. No. 9. P. 4993.
7. Renard V.T., Tkachenko O.A., Tkachenko V.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. No. 18. Art. No. 186801.
8. Ткаченко О.А., Ткаченко В.А. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. № 11. С. 804; Tkachenko O.A., Tkachenko V.A. // JETP Lett. 2013. V. 96. No. 11. P. 719.
9. Smith L.W., Al-Taie H., Lesage A.A.J. et al. // Phys. Rev. Appl. 2016. V. 5. Art. No. 044015.
10. Pokhobov D.A., Pogosov A.G., Zhdanov E.Yu. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. No. 8. Art. No. 082102.
11. Srinivasan A., Farrer I., Ritchie D.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. No. 18. Art. No. 183101.
12. Hofstein S.R., Heiman F.P. // Proc. IEEE. 1963. V. 51. No. 9. P. 1190.
13. Sze S.M. Physics of semiconductor devices. New York: John Wiley, 1981. 868 p.
14. Французов А.А., Бояркина Н.И., Попов В.П. // ФТП. 2008. Т. 42. № 2. С. 212; Frantsuzov A.A., Boyarkina N.I., Popov V.P. // Semiconductors. 2008. V. 42. No. 2. P. 215.
15. Ando T., Fowler A.B., Stern F. // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. No. 2. P. 437.
16. Arnold E. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. No. 12. P. 705.
17. Kwasnick R.F., Kastner M.A., Meingailis J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. No. 15. P. 224.
18. Fowler A.B., Wainer J.J., Webb R.A. // IBM J. Res. Dev. 1988. V. 32. No. 3. P. 372.
19. Popović D., Fowler A.B., Washburn S. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. No. 20. P. 2870.
20. de Graaf C., Wildöer J.W.G., Caro J. et al. // Surf. Science. 1992. V. 263. No. 1–3. P. 409.
21. Specht M., Sanquer M., Caillat C. et al. // In: IEEE International Electron Devices Meeting 1999. Technical Digest (Cat. No. 99CH36318). 1999. P. 383.
22. Wacquez R., Vinet M., Pierre M., Roche B. et al. // IEEE Symp. VLSI Technol. 2010. P. 193.
23. Paz B.C., Le Guevel L., Cassé M. et al. // IEEE 33rd Int. Conf. Microelectron. Test Struct. 2020. P. 1.
24. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.
25. Altshuler B.L., Lee P.A., Webb R.A. Mesoscopic phenomena in solids. Amsterdam, 1991.
26. Landauer R. // In: Localization interactions and transport phenomena. Heidelberg: Springer, 1985. P. 38.
27. Fisher D.S., Lee P.A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 6851.
28. Datta S. Electronic transport in mesoscopic systems. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 377 p.
29. Imry Y. Introduction to mesoscopic physics. NY.: Oxford University Press, 1997.
30. Sohn L., Kouwenhoven L.P., Schön G. Mesoscopic electron transport. Dordrecht: Kluwer, 1997.
31. Tkachenko O.A., Tkachenko V.A., Kvon Z.D. et al. // In: Advances in semiconductor nanostructures. Growth, characterization, properties and applications. Ch. 6. Elsevier, 2017. P. 131.
32. Regul J., Hohls F., Reuter D. // Physica E. 2004. V. 22. No. 1–3. P. 272.
33. Ferrari G., Prati E., Fumagalli et al. // Proc. EuMC. 2005. V. 2. P. 4.
34. Prati E., Fanciulli M., Calderoni A. et al. // Phys. Lett. A. 2007. V. 370. No. 5–6. P. 491.
35. Naser B., Ferry D.K., Heeren J. et al. // Physica E. 2007. V. 40. No. 1. P. 84.
36. Hohls F., Fricke C., Haug R.J. // Physica E. 2008. V. 40. No. 5. P. 1760.
37. Wang Z., Chen D., Ota T., Fujisawa T. // Japan. J. Appl. Phys. 2009. V. 48. No. 4C. Art. No. 04C148.

38. Kamata H., Ota T., Fujisawa T. // Japan. J. Appl. Phys. 2009. V. 48. No. 4C. Art. No. 04C149.
39. Wang P., He J. // Physica E. 2019. V. 108. P. 160.
40. Jarratt M.C., Waddy S.J., Jouan A. et al. // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 14. No. 6. Art. No. 064021.
41. Ткаченко В.А., Ярошевич А.С., Квон З.Д. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. № 2. С. 108; Tkachenko V.A., Yaroshevich A.S., Kvon Z.D. et al. // JETP Lett. 2021. V. 114. P. 110.
42. Кузьмин Н.С., Ярошевич А.С., Квон З.Д. и др. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 10. С. 1842; Kuzmin N.S., Jaroshevich A.S., Kvon Z.D. et al. // Phys. Solid State. 2023. V. 65. No. 10. P. 1765.
43. Jaroshevich A.S., Kvon Z.D., Tkachenko V.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2024. V. 124. No. 6. Art. No. 063501.
44. Growth C.W., Wimmer M., Akhmerov A.R. et al. // New J. Phys. 2014. V. 16. No. 6. Art. No. 063065.

Features of microwave photoconductance of quantum point contact and silicon field effect transistor

**A. S. Jaroshevich^{1, *}, V. A. Tkachenko^{1, 2}, Z. D. Kvon^{1, 2}, N. S. Kuzmin²,
O. A. Tkachenko¹, D. G. Baksheev², I. V. Marchishin¹, A. K. Bakarov¹,
E. E. Rodyakina^{1, 2}, V. A. Antonov¹, V. P. Popov¹, A. V. Latyshev^{1, 2}**

¹*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090, Russia*

**e-mail: jarosh@iap.nsc.ru*

Quantum point contacts with a short (100 nm) channel in a high mobility two-dimensional electron gas of GaAs/Al(Ga)As heterostructures and a short-channel p-type field-effect transistor in a silicon-on-insulator structure were fabricated and studied experimentally and by modeling at the Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences in order to study the response of samples to weak irradiation by an electromagnetic field with a frequency of ~2 GHz. This response in the tunnel mode at a temperature of 4.2 K turned out to be gigantic and was observed against the background of features caused by impurity disorder.

Keywords: two-dimensional electron gas, quantum point contact, field-effect transistor, mesoscopic transport, tunneling mode, microwave photoconductance, quantum scattering