

ISSN 0367-6765

Том 87, Номер 11

Ноябрь 2023

ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



www.sciencejournals.ru

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.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 87, номер 11, 2023

Физика конденсированного состояния вещества

- Нейтронные установки компактного источника нейтронов DARIA: параметры и особенности
*С. В. Григорьев, Н. А. Коваленко, К. А. Павлов, Е. В. Москвин,
В. Г. Сыромятников, Н. А. Григорьева* 1526
- Способы повышения предельного импульсного магнитного поля, вызывающего разрушение стального индуктора при многократном воздействии
П. А. Русских, Г. Ш. Болтачев, С. Н. Паранин 1534
- Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение раствора изобутан–водород в интервале температур 298–348 К
В. Н. Андбаева, М. Н. Хотиенкова 1541
- Исследование полупроводниковых материалов термооптическим методом в магнитном поле
А. Н. Котов, А. А. Старостин, В. В. Шангин, С. Б. Бобин, А. Т. Лончаков 1547
- Термодинамический кризис при спонтанном вскипании перегретого *n*-пентана в вертикальной стеклянной трубке
М. А. Паршакова, Е. В. Липнягов 1554
- Сдвиговая прочность Al–Cu сплава с разными типами упрочняющих включений: молекулярная динамика и континуальное моделирование
П. А. Безбородова, В. С. Красников, М. Р. Газизов, А. Е. Майер, В. В. Погорелко 1562
- Изинговский нематик в J_1 – J_2 модели Гейзенберга на квадратной решетке в рамках самосогласованной спин-волновой теории
А. Н. Игнатенко, В. Ю. Ирхин 1569
- Особенности кристаллического строения 2D сотового фрустрированного магнетика $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$
А. Е. Сулопарова, Н. С. Фокин, А. И. Курбаков 1574
- Диэлектрические и оптические свойства газогидратов и льдов: результаты *ab initio* моделирования
М. Б. Юнусов, Р. М. Хуснутдинов 1580
- Первопринципные расчеты магнитной анизотропии гетероструктуры Fe/Pt/Fe с учетом релаксации поверхности
М. Ю. Макеев, М. В. Мамонова 1586
- Высокое гидростатическое давление и одноосное сжатие как факторы преодоления твердосемянности у солодки
Н. А. Кругликов, А. Ю. Беляев, М. Г. Минин, Г. А. Яковлев 1593
- Исследование поверхности электрохимического травления ультрамелкозернистого никеля с помощью сканирующей туннельной микроскопии
Н. С. Чикунова, А. В. Столбовский, С. А. Мурзинова, Р. М. Фалахутдинов, И. В. Блинов 1600
- Процессы стеклообразования в фуллереновых смесях
Р. Р. Хайруллина, Р. М. Хуснутдинов 1607
-

Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства

Оптическая накачка изотопов рубидия излучением $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$ лазера <i>А. А. Антипов, А. Г. Путилов, А. Е. Шепелев</i>	1614
Моделирование процессов формирования систем нанокластеров благородных металлов при осаждении из коллоидного раствора <i>Д. Н. Бухаров, А. В. Осипов, А. О. Кучерик, С. М. Аракелян</i>	1619
Изучение распределения микротвердости в покрытии на основе карбидов вольфрама, полученном методом лазерной наплавки на поверхности нержавеющей стали <i>Н. С. Довбыш, Д. И. Гаврилов, А. В. Жданов, В. В. Морозов</i>	1626
Флуоресцентные ратиометрические термометры на основе диад тетрафенилпорфирина и металлизированного цинком тетрафенилпорфирина <i>А. В. Поволоцкий, О. С. Смирнова, Д. А. Солдатова, Д. А. Лукьянов</i>	1631
Исследование электрофизических и механических параметров пьезокерамических материалов для деформируемых зеркал картриджного типа <i>В. В. Топоровский, В. В. Самаркин, А. В. Кудряшов, И. В. Галактионов, А. Ю. Малыгин, А. А. Панич</i>	1637
Невинеровская динамика ансамбля одинаковых ангармонических осцилляторов <i>М. К. Алексашин, А. М. Башаров, А. И. Трубилко</i>	1642

Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)

Магнитная энергия взаимодействия синтетического антиферромагнетика со свободным слоем спин-туннельного элемента <i>О. П. Поляков, П. А. Поляков, Д. В. Васильев, В. В. Амеличев, С. И. Касаткин, Д. В. Костюк, В. С. Шевцов, Е. П. Орлов</i>	1653
Особенности магнитного пондеромоторного взаимодействия намагниченных до насыщения магнитных пленок с профилем <i>М. А. Пятаков, М. Л. Акимов, П. А. Поляков</i>	1658
Эволюция доменной структуры в нанополоске FeNiCo под действием магнитного поля <i>В. С. Шевцов, Т. П. Каминская, О. П. Поляков, П. А. Поляков</i>	1662
Некоторые особенности электростатики незаряженных тонкостенных проводников цилиндрической и конической формы <i>В. П. Савин, Ю. А. Кошкиров</i>	1667
Модификация локальной структуры и свойств цинк-замещенных гексагональных ферритов бария для микроволновых устройств при магнитоимпульсной обработке <i>М. Н. Шипко, В. В. Коровушкин, М. А. Степович, А. В. Труханов</i>	1674

Contents

Vol. 87, No. 11, 2023

Condensed Matter Physics

Neutron facilities of the compact neutron source DARIA: parameters and features <i>S. V. Grigoriev, N. A. Kovalenko, K. A. Pavlov, E. V. Moskvina, V. G. Syromyatnikov, N. A. Grigoryeva</i>	1526
Methods to increase the threshold pulsed magnetic field which causes destruction of a steel inductor under repeated impact <i>P. A. Russkikh, G. Sh. Boltachev, S. N. Paragin</i>	1534
Capillary constant and surface tension of isobutane–hydrogen solution in temperature range of 298–348 K <i>V. N. Andbaeva, M. N. Khotienkova</i>	1541
Investigation of semiconductor materials by the thermo-optical method in a magnetic field <i>A. N. Kotov, A. A. Starostin, V. V. Shangin, S. B. Bobin, A. T. Lonchakov</i>	1547
Thermodynamic crisis during spontaneous boiling-up of superheated <i>n</i> -pentane in a vertical glass tube <i>M. A. Parshakova, E. B. Lipnyagov</i>	1554
Shear strength of Al–Cu alloy with different types of hardening precipitates: molecular dynamics and continuum modeling <i>P. A. Bezborodova, V. S. Krasnikov, M. R. Gazizov, A. E. Mayer, V. V. Pogorelko</i>	1562
Ising nematic in J_1 – J_2 square-lattice Heisenberg model within self-consistent spin-wave theory <i>A. N. Ignatenko, V. Yu. Irkhin</i>	1569
Features of the crystal structure of 2D honeycomb frustrated magnet $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ <i>A. E. Susloparova, N. S. Fokin, A. I. Kurbakov</i>	1574
Dielectric and optical properties of gas hydrates and ice: <i>ab initio</i> simulation results <i>M. B. Yunusov, R. M. Khusnutdinoff</i>	1580
<i>Ab initio</i> calculations of the magnetic anisotropy of Fe/Pt/Fe heterostructures with surface relaxation included <i>M. Y. Makeev, M. V. Mamonova</i>	1586
High hydrostatic pressure and uniaxial compression as factors of overcoming hard seededness in licorice <i>N. A. Kruglikov, A. Yu. Belyaev, M. G. Minin, G. A. Yakovlev</i>	1593
Study of electrochemical etching surface of ultrafine-grained nickel using scanning tunneling microscopy <i>N. S. Chikunova, A. V. Stolbovsky, S. A. Murzinova, R. M. Falahutdinov, I. V. Blinov</i>	1600
Glass formation processes in fullerene mixtures <i>R. R. Khairullina, R. M. Khusnutdinoff</i>	1607

Modern Nanotechnologies and Nanophotonics for Science and Production

Optical pumping of rubidium isotopes by $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$ laser radiation <i>A. A. Antipov, A. G. Putilov, A. E. Shepelev</i>	1614
Simulation of noble metal nanocluster systems formation during deposition from a colloid solution <i>D. N. Bukharov, A. V. Osipov, A. O. Kucherik, S. M. Arakelian</i>	1619

Study of the microhardness distribution in a coating based on tungsten carbides obtained by laser surfacing on a stainless steel surface	
<i>N. S. Dovbysh, D. I. Gavrilov, A. V. Zhdanov, V. V. Morozov</i>	1626
Fluorescent ratiometric thermometers based on dyads of tetraphenyl porphyrin and zinc-metallated tetraphenyl porphyrin	
<i>A. V. Povolotskiy, O. S. Smirnova, D. A. Soldatova, D. A. Lukyanov</i>	1631
Investigation of electrophysical and mechanical parameters of piezoceramic materials for cartridge-type deformable mirrors	
<i>V. V. Toporovskiy, V. V. Samarkin, A. V. Kudryashov, I. V. Galaktionov, A. Yu. Malykhin, A. A. Panich</i>	1637
The non-Wiener dynamics of an ensemble of identical anharmonic oscillators	
<i>M. K. Aleksashin, A. M. Basharov, A. I. Trubilko</i>	1642

Electromagnetic Field and Materials (Fundamental Physical Research)

Magnetic energy of interaction between a synthetic antiferromagnet and a free layer of a spin-tunnel element	
<i>O. P. Polyakov, P. A. Polyakov, D. V. Vasilyev, V. V. Amelichev, S. I. Kasatkin, D. V. Kostyuk, V. S. Shevtsov, E. P. Orlov</i>	1653
Features of magnetic ponderomotive interaction of magnetized to saturation profiled magnetic films	
<i>M. A. Piatakov, M. L. Akimov, P. A. Polyakov</i>	1658
Evolution of the domain structure in a FeNiCo nanowire under the action of a magnetic field	
<i>V. S. Shevtsov, T. P. Kaminskaya, O. P. Polyakov, P. A. Polyakov</i>	1662
Some features of electrostatics of uncharged thin-walled cylindrical and conical conductors	
<i>V. P. Savin, Yu. A. Koksharov</i>	1667
Modification of the local structure and properties of zinc-substituted hexagonal barium ferrites for microwave devices under magnetic pulsed processing	
<i>M. N. Shipko, V. V. Korovushkin, M. A. Stepovich, A. V. Trukhanov</i>	1674

Физика конденсированного состояния вещества

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

УДК 539.125.5

НЕЙТРОННЫЕ УСТАНОВКИ КОМПАКТНОГО ИСТОЧНИКА НЕЙТРОНОВ DARIA: ПАРАМЕТРЫ И ОСОБЕННОСТИ

© 2023 г. С. В. Григорьев^{1, 2, *}, Н. А. Коваленко², К. А. Павлов^{1, 2},
Е. В. Москвин^{1, 2}, В. Г. Сыромятников^{1, 2}, Н. А. Григорьева¹

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение

“Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Гатчина, Россия

*E-mail: grigoryev_sv@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Компактный источник нейтронов DARIA на основе линейного протонного ускорителя предназначен для создания пучков нейтронов для дифрактометра, рефлектометра и установки малоуглового рассеяния. Экспериментальные установки оптимизированы по диапазону переданных импульсов, инструментальному разрешению, геометрическим размерам, а также по частоте повторения и длительности нейтронных импульсов.

DOI: 10.31857/S0367676523702666, EDN: EISNZJ

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее востребованной группой нейтронных исследовательских методов является нейтронное рассеяние в физике конденсированных сред. Благодаря уникальной комбинации свойств тепловых нейтронов — отсутствие электрического заряда, наличие магнитного момента и характерные значения длины волны де-Бройля (1–10 Å) и энергии (1–25 мэВ) — их используют для изучения структуры вещества, природы магнитных явлений, динамики на атомарном и молекулярном масштабе.

Компактные источники нейтронов (КИН) — это современная тенденция развития исследовательских методик с использованием рассеяния нейтронов. Под КИН понимают источники нейтронов малой мощности, работающих на базе импульсных ионных или электронных ускорителей и достигающих интенсивности нейтронных пучков в импульсе до 10^{15} н · с⁻¹ · см⁻² [1–8]. Исследовательские КИН для физики конденсированного состояния снабжены мишенью, замедлителем нейтронов и нейтронотводной системой, что позволяет разместить несколько нейтронных установок на одной мишени. В качестве мишени чаще используются бериллий или литий, так как энергия связи нейтронов в ядре этих элементов мала. Мишень компактного источника снабжена различного типа замедлителями для термализации

полученных нейтронов, что обеспечивает на выходе мишенной сборки средний поток в пучке тепловых нейтронов Φ на уровне около 10^{12} н · с⁻¹ · см⁻². Если минимизировать потери при транспортировке, такой поток нейтронов достаточен для проведения дифракционных, рефлектометрических, малоугловых и радиографических исследований.

Компактный источник нейтронов изначально уступает несколько порядков нейтронного потока большому источнику ускорительного типа или высокопоточному ядерному реактору, однако значительная часть этих потерь может быть компенсирована увеличением апертуры захвата и глубокой оптимизацией экспериментальной установки, включая адаптацию параметров ускорителя, мишени и замедлителя к потребностям каждого нейтронного инструмента. Например, ожидаемая плотность потока тепловых нейтронов в замедлителе высокопоточных реакторов мощностью в десятки МВт составляет 10^{14} н · с⁻¹ · см⁻², тогда как для прототипа КИН DARIA — 10^{12} н · с⁻¹ · см⁻². При сравнении Φ следует учитывать, что из общего потока нейтронов на установках стационарных реакторов вырезается узкая спектральная линия, т.е. из потока выбрасывается от 90 до 99% нейтронов. В случае же с импульсными источниками — примером которого является КИН — практически все нейтроны в импульсе используются в исследовании, поскольку рассеянные на образ-

це нейтроны детектируются по время пролетной методике.

Существующие и проектируемые компактные источники нейтронов можно условно разделить на 2 класса. Первый — это источники университетского типа, предназначенные для обучения студентов и проведения научных исследований, не требующих высокой светосилы или развития новых нейтронных методик. Ко второму классу относятся источники средней мощности, для которых, при выполнении полной совместной оптимизации всех элементов компактного источника, возможно добиться светосилы на образце, не уступающей современным реакторам средней и даже большой мощности. Подобные источники используют как центры коллективного пользования.

На волне всемирного интереса к компактным источникам нейтронов мы представляем российскую инициативу создания подобного источника. Проект DARIA (neutron source Dedicated to Applied Research and Industrial Application). КИН DARIA, разработанный для прикладных исследований и применения в промышленности, оснащен тремя времяпролетными нейтронными установками: порошковый дифрактометр нейтронов, рефлектометр поляризованных нейтронов и установка малогоуглового рассеяния нейтронов [9].

Моделирование мишенной сборки КИН DARIA проводилось методом Монте-Карло в программном пакете PHITS [10]. Импульсный поток протонов с энергией 13 МэВ, попадая на мишень, создает импульсный поток нейтронов. Этот поток после прохождения через холодный замедлитель характеризуется длительностью нейтронного импульса τ и частотой следования нейтронных импульсов f . Для КИН DARIA средние значения τ и f составляют порядка 100 мкс и 100 Гц, соответственно. При этом, каждый нейтронный импульс имеет широкое спектральное распределение от 1 до 12 Å. Поэтому частота повторения импульсов должна соответствовать диапазону используемого спектра нейтронов, чтобы избежать искажения полученных данных на детекторе из-за явления рецикличности, когда самые быстрые нейтроны из последующего нейтронного импульса догоняют самые медленные нейтроны из предыдущего импульса. Величина f , при которой отсутствует рецикличность, определяется величиной времяпролетной базы L и шириной нейтронного спектра $\Delta\lambda$ для конкретной исследовательской установки.

Моделирование нейтронных систем проводилось методом Монте-Карло в программном пакете McStas [11]. Для трассировки нейтронных траекторий создается модель, последовательно имитирующая работу всех узлов станции, оказывающих непосредственное влияние на профиль используемого нейтронного пучка: модель источника с временной зависимостью генерации и све-

тосильными характеристиками, оптический тракт, каскад прерывателей, детектор с временным разрешением. Физические параметры узлов определены, исходя из достижения максимальной светосилы прибора при условии удовлетворительного инструментального разрешения. Параметры нейтронных установок и поток нейтронов Φ в позиции образца представлены в статьях [12–14] и сравниваются в этой статье с параметрами аналогичных установок и потоками нейтронов Φ , на импульсном реакторе ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) в г. Дубна.

КОМПАКТНЫЙ ИСТОЧНИК НЕЙТРОНОВ: ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА

Основными компонентами КИН DARIA являются импульсный ускоритель протонов, мишенная сборка, инструменты нейтронного рассеяния. Протонный ускоритель, состоящий из источника на основе электронно-циклотронного резонанса и ускоряющих структур, обеспечивает формирование импульсной структуры пучка на бериллиевой мишени с высоким пиковым током до 100 мА и частотой до 200 Гц [15, 16]. Энергия протонов ограничена сверху 13 МэВ из-за нежелательной генерации трития в мишени при больших энергиях протонов. Для получения нейтронов используется реакция столкновения протонов с ядрами бериллия, обеспечивающая выход нейтронов, достаточный для исследований в физике конденсированного состояния, при умеренном выделении тепла [4, 5]. Компактные размеры мишени (около 5 см в диаметре и 1.1 мм в толщину) обеспечат относительно высокую плотность потока нейтронов Φ [17]. Малые размеры мишени и теплового замедлителя, размещаемого вокруг мишени, обуславливают и компактную биологическую защиту. Разрабатывается система охлаждения предназначена отводить около 30 кВт среднего тепловыделения с мишени и ее окружения. При указанных выше параметрах ускорителя и мишени возможно добиться плотности потока нейтронов в импульсе до $5 \cdot 10^{12} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Нейтронные установки оптимизируются совместно с соответствующими им замедлителями нейтронов. Конкретный перечень нейтронных станций определяется потребностями исследовательского центра. Поэтому в КИН DARIA заложена концепция гибкого изменения параметров источника нейтронов: температура замедлителя, частота повторения и длительность нейтронных импульсов.

ПОРОШКОВЫЙ ДИФРАКТОМЕТР НЕЙТРОНОВ

Нейтронный дифрактометр предназначен для определения кристаллической и магнитной

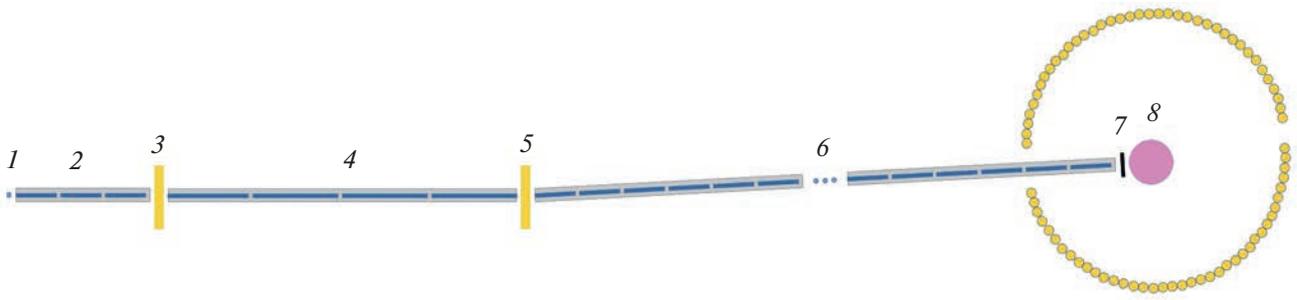


Рис. 1. Схема порошкового дифрактометра нейтронов (см. описание в тексте).

структуры твердых тел. Параметры времяпролетного дифрактометра для КИН DARIA оптимизированы по максимальному потоку при заданном разрешении. Для оптимального соотношения разрешение–светосила определены диапазон длин волн нейтронов, частота и длительность импульсов. Времяпролетный дифрактометр с пролетной базой $L = 23.5$ м схематически представлена на рис. 1. Рабочий спектральный диапазон $\lambda = 1\text{--}5$ Å, разрешение $\Delta d/d = 0.005$ и длина импульса нейтрона $\Delta t = 30$ мкс.

От замедлителя нейтронов в мишенной сборке (1) нейтроны выводятся в нейтронный зал через прямой нейтронный канал (2) сечением 20×50 мм² и длиной 1.5 м. Прерыватель из двух дисков, вращающихся синхронно навстречу друг другу, используется для формирования симметричного во времени импульса. В схеме дифрактометра первая пара прерывателей (3) предназначена для привязки точки отсчета к времяпролетной базе. Вторая пара дисковых прерывателей (5), расположенных на расстоянии 5.5 м от замедлителя, предназначена для устранения перекрытия импульсов и сужения спектральной полосы для улучшения разрешения.

Между дисковыми прерывателями (3) и (5) устанавливается нейтронный канал (4) длиной 3.9 м для уменьшения потерь нейтронного потока, при этом часть фона от быстрых нейтронов и гамма-излучения отсекается первым дисковым прерывателем (3). После второго дискового прерывателя (5) устанавливается изогнутый

нейтронный канал (6) длиной 17 м, что позволяет уйти с прямой видимости мишени и избавиться от оставшихся быстрых нейтронов и гамма-излучения. Нейтронные каналы (4) и (6) набраны из прямых секций с суперзеркалами длиной $l = 0.5$ м и имеют одинаковые параметры: сечение 20×50 мм² и суперзеркальное покрытие $m = 2$. Поворот секций относительно друг друга в изогнутом нейтронном канале (6) составляет $\alpha = \arctg(l/\rho) = 0.00795^\circ$, для радиуса кривизны $\rho = 3601.5$ м. После нейтронного канала, непосредственно перед узлом образца (8), устанавливается диафрагма (7) с изменяющейся апертурой для дополнительного ограничения расходимости нейтронного пучка и уменьшения фона на детекторе. После рассеяния на образце нейтроны попадают на детекторную группу (9), расположенную на расстоянии 1.5 м от образца в диапазоне углов рассеяния 2θ от $\pm 10^\circ$ до $\pm 170^\circ$. Группа разбита на отдельные секторы по $10^\circ\text{--}20^\circ$.

Параметры нейтронного дифрактометра для КИН DARIA представлены в табл. 1. Для сравнения там же приведены характеристики дифрактометра ДРВ в ОИЯИ [18]. Сходства и различия двух дифрактометров очевидны. Геометрию приборов (пролетная база, сечения нейтронных каналов, диапазон углов рассеяния) можно считать одинаковыми. Различными оказываются диапазон рабочих длин волн и, как результат, диапазон межплоскостных расстояний, который значительно больше для дифрактометра ДРВ в ОИЯИ. Если рассмотреть класс задач, решаемых в диапазоне $\Delta d/d = 0.5\text{--}29$ Å, то поток нейтронов Φ на образце

Таблица 1. Сравнение основных параметров нейтронного дифрактометра для КИН DARIA и дифрактометра ДРВ в ОИЯИ [18]

Тип дифрактометра	Дифрактометр для КИН DARIA	Дифрактометр ДРВ в ОИЯИ
L	24 м	24–26 м
Нейтронный канал	Суперзеркальный, 20×50 мм, $m = 2$	Зеркальный, 15×180 мм, Ni
Рабочие диапазоны	$\lambda = 1\text{--}5$ Å, $\theta = 10^\circ\text{--}170^\circ$, $d = 0.5\text{--}29$ Å	$\lambda = 1\text{--}18$ Å, $\theta = 1^\circ\text{--}170^\circ$, $d = 0.6\text{--}300$ Å
Разрешение	$\Delta q/q = 0.5\%$	$\Delta q/q = 1\text{--}10\%$
Φ	$5 \cdot 10^6$ н · с ⁻¹ · см ⁻²	$\sim 10^7$ н · с ⁻¹ · см ⁻²

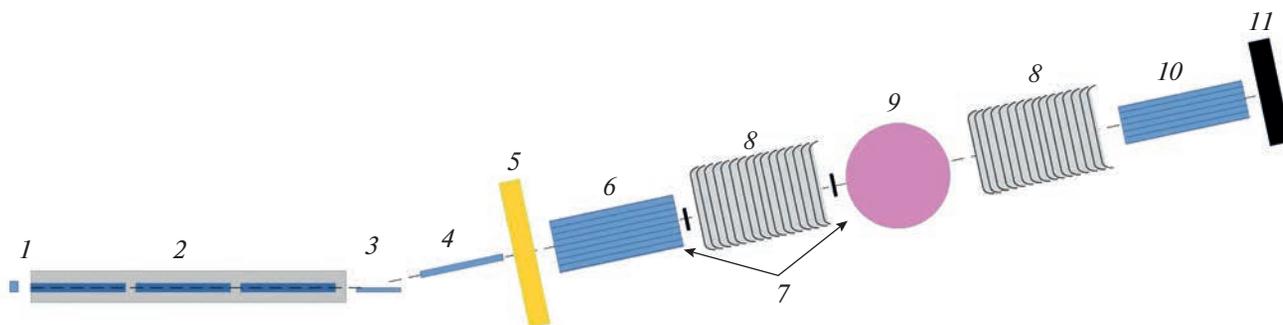


Рис. 2. Схема рефлектометра поляризованных нейтронов (см. описание в тексте).

оказывается одного порядка для двух обсуждаемых приборов при одинаковом разрешении. А значит для этого класса задач дифрактометры имеют одинаковую эффективность.

РЕФЛЕКТОМЕТР ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ

Времяпролетный нейтронный рефлектометр с горизонтальной плоскостью рассеяния предназначен для определения профиля плотности длины рассеяния нейтронов вглубь пленки, обусловленного изменениями ее структуры или намагниченности. Рефлектометр нацелен на исследование процессов диффузии, сорбции, окисления и других явлений на поверхностях и границах раздела сред в полупроводниковых, металлических, полимерных или биологических наноструктурах. Рефлектометр, работающий по времяпролетному методу, измеряет интенсивность отражения от плоскости нейтронного пучка с широким спектральным распределением в зависимости от длины волны при фиксированном угле скольжения. Дополнительная опция рефлектометра для КИН DARIA – измерения с использованием как поляризованных, так и неполяризованных нейтронов, существенно расширяет круг материаловедческих задач. Рабочий диапазон рефлектометра по длинам волн нейтронов лежит в интервале 1–7 Å, а по переданным импульсам – 0.001–0.5 Å⁻¹. Схема нейтронного рефлектометра представлена на рис. 2.

Выводящий коллиматор (2), расположенный вплотную к поверхности замедлителя внутри мишенной сборки, задает первичную коллимацию пучка ~1 мрад в горизонтальной плоскости. Немагнитное суперзеркало NiMo/Ti (5 × 80 × 210 мм³, *m* = 2) (3) отклоняет пучок нейтронов от оси выводящего коллиматора и отделяет “полезные” (теплые и холодные) нейтроны от гамма-квантов и быстрых нейтронов. Угол отклонения пучка нейтронов от оси выводящего коллиматора равен 20 угловым минутам. Между выводящим коллиматором и суперзеркалом устанавливается мони-

тор для определения изменения интенсивности нейтронов от источника. Фоновый коллиматор (1 × 30 × 400 мм³) со стенками из стали и борированного полиэтилена (4) подавляет остаточный фон от гамма-квантов и быстрых нейтронов.

Как отмечалось выше, длительность τ и частота f нейтронных импульсов задаются протонным ускорителем КИН. Рабочий диапазон длин волн, при заданной плотности потока нейтронов на образце, определяет окончательный выбор частоты и длины импульса нейтронов. Спектр шириной $\Delta\lambda$ вырезается с помощью 2-дискового прерывателя (5) из нейтронных импульсов, имеющих широкое спектральное распределение, превышающее $\Delta\lambda$. При длине нейтронного импульса $\tau = 100$ мкс и общей длине время пролетной базы $L = 8$ м, для диапазона длин волн $\Delta\lambda = 3$ Å и разрешения $\Delta\lambda \approx 0.05$ Å частота повторения импульсов может достигать $f = 165$ Гц при коэффициенте заполнения 1.66%. Если же диапазон длин волн выбран шире $\Delta\lambda = 6$ Å, то при тех же параметрах частота должна быть не больше, чем $f = 82$ Гц (коэффициент заполнения 0.83%).

Поляризатор пучка (6) – двойное магнитное суперзеркало в постоянном магнитном поле $H \sim 500$ Э – служит для поляризации пучка нейтронов. При работе с немагнитными образцами поляризатор выводится из пучка. Коллимирующие диафрагмы (7) формируют угловую расходимость пучка, падающего на образец. Радиочастотные адиабатические спин-флипперы (8) и анализатор (10) предназначены для проведения поляризационного анализа для магнитных образцов. Спин-флиппер изменяет направление поляризации нейтронного спина на противоположноэционно-чувствительный детектор (11) [21, 22]. В узел образца (9) можно устанавливать электромагнит и/или криостат. В рефлектометре предусмотрена система ведущего магнитного поля. Она расположена по ходу пучка от магнита поляризатора до магнита анализатора.

Параметры нейтронного рефлектометра приведены в табл. 2. Для сравнения там же приведе-

Таблица 2. Сравнение основных параметров нейтронного рефлектометра для КИН DARIA и рефлектометра РЕМУР в ОИЯИ [18]

Тип рефлектометра	Рефлектометр для КИН DARIA	Рефлектометр РЕМУР в ОИЯИ
L	8 м	29–34 м
Нейтронород	Суперзеркальный ($m = 2$), $1500 \times 10 \times 50 \text{ мм}^3$	Суперзеркальный ($m = 1.2$) конический, $18000 \times 20 \times 160 \text{ мм}^2$
Рабочие диапазоны	$\lambda = 1-10 \text{ \AA}$, $q = 0.001-0.5 \text{ \AA}^{-1}$	$\lambda = 0.9-15 \text{ \AA}$, $q = 0.003-0.5 \text{ \AA}^{-1}$
Разрешение	$\Delta q/q = 2-10\%$	$\Delta q/q = 3-10\%$
Φ	$10^6 \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$	$1.6 \cdot 10^5 \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$
Детектор	Двухкоординатный ^3He ПЧД $250 \times 250 \text{ мм}^2$	Двухкоординатный $^3\text{He} + \text{CF}_4$ ПЧД $178 \times 178 \text{ мм}^2$

ны характеристики дифрактометра РЕМУР в ОИЯИ [18]. Два рефлектометра близки по характеристикам. Различными оказываются длины пролетных баз, и как следствие, поток нейтронов Φ на образце значительно (на порядок) меньше для рефлектометра РЕМУР в ОИЯИ.

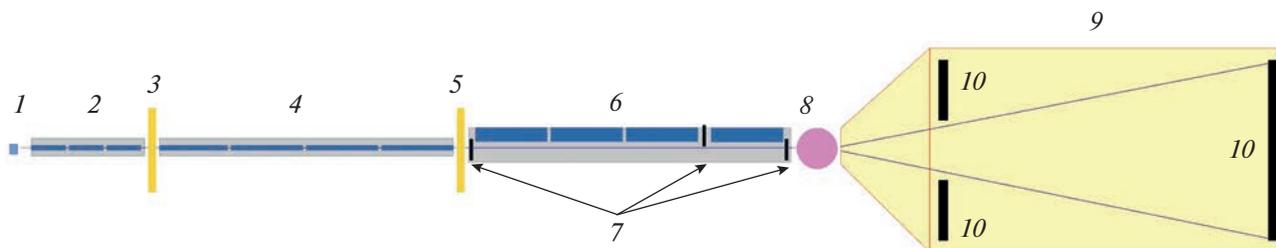
УСТАНОВКА МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙНИЯ НЕЙТРОНОВ

Установка малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) – классический инструмент точечной геометрии для исследования структур нано- и субмикроскопического масштаба. В качестве прототипа рассматриваем установку ЮМО на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ [18].

Схема установки МУРН на компактном нейтронном источнике представлена на рис. 3. В состав установки входят такие ключевые элементы, как холодный замедлитель нейтронов, каскад прерывателей пучка, нейтронород, коллимационная система, узел образца и широкоапертурный позиционно-чувствительный детектор (ПЧД). Холодный замедлитель (1) обеспечивает первичное формирование спектра пучка нейтронов, имеющего максимум по энергии в холодном диапазоне спектра и, предпочтительно, высокую яркость в заданном направлении. Нейтронородная секция (2) предназначена для захвата и проведения максимального количества тепловых и холодных ней-

тронов в направлении узла образца. Чем ближе эта секция расположена к холодному замедлителю, тем выше поток нейтронов на образце.

Каскад прерывателей (3) и (5) создает более четкую импульсную структуру пучка, грубо заданную источником, а также фильтрует спектр до заданного диапазона длин волн. Каскад состоит из двух прерывателей: (3) – генератора и одновременно фильтра перекрытия импульсов на детекторе и (5) – ограничителя высоких длин волн. Нейтронородный тракт (4) между прерывателями обеспечивает проведение максимального потока нейтронов к образцу. Коллимационная система состоит из набора сменных секций коллиматор/нейтронород (6) и нескольких наборов управляемых диафрагм переменного размера (7), помещенных в вакуумированный объем. Коллимационная система обеспечивает необходимую расходимость нейтронного пучка на образце. Узел образца (8) представляет собой держатель нескольких образцов с автоматизированной подачей под пучок нейтронов – для материаловедения и биологии, или набор устройств для создания внешних условий эксперимента: печь, криостат, магнит. Широкоапертурный позиционно-чувствительный детектор нейтронов (10), помещенный в вакуумированную трубу (9), состоит из 2 секций, что позволяет регистрировать рассеяние в малые и широкие углы одновременно.

**Рис. 3.** Схема установки малоуглового рассеяния нейтронов (см. описание в тексте).

В качестве входных данных для расчетов нейтронного потока Φ установки МУРН взят расчетный спектр пара-водородного холодного замедлителя в составе мишенной сборки, полученный из численного моделирования происходящих в мишени нейтронно-физических процессов. Расчетная яркость источника нейтронов в тепловом диапазоне составляет порядка 10^{11} нейтронов/($\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{стер}$) [17].

Рассматривается установка, использующая лишь часть спектра нейтронного излучения. Такое решение является ключевым для маломощного источника, так как позволяет максимально увеличить частоту импульсов, и, таким образом, поднять среднюю по времени мощность/интенсивность источника. При общей длине установки времяпролетной базы $L = 15$ м, длительность нейтронного импульса может достигать $\tau = 400$ мкс, а частота повторения импульсов $f = 40$ Гц (коэффициент заполнения 1.6%) для диапазона длин волн $\Delta\lambda = 6 \text{ \AA}$ (2–8 или 6–12 \AA) и разрешения $\Delta\lambda \cong 0.14 \text{ \AA}$. На рис. 4. представлена дифференциальная плотность потока нейтронов в позиции образца в зависимости от длины волны для коллимации в 1 м и в 5 м и двух спектральных диапазонов $\Delta\lambda$ (2–8 \AA или 6–12 \AA). Расчеты показывают, что метод может быть реализован на КИН со светосилой $4 \cdot 10^7 \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ для коллимационной схемы в (1 + 1) метров и $2 \cdot 10^6 \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ для коллимационной схемы в (5 + 5) метров в диапазоне переданных импульсов $3 \cdot 10^{-3} - 0.5 \text{ \AA}^{-1}$.

Полученные оценки светосилы свидетельствуют о доступности экспериментов на образцах, применяемых для работы в области биологии, полимеров, медицины, в твердотельных исследованиях, материаловедении и физики металлов. При исследовании органических образцов для увеличения контраста плотности длины рассеяния нейтронов следует использовать дейтерирование образцов или контрастирование буфера смесью $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ тяжелой и легкой воды. Для исследования магнитных неоднородностей, магнитных

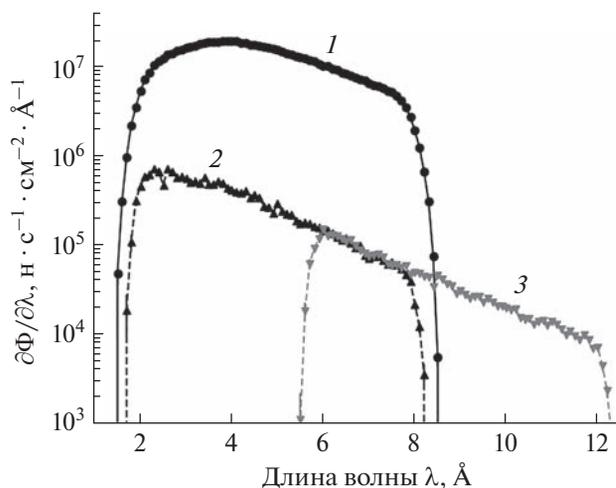


Рис. 4. Дифференциальная плотность потока нейтронов Φ в позиции образца в зависимости от длины волны нейтрона для коллимации 1 м (кривая 1) и коллимации 5 м для двух спектральных диапазонов $\Delta\lambda = 2-8 \text{ \AA}$ (кривая 2) и $\Delta\lambda = 6-12 \text{ \AA}$ (кривая 3).

структур и магнитных флуктуаций можно использовать поляризованные нейтроны.

Параметры установки малоуглового рассеяния нейтронов для КИН DARIA представлены в табл. 3. Для сравнения там же приведены характеристики дифрактометра ЮМО в ОИЯИ [18]. Две установки МУРН имеют одинаковые характеристики. Длина пролетной базы на установке ЮМО в 2 раза больше, чем для установки МУРН на источнике DARIA, а поток нейтронов на образце Φ в диапазоне длин волн от 2 до 8 \AA практически совпадают, поэтому приборы имеют одинаковую рабочую эффективность.

СРАВНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ НЕЙТРОННЫХ УСТАНОВОК

По результатам численного моделирования дифрактометра, рефлектометра и установки МУРН

Таблица 3. Сравнение основных параметров установки малоуглового рассеяния нейтронов для КИН DARIA и установки МУРН ЮМО в ОИЯИ [18]

Тип установки МУРН	МУРН для КИН DARIA	МУРН ЮМО в ОИЯИ
L	18 м	43 м
Нейтронород	Суперзеркальный ($m = 2$), $40 \times 40 \text{ мм}^2$	Суперзеркальный ($m = 1.2$), $30 \times 30 \text{ мм}^2$
Рабочие диапазоны	$\lambda = 2-8 \text{ \AA}$; $6-12 \text{ \AA}$, $q = 0.005-0.5 \text{ \AA}^{-1}$	$\lambda = 0.5-8 \text{ \AA}$, $q = 0.007-0.7 \text{ \AA}^{-1}$
Разрешение	$\Delta q/q = 5-10\%$	$\Delta q/q = 5-15\%$
Φ	$10^7 \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ (коллим. схема (1 + 1) м); $10^6 \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ (коллим. схема (5 + 5) м)	$10^7 \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$
Детекторы	^3He ПЧД $500 \times 500 \text{ мм}^2$ ^3He ПЧД $600 \times 600 \text{ мм}^2$	2 ПЧД ^3He

на КИН, расчетный поток нейтронов Φ в позиции образца не уступает по своим значениям потоку Φ на реакторах средней мощности и импульсных источниках, например импульсный реактор ИБР-2 в ОИЯИ [18]. Возникает вопрос: почему ИБР-2, мощностью в 2 МВт и потоком в модераторе тепловых нейтронов в импульсе $8 \cdot 10^{15} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, обеспечивает такой же поток нейтронов на образце, как и компактный источник нейтронов типа DARIA с расчетной плотность потока нейтронов в замедлителе в импульсе лишь $8 \cdot 10^{12} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$? Оказывается, компактные источники нейтронов выигрывают своих гораздо более мощных “собратьев” по эффективности производства и доставки нейтронов теплового и холодного спектра к образцу. Покажем это.

Первое, произведение частоты f на длительность τ нейтронного импульса дает средний по времени рабочий параметр для источника нейтронов – коэффициент заполнения. В случае импульсного источника ИБР-2 $cf = 5 \text{ Гц}$ и $\tau = 320 \text{ мкс}$, коэффициент заполнения равен 0.0016, т.е. 0.16% времени работает источник ИБР-2. В случае компактного импульсного источника DARIA для различных типов приборов f меняется от 40 до 160 Гц и τ от 30 до 400 мкс, и во всех случаях коэффициент заполнения не меньше, чем 0.01, что в 8–10 раз больше, чем для ИБР-2. Таким образом, нужно сопоставлять средний поток нейтронов на ИБР-2 $\Phi = 1.3 \cdot 10^{13} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ со средним потоком в модераторе КИН DARIA, равным $1.6 \cdot 10^{11} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Второе, при рассмотрении сечения S нейтронывыводящего канала и расстояния h между фланцем канала и поверхностью модератора оказывается, что на источнике ИБР-2 ($h = 5 \text{ м}$, $S = 10 \times 10 \text{ см}^2$) в канал попадает $\Phi \cdot 10^{-4} \text{ н}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$. В случае с КИН DARIA ($h = 0.1 \text{ м}$, $S = 3 \times 3 \text{ см}^2$) в канал нейтронвода попадает, $\Phi \cdot 3 \cdot 10^{-2} \text{ н}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$, что в сотни раз больше, чем на ИБР-2. Следовательно, средние потоки нейтронов в каналах на ИБР-2 и КИН DARIA равны $10^9 \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, т.е. эффективность захвата нейтронов на 2 порядка выше в случае КИН. Не следует при этом забывать, что случае КИН заметная доля захваченных нейтронов имеет большую расходимость (порядка 0.3 рад), чем необходимо для нейтронной установки, и поэтому будет отброшена сначала нейтронводами, а затем и коллимационной системой.

Третье, плотность потока нейтронов на образце зависит от длины времяпролетной базы, обеспечивающей разрешение по времени, и от коллимации, обеспечивающей разрешение по углу рассеяния. В нейтронводе среднего качества тепловой пучок нейтронов теряет несколько процентов интенсивности на каждый метр нейтронвода. Если, к примеру, пролетная база рефлектометра на КИН DARIA равна 8 м, а пролетная база ре-

флектометра РЕМУР на ИБР-2 равна 30 м (табл. 2), то плотность потока нейтронов Φ на образце на рефлектометре КИН DARIA превышает Φ на РЕМУР на порядок, что и отражено в табл. 2. Геометрическое расположения нейтронной установки не столь значительно влияет на поток нейтронов на образце, в сравнении с коллимацией пучка. Установки МУРН и дифрактометры на КИН DARIA и на источнике ИБР-2 по своим параметрам одинаковы, поэтому и потоки нейтронов на образце Φ оказываются одинаковыми, порядка $10^6\text{--}10^7 \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Не следует при этом забывать, нейтронные источники среднего класса обеспечивают работу одновременно десяткам установок. Например, на ИБР-2 работает 16 нейтронных установок разного типа и назначения.

На компактном источнике нейтронов число установок, “питающихся” нейтронами от одного источника, ограничено 3–4 приборами из-за компактности мишени и замедлителя нейтронов (10^3 см^3). Но, в отличие от импульсного реактора средней мощности, работающего на одной частоте f и одной длительности τ нейтронного импульса, что вынуждает проектировать и строить нейтронные станции под компромиссные значения f и τ , а не под оптимальные, 3–4 прибора на КИН DARIA работают на нейтронных импульсах с подстраиваемой и оптимальной частотой и длительностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлены концепции, принципиальные схемы и параметры для трех нейтронных времяпролетных установок компактного источника нейтронов DARIA: порошковый дифрактометр, рефлектометр поляризованных нейтронов и установка малоуглового рассеяния нейтронов. Экспериментальные установки, оптимизированы по диапазону переданных импульсов, инструментальному разрешению, а также по частоте повторения и длительности нейтронных импульсов. Показано, что компактные источники нейтронов на 3 порядка выигрывают своих гораздо более мощных “собратьев” по эффективности производства и доставки нейтронов теплового и холодного спектра к образцу. Как показывает численное моделирование, расчетный поток нейтронов Φ в позиции образца на компактном источнике нейтронов не уступает по своим значениям потокам нейтронов Φ на реакторах средней мощности и импульсных источниках, типа ИБР-2 в ОИЯИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения № 075-15-2022-830 от 27 мая 2022 г. (продолже-

ние Соглашения No. 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silverman I., Arenshtam A., Berkovits D. et al.* // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1962. Art. No. 020002.
2. *Furusaka M., Sato H., Kamiyama T. et al.* // Phys. Procedia. 2014. V. 60. P. 167.
3. *Beyer R., Birgersson E., Elekes Z. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2013. V. 723. Art. No. 151.
4. *Kobayashi T., Ikeda Sh., Otake Y. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2021. V. 994. Art. No. 165091.
5. *Baxter D.* // Eur. Phys. J. Plus. 2016. V. 131. P. 83.
6. *Ene D., Borcea C., Flaska M. et al.* // Proc. Int. Conf. ND 2007. (Nice, 2007). Art. No. 106.
7. *Wei J., Chen H.B., Huang W.H. et al.* // Proc. PAC09. (Vancouver, 2009). P. 1.
8. *Андреев А.В., Бурмистров Ю.М., Зуев С.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 6. С. 824; *Andreev A.V., Burmistrov Yu.M., Zuyev S.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 6. P. 748.
9. *Павлов К.А., Коник П.И., Коваленко Н.А. и др.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 1. С. 5.
10. *Niita K., Sato T., Iwase H. et al.* // Radiat. Meas. 2006. V. 41. No. 9–10. P. 1080.
11. *Lefmann K., Nielsen N.K.* // Neutron News. 1999. V. 10. No. 3. P. 20.
12. *Сыромятников В.Г., Григорьева Н.А., Григорьев С.В.* // Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 2023. № 7. С. 93.
13. *Москвин Е.В., Григорьева Н.А., Коваленко Н.А., Григорьев С.В.* // Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 2023. № 7. С. 77.
14. *Павлов К.А., Коваленко Н.А., Азарова Л.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 2023. № 7. С. 84.
15. *Барабин С.В., Кропачев Г.Н., Лукашин А.Ю. и др.* // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 10. С. 7.
16. *Kropachev G., Kulevoy T., Sitnikov A.* // J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. No. 6. P. 1126.
17. *Subbotina V.V., Pavlov K.A., Kovalenko N.A. et al.* // NIMAER A. 2021. V. 1008. Art. No. 165462.
18. <http://flnph.jinr.ru/ru/facilities/ibr-2/instruments>.
19. *Grigoriev S.V., Runov V.V., Okorokov A.I.* // NIMAER A. 1997. V. 384. No. 2–3. Art. No. 451.
20. *Syromyatnikov V.G., Ulyanov V.A., Lauter V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2014. V. 528. Art. No. 012021.
21. *Кашук А.П., Левицкая О.В.* // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 4. С. 519.
22. *Мешков И.В., Поташев С.И., Афонин А.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 4. С. 497; *Meshkov I.V., Kuznetsov S.P., Potashev S.I. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 4. P. 382.

Neutron facilities of the compact neutron source DARIA: parameters and features

S. V. Grigoriev^{a, b, *}, N. A. Kovalenko^b, K. A. Pavlov^{a, b}, E. V. Moskvina^{a, b},
V. G. Syromyatnikov^{a, b}, N. A. Grigoryeva^a

^aSt. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

^bKonstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics, National Research Center “Kurchatov Institute”,
Gatchina, 188300 Russia

*e-mail: grigoryev_sv@pnpi.nrcki.ru

The compact neutron source DARIA based on a linear proton accelerator is designed to create neutron beams for a diffractometer, a reflectometer, and a small-angle scattering setup. The experimental setups are optimized in terms of the range of momentum transfer, instrumental resolution, geometric dimensions, as well as in terms of the repetition rate and duration of neutron pulses.

Keywords: neutron diffraction, neutron reflectometry, small-angle neutron scattering, compact neutron source

УДК 621.373.1:537.812:539.32

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ, ВЫЗЫВАЮЩЕГО РАЗРУШЕНИЕ СТАЛЬНОГО ИНДУКТОРА ПРИ МНОГОКРАТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2023 г. П. А. Русских¹, *, Г. Ш. Болтачев¹, С. Н. Паранин¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: russkikh_p@inbox.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Рассмотрены способы увеличения импульсного магнитного поля амплитудой порядка 40 Тл, которое цилиндрический толстостенный индуктор из стали 30ХГСА может выдержать без разрушения при многократном воздействии. Способы включают изменение параметров материала, характеристик магнитного импульса, внутреннего радиуса, создание профиля удельного сопротивления, спадающего от внутренней поверхности вглубь материала.

DOI: 10.31857/S0367676523702678, EDN: FCSSRQ

ВВЕДЕНИЕ

Методы магнитно-импульсной обработки материалов привлекательны для широкого круга технологических процессов [1], однако их известным ограничением является невысокий ресурс индукторных систем, генерирующих импульсные магнитные поля. Причиной малого срока эксплуатации является растрескивание рабочей поверхности проводящего материала (внутренняя поверхность индуктора, либо поверхность концентратора магнитного потока) [2, 3]. Зарождение трещин обусловлено наличием сильных термомеханических напряжений вследствие быстрого омического нагрева проводника, и происходит в случае материала, обладающего некоторым ресурсом пластичности [4, 5]. При этом превышение предела текучести, соответствующего некоторой пороговой амплитуде магнитного поля $B_{th,1}$, в течение первоначального омического нагрева не является обязательным условием дальнейшего разрушения. Незначительная пластическая деформация, реализуемая на стадии омического нагрева, при последующем охлаждении неизбежно приводит к появлению остаточных упругих напряжений, растягивающих поверхность в аксиальных и азимутальных направлениях. Такой материал оказывается “подготовлен” к последующим импульсам магнитного поля, и может выдержать их без повторного выхода на уровень предела текучести. Механизм малоциклового усталости будет запущен, если в ходе первого импульса материал дважды достигает порога текучести [6]: при нагреве и при последующем охлаждении. При этом все последующие,

идентичные по амплитуде, импульсные магнитные поля будут приводить к быстрому накоплению деформаций, что в итоге неизбежно приведет к разрушению материала. В случае относительно хрупкого материала, не обладающего достаточным ресурсом пластичности, разрушительным может оказаться даже однократное достижение предела текучести при самом первом нагреве [7]. Анализ соответствующего порогового поля $B_{th,1}$ проведен в работе [1]. Предметом настоящего исследования является относительно пластичный материал, т.е. материал, обладающий некоторым минимальным ресурсом пластичности, и поэтому разрушаемый не хрупко, а по механизму малоциклового усталости. Для такого материала в качестве порогового поля $B_{th,2}$ мы будем использовать минимальную амплитуду магнитного поля на поверхности проводника, при которой индуцируемые термомеханические напряжения в материале достигают выполнения условия пластичности Мизеса при охлаждении.

Для увеличения стойкости индукторных систем могут быть применены различные подходы [1, 6], и, в частности, создание градиентного профиля сопротивления в проводящем материале [8–10]. В материале со спадающим от поверхности удельным электросопротивлением ток и нагрев смещаются вглубь материала, что может заметно увеличить его ресурс в импульсных полях. При качественном анализе этого эффекта в [8, 9] не учитывалось изменение электрического сопротивления при нагреве. В сильных же импульсных полях, амплитудой порядка 40 Тл, которые являются предметом настоящего исследования,

данным фактором уже нельзя пренебречь, поскольку связанное с этим увеличение удельного сопротивления существенно влияет на процесс магнитной диффузии [1, 6].

Таким образом, в настоящей работе мы исследуем воздействие сильных импульсных магнитных полей, амплитудой порядка 40 Тл, на достаточно пластичный, т.е. не подверженный хрупкому разрушению, проводящий материал в форме полого цилиндра, как с пространственно-однородным начальным удельным сопротивлением, так и с различными профилями начального электросопротивления на внутренней (рабочей) поверхности. В качестве материала для моделирования была выбрана традиционная для использования в индукторных системах [2] сталь 30ХГСА, сочетающая в себе высокую прочность, доступность и относительно невысокое электрическое сопротивление. Геометрия проводника соответствует форме типичных одновитковых индукторов и концентраторов магнитного потока. Амплитуда исследуемых полей, порядка 40 Тл, позволит, с одной стороны, пренебречь эффектами магнитного гистерезиса, наблюдаемыми в слабых полях [11], с другой стороны, избежать процессов плавления и взрыва проводника, происходящих в сверхсильных магнитных полях (более 100 Тл), и требующих использования широкодиапазонных уравнений состояния вещества [12, 13].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим полый цилиндрический проводник, представленный на рис. 1. Экспериментальные данные о разрушении поверхности концентраторов магнитного потока [2], показывают, что при специальной подготовке (сглаживании торцевых кромок) зарождение трещин необязательно локализуется вблизи торца, и нередко происходит в средней части концентратора. Поэтому, с целью упрощения теоретической модели, будем считать проводящий цилиндр достаточно протяженным, пренебрегая краевыми эффектами. В такой постановке, используя цилиндрическую систему координат (r, φ, z) с z -осью совмещенной с осью проводника, можно утверждать, что смещение материала \vec{w} возможно только в радиальном направлении, т.е. $\vec{w} = (w, 0, 0)$, индукция магнитного поля имеет только z -компоненту, т.е. $\vec{B} = (0, 0, B)$, и т.д. При этом все искомые функции зависят от радиуса r и времени t .

Пространственные распределения магнитного поля $B(r, t)$ и плотности тока $j(r, t)$ определяются известным уравнением магнитной диффузии [13]:

$$\mu \frac{\partial B}{\partial t} = \left(\frac{\rho_e}{r} + \frac{\partial \rho_e}{\partial r} \right) \frac{\partial B}{\partial r} + \rho_e \frac{\partial^2 B}{\partial r^2}, \quad j = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial B}{\partial r}, \quad (1)$$

где $\mu = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м. Начальным условием для уравнения (1) является отсутствие магнитного

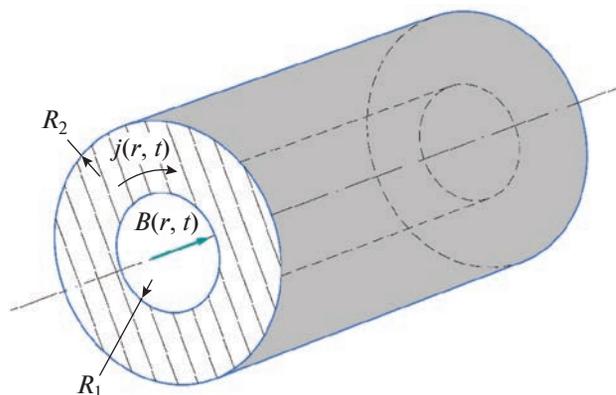


Рис. 1. Геометрия модельного проводника (полый цилиндр), имитирующего внутреннюю область индуктора или концентратора магнитного потока.

поля в проводнике в момент $t = 0$. В качестве граничных условий будем использовать отсутствие магнитного поля на внешней границе проводящего цилиндра, и импульс магнитного поля во внутренней полости $B_0(t)$, т.е. на границе $r = R_1$, в виде четырех периодов затухающей синусоиды:

$$B_0(t) = B_m \exp\left(-\frac{t}{T_c}\right) \sin\left(\frac{2\pi t}{T_s}\right), \quad 0 < t < 4T_s, \quad (2)$$

с параметрами $T_c = 20$ мкс и $T_s = 24$ мкс, что соответствует типичным импульсам магнитного поля в экспериментах [2, 14]. Удельное электрическое сопротивление ρ_e материала задавалось в следующем виде:

$$\rho_e(r, t) = \rho_e^* [\gamma_e(r) + k_p T(r, t)], \quad (3)$$

где ρ_e^* – начальное электрическое сопротивление материала вдали от модифицированной поверхности, k_p – температурный коэффициент сопротивления, T – приращение температуры относительно начального (комнатного) значения. Зависимость $\gamma_e(r)$, определяющая начальное электрическое сопротивление в модифицированном слое, задавалась как [6]

$$\gamma_e(r) = 1 + \gamma_0 \exp\left[-(x/x_c)^{N_\gamma}\right], \quad x = r - R_1, \quad (4)$$

где γ_0 – “амплитуда” модификации, x_c – эффективная глубина модифицированного слоя, и $N_\gamma \geq 1$ – параметр, характеризующий резкость перехода на границе модифицированного слоя. Максимально резкий ступенчатый профиль соответствует $N_\gamma \rightarrow \infty$. Минимальное значение $N_\gamma = 1$ соответствует наиболее плавному, экспоненциальному профилю начального удельного сопротивления.

Приращение температуры T описывается уравнением теплопроводности:

$$c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho_e j^2 + \sigma_{ij} \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial t}, \quad (5)$$

где c – объемная теплоемкость, λ – коэффициент теплопроводности, второй член справа описывает омический нагрев, а третий член – механическую работу (σ^{ij} и ε_{ij} – тензоры напряжений и деформаций, соответственно). Начальное условие к уравнению (5): $T(r) = 0$ при $t = 0$. В качестве граничных условий использовались адиабатичность внутренней поверхности, $\partial T/\partial r = 0$ при $r = R_1$, и изотермичность внешней, $T(R_2) = 0$.

Появление механических напряжений в толще проводящего материала при протекании по нему тока $j(r, t)$ обусловлено, во-первых, действием объемной силы Ампера, для радиальной компоненты которой имеем

$$f_a = -\frac{1}{\mu} B \frac{\partial B}{\partial r}, \quad (6)$$

и, во-вторых, термоупругими напряжениями, описываемыми в рамках линейного упругого тела:

$$\sigma_i = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} (\varepsilon_r^{(e)} + \varepsilon_\varphi^{(e)} + \varepsilon_z^{(e)}) + \frac{E}{1+\nu} \varepsilon_i^{(e)} - \frac{E\beta_\nu T}{1-2\nu}, \quad (i = r, \varphi, z), \quad \varepsilon_r^{(e)} = \frac{\partial w}{\partial r} - \varepsilon_r^{(p)}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_\varphi^{(e)} = \frac{w}{r} - \varepsilon_\varphi^{(p)}, \quad \varepsilon_z^{(e)} = -\varepsilon_z^{(p)},$$

где β_ν – коэффициент линейного температурного расширения, E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона. Задача о распределении механических напряжений и деформаций анализируется в квазистатическом приближении, которое соответствует условию механического равновесия [15]:

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\sigma_r - \sigma_\varphi}{r} = \frac{1}{\mu} B \frac{\partial B}{\partial r}. \quad (8)$$

В качестве граничных условий для механической задачи использовались: отсутствие радиальных напряжений на внутренней границе $\sigma_r(R_1) = 0$, и отсутствие смещений на внешней границе $w(R_2) = 0$. Для определения предельных упругих напряжений применяется критерий текучести Мизеса [15]

$$(\sigma_r - \sigma_\varphi)^2 + (\sigma_r - \sigma_z)^2 + (\sigma_\varphi - \sigma_z)^2 = 2\sigma_s^2, \quad (9)$$

$$\sigma_s(T) = \sigma_{s,0} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{melt}}} \right),$$

где σ_s – предел текучести материала при одноосном растяжении, аппроксимированный линейной зависимостью от температуры, T_{melt} – температура плавления. Для расчетов использованы значения $\sigma_{s,0} = 1$ ГПа и $T_{\text{melt}} = 1380$ К, соответствующие стали 30ХГСА [16]. Предполагается, что процесс пластического течения протекает без изменения объема, т.е. для пластических деформаций всегда выполняется соотношение:

$$\varepsilon_r^{(p)} + \varepsilon_\varphi^{(p)} + \varepsilon_z^{(p)} = 0. \quad (10)$$

Замыкает систему перечисленных уравнений ассоциированный закон пластического течения [15]:

$$\frac{\partial \varepsilon_r^{(p)}}{\partial t} (\sigma_\varphi - \sigma_z) + \frac{\partial \varepsilon_\varphi^{(p)}}{\partial t} (\sigma_z - \sigma_r) + \frac{\partial \varepsilon_z^{(p)}}{\partial t} (\sigma_r - \sigma_\varphi) = 0. \quad (11)$$

Ниже представлены, полученные в рамках сформулированной теоретической модели, результаты для цилиндрического проводника с радиусами $R_1 = 5$ мм, $R_2 = 13$ мм, и параметрами, соответствующими стали 30ХГСА 16: $\rho_e^* = 42 \cdot 10^{-8}$ Ом · м, $c = 3688$ кДж/(м³ · К), $k_p = 1.38 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹, $\lambda = 39$ Вт/(м · К), $E = 205$ ГПа, $\nu = 0.3$, $\beta_\nu = 13 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ВЕЛИЧИНУ ПОРОГОВОГО ПОЛЯ У ОДНОРОДНОГО МАТЕРИАЛА

В сравнении с пороговым полем $B_{\text{th},1}$, исследованным нами в предыдущей работе [1], пороговое поле $B_{\text{th},2}$ связано с удвоенной амплитудой изменения напряжений: от предела текучести (9) на сжатие при первоначальном нагреве до предела текучести на растяжение при последующем охлаждении проводящего материала. Здесь стоит заметить, что используемая нами упрощенная пластическая модель (9) не учитывает эффекты типа упрочнения или Баушингера [15]. Далее, в соответствии с законом упругости (7), можно ожидать, что удвоение амплитуды изменения напряжений потребует вдвое более высокого нагрева, который, согласно (5), в первую очередь определяется квадратом плотности индуцируемого магнитным полем тока. Поэтому, в первом приближении, можно предполагать, что $B_{\text{th},2} \cong \sqrt{2} B_{\text{th},1}$. Как показали расчеты, выполненные в рамках сформулированной модели, данное приближение выполняется с достаточно высокой точностью.

В частности, как один из возможных способов повышения ресурса индукторной системы, нами было исследовано влияние параметров T_e и T_s исходного импульсного поля (2) на пороговое поле $B_{\text{th},2}$ для *однородного* проводящего материала, т.е. когда в (4) “амплитуда” модификации $\gamma_0 = 0$. Получаемые при этом расчетные кривые $B_{\text{th},2}(T_e)$ (при фиксированном значении $T_s = 24$ мкс) и $B_{\text{th},2}(T_s)$ (при фиксированном значении $T_e = 20$ мкс) с высокой точностью могут быть получены умножением на $\sqrt{2}$ соответствующих зависимостей для порогового поля $B_{\text{th},1}$, представленных в работе [1]. Это позволяет, в свою очередь, сформулировать аналогичные работе [1] выводы. Для повышения ресурса индукторной

системы предпочтительно использовать электрический контур: 1) с быстрым затуханием, т.е. с малыми значениями T_e ; 2) генерирующий относительно длинные импульсы (2), период T_s которых превышает характерное время затухания T_e .

Влияние различных индивидуальных свойств материала (теплоемкость, модуль Юнга и т.д.) на величину порогового поля $B_{th,2}$ по аналогии с работой [1] будем характеризовать производной

$$P_{\chi,2} = \frac{\chi}{B_{th,2}} \left(\frac{\partial B_{th,2}}{\partial \chi} \right). \quad (12)$$

Полученные для магнитного импульса (2) с фиксированными параметрами $T_e = 20$ мкс и $T_s = 24$ мкс значения $P_{\chi,2}$ показывают, как и для порогового поля $B_{th,1}$ [1], относительно слабое влияние упругих констант (модуль Юнга, коэффициент Пуассона). В то же время значения $P_{\chi,2}$ для теплофизических свойств позволяют сформулировать вывод, что при прочих равных условиях, в первую очередь, при одинаковой удельной проводимости, в качестве материала индуктора предпочтительнее использовать материал с высоким значением теплоемкости ($P_{c,2} = 0.49$) и низким значением коэффициента теплового расширения ($P_{\beta,2} = -0.45$). Причем, более высокие значения коэффициентов влияния $P_{\chi,2}$, по сравнению с хрупким материалом [1], свидетельствуют о более сильном влиянии свойств пластичного материала на его стойкость.

Влияние удельного сопротивления материала ρ_e^* на величину порогового поля $B_{th,2}$ в диапазоне от сопротивления меди ($\rho_e^* = 1.7 \cdot 10^{-8}$ Ом · м) до сопротивления высокорезистивных сталей ($\rho_e^* \approx 100 \cdot 10^{-8}$ Ом · м) продемонстрировано на рис. 2. Как было отмечено выше, кривые $B_{th,2}(\rho_e^*)$ и $B_{th,1}(\rho_e^*)$ с достаточно высокой точностью соответствуют приближению $B_{th,2} \approx \sqrt{2} B_{th,1}$. Соответственно, характер кривой $B_{th,2}(\rho_e^*)$ объясняется теми же факторами, что и перечисленные в работе [1] для кривой $B_{th,1}(\rho_e^*)$. В частности, на искривленной поверхности ток стремится сконцентрироваться в области меньших радиусов [13], что способствует более сильному нагреву такой поверхности по сравнению с плоской границей. Роль данного фактора становится особенно ощутимой при больших значениях ρ_e^* , когда толщина скин-слоя становится сопоставима с радиусом кривизны R_1 . Этим объясняется увеличение с ростом ρ_e^* расхождения на рис. 2 между кри-

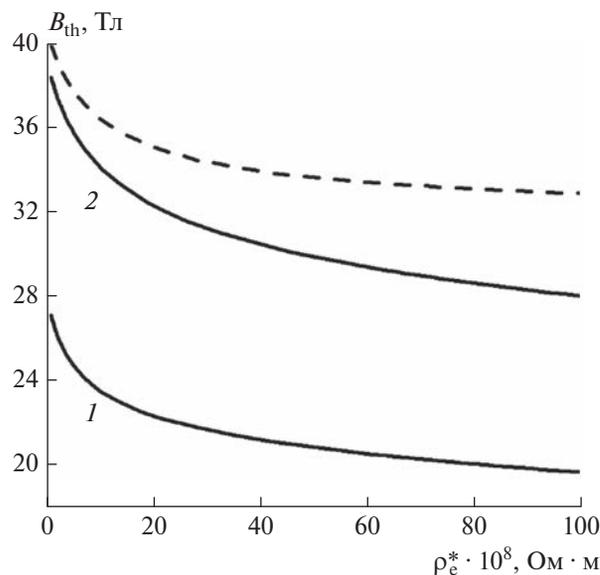


Рис. 2. Зависимость пороговых полей $B_{th,1}$ [1] и $B_{th,2}$ (линии 1 и 2, соответственно) от удельного сопротивления для однородного цилиндрического проводника ($R_1 = 5$ мм). Штриховая линия — $B_{th,2}$ в плоской геометрии ($R_1 \rightarrow \infty$).

выми $B_{th,2}(\rho_e^*)$ для искривленной (с $R_1 = 5$ мм) и плоской ($R_1 \rightarrow \infty$) поверхности. Более подробно влияние кривизны поверхности на пороговое поле и поверхностный нагрев проводника обсудим в следующем разделе.

ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ В ОДНОРОДНОМ МАТЕРИАЛЕ

Зависимости $B_{th,1}(R_1)$ и $B_{th,2}(R_1)$ для стального проводника толщиной $R_2 - R_1 = 8$ мм представлены на рис. 3а. В области высоких значений радиуса поверхности ($R_1 > \delta \approx 1.6$ мм) величины пороговых полей быстро стремятся к плоскому пределу: примерно 23 Тл для $B_{th,1}$ и 34 Тл для $B_{th,2}$. На противоположном пределе ($R_1 \rightarrow 0$) пороговые поля уменьшаются вплоть до нуля ($B_{th} \approx R_1^{1/2}$), т.е. стойкость индуктора (или концентратора) будет довольно быстро снижаться с увеличением кривизны его рабочей поверхности. Уменьшение пороговых полей обусловлено при уменьшении R_1 все более резкой концентрацией тока в поверхностном слое, которая даже при уменьшении магнитного поля вплоть до нуля обеспечивает достижение достаточно высокой температуры нагрева поверхности (см. рис. 3б). Именно нагрев, т.е. увеличение температуры, определяет уровень термоупругих напряжений в материале, и как

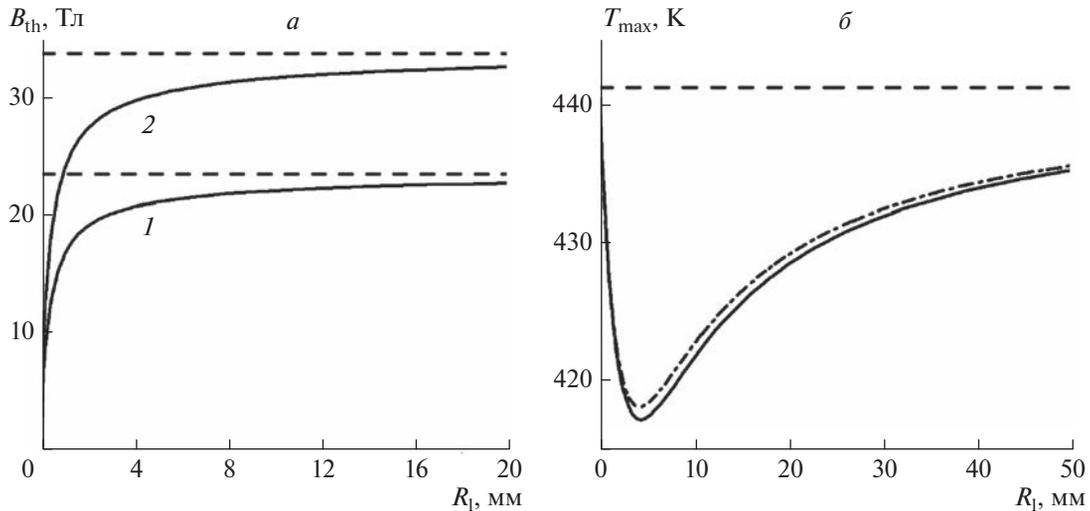


Рис. 3. Зависимости пороговых полей $B_{th,1}$ [1] и $B_{th,2}$ (линии 1 и 2, соответственно) (а) и максимальной температуры T_{max} нагрева поверхности, соответствующей пороговому полю $B_{th,2}$ (б) от внутреннего радиуса R_1 цилиндрического проводника. Штриховые линии соответствуют плоскому пределу $R_1 \rightarrow \infty$. Штрихпунктирная кривая на рисунке (б) – аналитическая оценка T_{max} по (16).

следствие, достижение условия Мизеса (9) на стадиях нагрева или охлаждения. Магнитное поле при этом выступает лишь в роли инструмента, обеспечивающего необходимый для нагрева подвод энергии.

Как показывает рис. 3б, критическая температура поверхности T_{max} , соответствующая достижению предела текучести материалом при охлаждении, демонстрирует немонотонную зависимость от радиуса кривизны. Предельное при $R_1 \rightarrow \infty$ значение $T_{max,\infty} = 441$ К, отмеченное штриховой линией на рисунке, определяется соотношением [6]

$$T_{max,\infty} = 2 \frac{1-\nu}{E\beta_V} \sigma_S(T_{max,\infty}), \quad (13)$$

которое отличается от соответствующего соотношения для критической температуры хрупкого материала $T_{plast,\infty}$ лишь дополнительным множителем 2 в числителе справа. Последнее позволяет, используя полученное в работе [1] выражение, определяющее критическую температуру T_{plast} нагрева искривленной (цилиндрической) поверхности хрупкого проводящего материала, предложить его аналог для пластичного проводника:

$$T_{max} = \frac{2}{E\beta_V} \frac{(1-\nu)\sigma_S(T_{max})}{\sqrt{m^2(\nu^2 - \nu + 1) + m(1+\nu) + 1}}, \quad (14)$$

$$m = \frac{R_1\delta}{R_1^2 + (1-2\nu)R_2^2}, \quad \delta = \sqrt{\frac{T_S\rho_e(T_{max})}{\pi\mu_0}},$$

где температурные зависимости предела текучести $\sigma_S(T)$ и удельного сопротивления $\rho_e(T)$ определяются соотношениями (10) и (3), соответствен-

но. Рисунок 3б показывает, что определяемые (15) значения T_{max} демонстрируют хорошее согласие с результатами численных расчетов. Здесь же стоит отметить, что предложенная зависимость $T_{max}(R_1)$ дает значение $T_{max,\infty}$ (для плоского случая) как при больших радиусах R_1 и R_2 , так и при $R_1 \rightarrow 0$, что опять же соответствует результатам численного моделирования.

Таким образом, полученный результат (15) позволяет проводить аналитическую оценку нагрева поверхности, представляющего угрозу разрушения для пластического изначально однородного материала. Эффективное снижение поверхностного нагрева проводника во внешнем импульсном магнитном поле может быть достигнуто за счет использования изначально неоднородного материала с повышенным удельным сопротивлением вблизи рабочей поверхности [6, 13]. Изучению данной возможности в рамках модифицированных профилей (4) посвящен следующий раздел.

ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ МАТЕРИАЛА ЗА СЧЕТ ФОРМИРОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОГО ПРОФИЛЯ НАЧАЛЬНОГО УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

На рис. 4а представлены зависимости порогового поля $B_{th,2}$ от “глубины” модифицированного слоя x_c для различных типов профиля модификации (4), которые соответствуют определенным значениям параметра N_γ , от наиболее плавного при $N_\gamma = 1$ до ступенчатого при $N_\gamma \rightarrow \infty$. В качестве “амплитуды” модификации для всех профилей $\gamma_e(r)$ используется

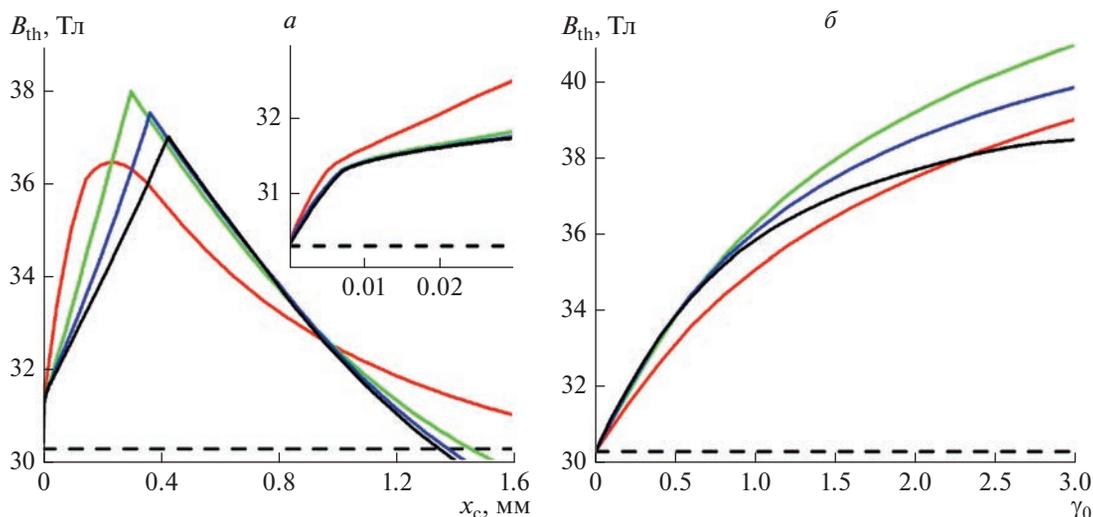


Рис. 4. Зависимости порогового поля $B_{th,2}$ от “глубины” модифицированного слоя x_c при $\gamma_0 = 1.5$ для значений $N_\gamma = 1.0, 2.7, 6.0$, и для ступенчатого профиля $N_\gamma \rightarrow \infty$ (а). Максимальное пороговое поле $B_{th,max}$ в зависимости от “амплитуды” модификации γ_0 для тех же N_γ (б). Штриховая линия соответствует однородному материалу ($\gamma_0 = 0$).

$\gamma_0 = 1.5$, т.е. в начальном (ненагретом) состоянии удельное сопротивление на поверхности в 2.5 раза превышает его величину в глубине: $\rho_e(R_1) = 105 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, что практически совпадает с верхней границей диапазона сопротивлений высокорезистивных сталей, изображенного на рис. 2.

Немодифицированный материал, с $\rho_e^* = 42 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, имеет пороговое поле $B_{th} \approx 30 \text{ Тл}$. Увеличение удельного сопротивления всего материала, как видно, по рис. 2, снижает пороговое поле. В то же время, как показывает рис. 4а, повышение начального удельного сопротивления в относительно небольшом, с глубиной x_c не более 1 мм, поверхностном слое позволяет существенно повысить пороговое магнитное поле. Зависимость $B_{th,2}(x_c)$ демонстрирует немонотонный характер с максимумом при некоторой оптимальной “глубине” модифицированного слоя $x_{c,max}$. Координаты этого максимума ($x_{c,max}, B_{th,max}$) различны для разных профилей (4). Авторы [9] утверждают, что наиболее выгодным профилем сопротивления $\rho_e(x)$ является экспоненциальный $N_\gamma = 1$. В отличие от них, наши расчеты, учитывающие рост удельного сопротивления с температурой, показывают, что при “амплитуде модификации” $\gamma_0 = 1.5$ наиболее предпочтителен профиль со значением $N_\gamma \approx 2.7$. Для этого профиля пороговое поле увеличивается до величины $B_{th,max} \approx 38 \text{ Тл}$, т.е. примерно на 25% относительно немодифицированного материала.

Характер влияния “глубины” модифицированного слоя x_c на величину порогового поля $B_{th,2}$ абсолютно аналогичен влиянию x_c на пороговое

поле $B_{th,1}$ хрупкого материала [1]. В области значений $x_c < x_{c,max}$ для профилей с $N_\gamma > 1$ предел текучести при пороговом значении магнитного поля достигается в глубине материала, в окрестности внутреннего локального максимума температуры. С увеличением глубины модифицированного слоя “слабое” место, где наблюдается максимальный нагрев материала, возвращается на рабочую поверхность проводника, при $x = 0$. Это приводит к наличию излома на кривых $B_{th,2}(x_c)$ в точке максимума для $N_\gamma > 1$. Оптимальная глубина модифицированного слоя $x_{c,max}$ характеризуется достижением напряжения порога текучести одновременно и в точке локального максимума температуры в глубине материала, и на поверхности. Для экспоненциального профиля с $N_\gamma = 1$ возвращение “слабого” места из глубины на поверхность при увеличении параметра x_c происходит левее максимума, в области $x_c < x_{c,max}$, и соответствующая точка излома менее заметна на рис. 4а.

Увеличение “амплитуды” γ_0 модификации удельного сопротивления, как показывает рис. 4б, позволяет повысить величины пороговых полей. Здесь интересно отметить, что при высоких амплитудах модификации, начиная с $\gamma_0 \approx 2.4$, ступенчатый профиль становится самым неэффективным из представленных на рис. 4б. Увеличение амплитуды модификации γ_0 , как и в случае хрупкого материала [1], подразумевает, как правило, увеличение оптимальной “глубины” $x_{c,max}$ модифицированного слоя. Исключение составляет лишь область при $\gamma_0 < 0.3$. Здесь, вследствие повышения роли теплообмена при малой глубине

модифицированного слоя, величины $x_{c,max}$ стабилизируются на значениях от 87 (для ступенчатого профиля) до 127 мкм (для экспоненциального профиля), что практически совпадает с аналогичными значениями хрупкого материала [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы пространственные распределения магнитных полей, генерируемых индуктором из стали 30ХГСА. Определена амплитуда поля во внутренней полости индуктора, при которой механические напряжения, возникающие при остывании материала, достигают выполнения условия текучести Мизеса. Реализуемое при этом пластическое течение запускает механизм малоциклового усталости, который в ходе последующих аналогичных импульсов магнитного поля неизбежно приводит к разрушению материала, поэтому соответствующая амплитуда поля была названа пороговой. Для однородного материала предложено аналитическое выражение, позволяющее с высокой точностью оценивать максимальную температуру нагрева, соответствующую этому пороговому магнитному полю.

Показано увеличение порогового магнитного поля в электрических контурах с относительно быстрым затуханием электромагнитных колебаний, характерное время затухания в которых меньше периода колебаний. Наиболее значимыми характеристиками материала индуктора, влияющими на его стойкость в импульсных магнитных полях, являются теплофизические параметры. В целях повышения порогового поля предпочтительнее использовать проводник с высокой теплоемкостью и низким коэффициентом теплового расширения.

Обнаружено, что в сравнении с однородным материалом формирование поверхностного слоя с повышенным начальным сопротивлением $\rho_c(r)$ позволяет существенно увеличить пороговое магнитное поле. В частности, когда удельное сопротивление на поверхности в 2.5 раза превышает соответствующее значение в глубине материала, пороговое поле стального индуктора при наиболее оптимальных форме и глубине профиля $\rho_c(r)$ увеличивается примерно на 25%, с 30 до 38 Тл.

Исследование выполнено при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и ГК Росатом (проект № 20-21-00050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русских П.А., Болтачев Г.Ш., Паранин С.Н. // ЖТФ. 2023. Т. 93. № 5. С. 654.
2. Spirin A.V., Boltachev G.Sh., Krutikov V.I. et al. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2174. No. 1. Art. No. 020163.
3. Krivosheev S.I., Adamian Yu.E., Alekseev D.I. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1147. Art. No. 012033.
4. Карпова И.М., Тутков В.В. // ЖТФ. 1994. Т. 64. № 7. С. 137.
5. Карпова И.М., Тутков В.В. // ЖТФ. 1995. Т. 65. № 6. С. 54.
6. Russkikh P.A., Boltachev G.S., Paraniin S.N. et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2021. V. 49. No. 9. P. 2463.
7. Spirin A.V., Russkikh P.A., Krutikov V.I. et al. // Proc. 20th Int. Symp. on High-Current Electronics. (Tomsk, 2018). P. 148.
8. Karpova I.M., Semakhin A.N., Titkov V.V. et al. Analysis of methods of lowering heating of and thermal stresses in the coils in high magnetic fields. N.Y.: Nova Science Publ., 1990. P. 209.
9. Шнеерсон Г.А. Поля и переходные процессы в аппаратуре сверхсильных токов. М.: Энергоатомиздат, 1992. 413 с.
10. Spirin A.V., Zaytsev E.Y., Paraniin S.N. // IEEE Trans. Magn. 2022. V. 58. No. 6. Art. No. 8401107.
11. Алехина Ю.А., Перов Н.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 170; Alekhina Y.A., Perov N.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 120.
12. Орешкин В.И., Чайковский С.А., Дацко И.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 4. С. 457; Oreshkin V.I., Chaikovsky S.A., Datsko I.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 4. P. 399.
13. Knoepfel H. Pulsed high magnetic fields. Physical effects and generation methods concerning pulsed fields up to the megaoersted level. Amsterdam-London: North-Holland Publ. Company, 1970. P. 372.
14. Spirin A.V., Boltachev G.Sh., Paraniin S.N. et al. // Proc. EAPPC / BEAMS. 2018. (Changsha, 2018) P. 172.
15. Sedov L.I. Mechanics of continuous media. V. 1 and 2. Singapore: World Scientific, 1997. 1368 p.
16. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Таблицы физических величин. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1009 с.

Methods to increase the threshold pulsed magnetic field which causes destruction of a steel inductor under repeated impact

P. A. Russkikh^a, *, G. Sh. Boltachev^a, S. N. Paraniin^a

^aInstitute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia

*e-mail: russkikh_p@inbox.ru

Methods of increasing the pulsed magnetic field with an amplitude of about 40 T, which the cylindrical thick-walled inductor made of 30ХГСА steel can withstand without destruction under repeated impact, are considered. The methods include changing the material parameters, magnetic pulse characteristics, inner radius, creating a profile of resistivity decreasing from the inner surface deep into the material.

Keywords: inductor, magnetic field diffusion, pulsed magnetic field, plastic deformation, yield strength, low-cycle fatigue

УДК 538.953

КАПИЛЛЯРНАЯ ПОСТОЯННАЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРА ИЗОБУТАН–ВОДОРОД В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 298–348 К

© 2023 г. В. Н. Андбаева¹ *, М. Н. Хотиненкова¹

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

*E-mail: andbaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Представлены результаты измерения капиллярной постоянной раствора изобутан–водород в интервале температур 298.15–348.15 К от давления насыщения чистого изобутана до 4 МПа. Определено поверхностное натяжение раствора. Построены уравнения, аппроксимирующие концентрационную и барическую зависимости капиллярной постоянной и поверхностного натяжения.

DOI: 10.31857/S036767652370268X, EDN: DRNETF

ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы и высокие цены на нефть стали ключевыми факторами поиска альтернативных видов топлива для двигателей внутреннего сгорания и других технологических целей. Перспективным, но пока еще широко не распространенным видом бинарного топлива является смесь углеводород–водород, сжигание которой позволяет снизить выбросы углекислого газа и других продуктов горения в атмосферу. В результате более быстрого распространения фронта пламени даже малые добавки водорода к изобутану способны понизить затраты топлива на единицу мощности двигателя [1].

Использование бинарной системы изобутан–водород в качестве топлива требует надежных данных о ее физико-химических свойствах, в частности, поверхностном натяжении, которое во многом определяет протекание таких процессов как испарение, кипение и конденсация. Наличие данных по поверхностному натяжению позволяет определить другие термодинамические величины: адсорбцию [2], работу зародышеобразования [3].

Модели [4–6], используемые для прогнозирования поверхностного натяжения σ смеси, основываются на методе комбинирования значений поверхностного натяжения чистых компонентов. Для тестирования и проверки моделей теоретического определения поверхностного натяжения необходимы надежные экспериментальные данные по σ бинарных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения капиллярной постоянной выполнены дифференциальным вариантом метода капиллярного поднятия [7]. В эксперименте используются три капилляра различного внутреннего диаметра, что позволяет получать три независимых значения капиллярной постоянной. Описание методики проведения опытов и схема экспериментальной установки представлены в работе [8].

В эксперименте определялись высоты поднятия жидкости h_i в трех стеклянных капиллярах различного внутреннего диаметра. Далее находилась разность высот поднятия жидкости в двух капиллярах h_{ij} . По полученным величинам h_{ij} , в предположении полной смачиваемости стеклянных стенок, рассчитывалась капиллярная постоянная $a_{ij}^2 = h_{ij} / (b_i^{-1} - b_j^{-1})$, b_i – радиус кривизны менисков в i -ом капилляре, который определяется через внутренний радиус капилляра.

Давление в системе измерялось пружинным манометром с погрешностью ± 0.006 МПа. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления на 100 Ом с погрешностью 0.02 К. Термостатирование производилось прокачкой полиметилсилоксановой жидкости (ПМС-20) от термостата Julabo SL 12. Погрешность измерения высоты столба жидкости в капилляре составляет ± 0.03 мм. Химическая информация об используемых в эксперименте веществах приводится в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики химических веществ, используемых в эксперименте

Вещество	CAS номер	Химическая формула	Источник	Чистота вещества (мольная доля)
Изобутан	75-28-5	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	Linde	0.998
Водород	1333-74-0	H_2	ООО “Чистые газы плюс”	0.99999

Для стандартной неопределенности измерения капиллярной постоянной имеем [8]

$$u_c(a^2) = \delta a^2 + u(a^2). \quad (1)$$

Здесь δa^2 – неопределенность среднеарифметического значения капиллярной постоянной (в се-

рии из нескольких измерений при заданных параметрах состояния), максимальная величина которой составляет 0.003 мм^2 . Значение относительных отклонений капиллярной постоянной $u(a^2)$ определяется как

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

Здесь r – внутренний радиус капилляра.

Неопределенность определения поверхностного натяжения $u_c(\gamma)$ обусловлена неопределенностями капиллярной постоянной, литературными данными по ортобарическим плотностям и данными по ускорению свободного падения в месте проведения эксперимента.

Максимальные итоговые значения $u_c(a^2)$ и $u_c(\gamma)$: $u_c(a^2) = 0.011 \text{ мм}^2$, $u_c(\gamma) = 0.034 \text{ мН/м}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В эксперименте измерения капиллярной постоянной проводились по четырем изотермам: 298.15, 318.15, 333.15 и 348.15 К. Давление в опытах не превышало 40 атм. Результаты экспериментов представлены в табл. 2, там же приводятся данные по составу раствора (концентрация водорода в жидкой x и паровой y фазах и разность ортобарических плотностей). Концентрация водорода в изобутане определялась по равновесному значению давления, используя экспериментальные данные на линии фазового равновесия раствора изобутан–водород [9].

На рис. 1 показана зависимость капиллярной постоянной от давления для исследованных температур раствора изобутан–водород. Во всем исследованном диапазоне параметров состояния эта зависимость является линейной функцией в пределах погрешности эксперимента. Увеличение давления (что соответствует росту концентрации водорода в растворе) приводит к уменьшению капиллярной постоянной.

Капиллярная постоянная раствора изобутан–водород описывается уравнением вида [8]:

$$a^2 = a_0^2 + A_p(\pi - \pi_s), \quad (3)$$

где a_0^2 – капиллярная постоянная чистого изобутана, $A_p = \left(\frac{\partial a^2}{\partial p}\right)_T$ – функция температуры, $\pi = p/p_c$ – приведенное давление раствора, $\pi_s = p_s/p_c$ – приведенное давление изобутана на линии насыщения, $p_c = 3.629 \text{ МПа}$ – давление в критической точке изобутана [10]. Температурная зависимость капиллярной постоянной чистого изобутана в интервале температур 298.15–348.15 К аппроксимирована уравнением, вид

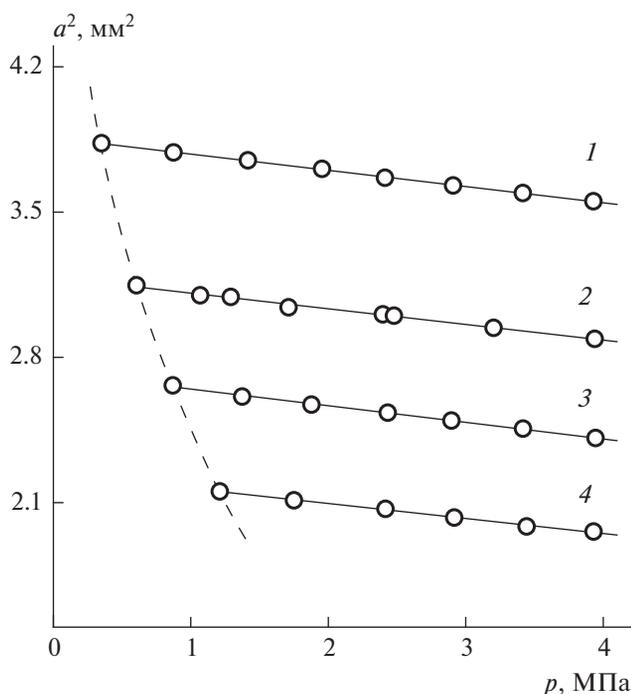


Рис. 1. Зависимость капиллярной постоянной от давления в растворе изобутан–водород по изотермам: 1 – $T = 298.15$; 2 – 318.15 ; 3 – 333.15 ; 4 – 348.15 К .

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

T , К	p , МПа	x , моль %	y , моль %	a^2 , мм ²	$\Delta\rho$, кг/м ³	σ , мН/м
298.15	0.3507	0	0	3.832	541.6	10.19
298.15	0.8746	0.407	90.47	3.787	538.7	10.01
298.15	1.415	0.826	93.33	3.749	535.8	9.86
298.15	1.955	1.245	95.03	3.708	533.0	9.70
298.15	2.412	1.600	96.09	3.665	530.8	9.55
298.15	2.908	1.985	97.00	3.628	528.6	9.41
298.15	3.416	2.379	97.78	3.592	526.3	9.28
298.15	3.929	2.777	98.45	3.552	524.2	9.14
318.15	0.6045	0	0	3.147	508.9	7.86
318.15	1.068	0.460	73.29	3.099	505.0	7.68
318.15	1.291	0.681	76.05	3.091	503.3	7.64
318.15	1.711	1.098	79.54	3.041	500.0	7.46
318.15	2.397	1.779	83.23	3.007	495.0	7.31
318.15	2.478	1.859	83.57	3.001	494.4	7.28
318.15	3.203	2.579	86.18	2.942	489.4	7.07
318.15	3.939	3.309	88.23	2.889	484.7	6.87
333.15	0.8693	0	0	2.665	480.3	6.28
333.15	1.374	0.540	59.81	2.611	475.2	6.09
333.15	1.878	1.080	65.51	2.572	470.4	5.94
333.15	2.433	1.674	69.40	2.533	465.1	5.78
333.15	2.896	2.170	71.81	2.495	460.9	5.64
333.15	3.417	2.728	74.00	2.456	456.4	5.50
333.15	3.945	3.293	75.85	2.411	452.0	5.35
348.15	1.211	0	0	2.154	446.8	4.72
348.15	1.750	0.619	46.65	2.111	440.4	4.56
348.15	2.416	1.383	53.44	2.070	432.8	4.40
348.15	2.916	1.957	56.67	2.028	427.1	4.25
348.15	3.443	2.562	59.31	1.985	421.3	4.10
348.15	3.930	3.121	61.32	1.960	416.1	4.00

которого аналогичен выражению, представленному в работах [8, 11]:

$$a_0^2 = a_*^2 \varepsilon^n (1 + \alpha \varepsilon + \beta \varepsilon^{12}). \quad (4)$$

Вид уравнения (4) обусловлен минимальным отклонением рассчитанных данных от экспериментальных и выполнением условия $\left(\frac{da^2}{dT}\right)_{T \rightarrow T_c} \rightarrow 0$.

Коэффициенты уравнения (4): $a_*^2 = 13.034$ мм², $n = 0.937$, $\varepsilon = 1 - T/T_c$, $T_c = 407.81$ К – температура в критической точке изобутана [10], $\alpha = 0.00593$, $\beta = 6209.91$. Функция A_p может быть представлена в виде:

$$A_p = \sum_{i=0}^N A_i \varepsilon^i, \quad (5)$$

Оптимальный вид температурной зависимости функции A_p в уравнении (3) получен методом регрессионного анализа. Значения коэффициентов A_i определены методом наименьших квадратов. В уравнении (5): $N = 1$, $A_0 = -0.25471$ мм², $A_1 = -0.11279$ мм².

На рис. 2 показаны относительные отклонения экспериментальных данных по капиллярной постоянной δa^2 раствора изобутан–водород от рассчитанных по уравнению (3). В интервале температур 298.15–348.15 К при давлениях до 4 МПа максимальное отклонение экспериментальных данных по капиллярной постоянной от значений, рассчитанных по уравнению (3) $\delta a^2 = \left(\frac{a^2 - a_{cq}^2}{a_{cq}^2}\right) \cdot 100\%$ составляет 0.99% (изотерма $T = 318.15$ К).

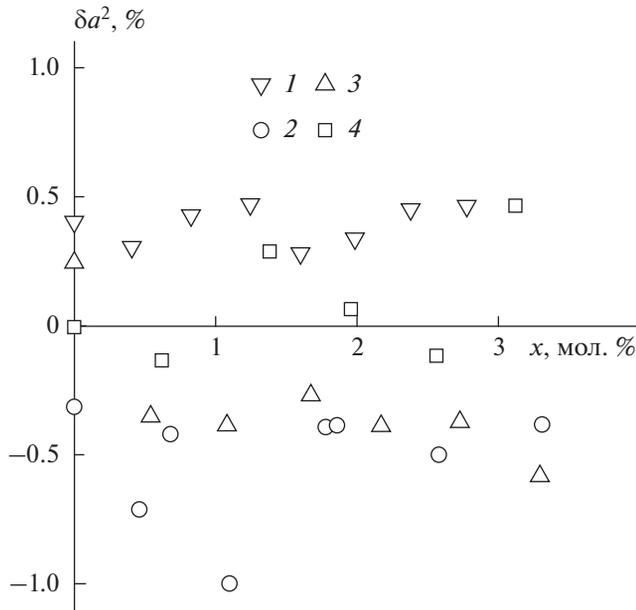


Рис. 2. Относительные отклонения экспериментальных данных по капиллярной постоянной от рассчитанных по ур. (3). Обозначения см. рис. 1.

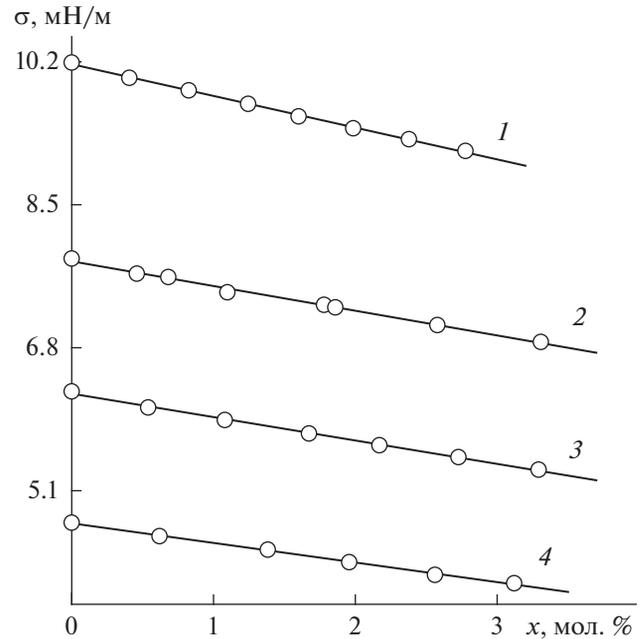


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водорода в жидкой фазе раствора. Обозначения см. рис. 1.

Используя данные по составу жидкой и паровой фаз растворов, определялись ортобарические плотности и рассчитывалось поверхностное натяжение: $\sigma = 0.5ga^2\Delta\rho$. Здесь $g = 9.8162$ Н/кг – ускорение свободного падения в месте проведения эксперимента, $\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$ – разность ортобарических плотностей жидкой и газовой фаз. Плотность газовой ρ_V фазы определялась по уравнению состояния с использованием вторых вириальных коэффициентов B :

$$p = \frac{\rho_V}{M_V} RT \left(1 + \frac{B}{M_V} \rho_V \right). \quad (6)$$

Здесь $R = 8.314$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная, M_V – молярная масса газовой фазы, $B = B^*/M_V$, где B^* – второй вириальный коэффициент.

В связи с малой растворимостью водорода в изобутане ($x < 3.5$ моль %) в качестве молярного объема жидкой фазы v принимался объем чистого растворителя при заданном давлении и температуре. Плотность жидкой фазы определялась через молярный объем и молярную массу раствора M_L : $\rho_L = M_L/v$, где $M_L = M_{H_2}x + M_{i-C_4H_{10}}(1-x)$ ($[x] =$ мол. дол.). Результаты расчета представлены в табл. 2.

На рис. 3 показана зависимость поверхностного натяжения раствора изобутан–водород от концентрации водорода в жидкой фазе x по изотермам. Изотермы поверхностного натяжения в

исследованном интервале параметров состояния описываются линейной функцией как давления, так и концентрации водорода в жидкой фазе. Тогда поверхностное натяжение раствора можно представить в виде:

$$\sigma = \sigma_0 + C_p(p - p_s) \quad (7)$$

и

$$\sigma = \sigma_0 + C_x x, \quad (8)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого изобутана, C_p и C_x – функции температуры. Для величины σ_0 получено выражение

$$\sigma_0 = \sigma_* \epsilon^{\mu} (1 + \gamma_1 \epsilon + \gamma_2 \epsilon^5) \quad (9)$$

с коэффициентами: $\sigma_* = 57.65$ мН/м, $\mu = 1.290$, $\gamma_1 = -0.16908$, $\gamma_2 = 5.00549$. Максимальное отклонение экспериментальных данных по поверхностному натяжению для чистого изобутана от уравнения (9) не превышает 0.36%, от уравнения работы [12] – 1.85% (для изотермы $T = 298.15$ К), от уравнения, представленного в [2] – 0.88%.

Функции C_p и C_x найдены в виде:

$$C_p = P_1 + P_2 \epsilon \quad (10)$$

и

$$C_x = C_1 + C_2 \epsilon. \quad (11)$$

Коэффициенты полиномов, аналогично коэффициентам A_i , находились методом регрессионного

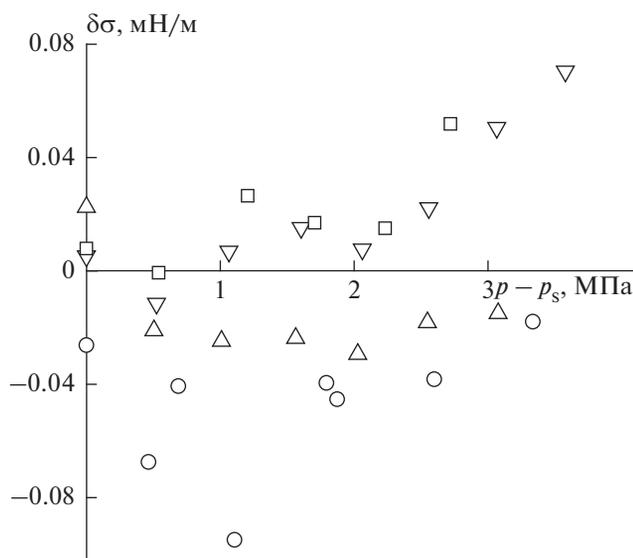


Рис. 4. Относительные отклонения экспериментальных данных по поверхностному натяжению от рассчитанных по ур. (6). Обозначения см. рис. 1 и рис. 2.

анализа: $P_1 = -0.24435$ мН/м, $P_2 = -0.25034$ нМ/м, $C_1 = -0.05413$ мН/м, $C_2 = -1.22219$ мН/м. Максимальное отклонение экспериментальных данных от уравнения (7) составляет 1.31%, от уравнения (8) – 0.76%. На рис. 4 показаны отклонения измеренных значений поверхностного натяжения σ от результатов, рассчитанных по уравнению (7) σ_{eq} : $\delta\sigma = \sigma - \sigma_{\text{eq}}$ для исследованных температур.

Рост давления повышает плотность газовой фазы и содержание летучего компонента в межфазном слое раствора. При выполнении закона Генри уравнение адсорбции Гиббса позволяет рассчитать относительную адсорбцию низкокипящего компонента по известной концентрационной зависимости поверхностного натяжения раствора:

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{-x\gamma_2}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\gamma_2} \right)_T, \quad (12)$$

где γ_2 – активность адсорбированного компонента в растворе (в данном случае водорода).

В приближении идеального раствора уравнение (12) примет вид:

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{-x(1-x)}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x} \right)_T = \frac{(x^2 - x)C_x}{RT}. \quad (13)$$

Здесь функция C_x рассчитывается по уравнению (11).

Изотермы относительной адсорбции водорода в межфазном слое, при $x < 3.5$ моль %, близки к прямым линиям. Расчеты по уравнению (13) показывают, что несмотря на слабую растворимость

водорода в жидком изобутане, содержание его в поверхностном слое оказывается значительным и резко возрастает при приближении к тройной точке растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В интервале температур 298.15–348.15 К по изотермам при давлениях, не превышающих 4 МПа, впервые получены данные по капиллярной постоянной и поверхностному натяжению раствора изобутан–водород. При определении поверхностного натяжения использовались экспериментальные данные по капиллярной постоянной и рассчитанные ортобарические плотности жидкой и газовой фаз. Состав раствора определялся по литературным данным о фазовом равновесии и уравнению состояния чистого изобутана.

Увеличение концентрации водорода в растворе приводит к уменьшению капиллярной постоянной и поверхностного натяжения. Аналогичные зависимости были получены для других растворов углеводород–водород: метан–водород [13], этан–водород [14], пропан–водород [15] и *n*-бутан–водород [8].

Растворимость водорода в жидком изобутане в исследованном диапазоне параметров состояния не превышает 3.5 моль %. Столь малые добавки водорода в изобутане приводят к существенному изменению поверхностного натяжения и капиллярной постоянной раствора, в отличие от добавок гелия к углеводородам [11]: так добавление 1 моль % водорода в изобутан понижает капиллярную постоянную при $T = 298.15$ К на 2.8% и снижает поверхностное натяжение при $T = 348.15$ К на 5.5%.

В исследованном диапазоне параметров состояния экспериментальные данные по капиллярной постоянной и поверхностному натяжению аппроксимированы уравнениями (3), (7), (8). Показано, что отклонение полученных данных по поверхностному натяжению для чистого изобутана в пределах 1.85% согласуются с результатами работ [2, 12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karim G.A., Wierzbka I., Al-Alousi Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 21. P. 625.
2. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1994. 374 с.
3. Сыроватко Ю.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 205; Syrovatko Yu.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 150.
4. Weinaug C.F., Katz D.L. // Ind. Eng. Chem. 1943. V. 35. P. 239.
5. Moldover M.R., Rainwater J.C. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 7772.

6. Zuo Y.-X., Stenby E.H. // J. Coll. Int. Science. 1996. V. 182. P. 126.
7. Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Wiley-Interscience, 1997. 804 p.
8. Andbaeva V.N., Baidakov V.G. // Fluid Phase Equilib. 2023. V. 565. Art. No. 113644.
9. Dean M.R., Tooke J.W. // Ind. Eng. Chem. 1946. V. 38. P. 389.
10. Bückner D., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35. P. 929.
11. 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.
12. Mulero A., Cachadiña I., Parra M.I. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2012. V. 41. Art. No. 043105.
13. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Grishina K.A. // Fuel. 2017. V. 200. P. 107.
14. Baidakov V.G., Grishina K.A., Khotienkova M.N. // Fuel. 2017. V. 207. P. 561.
15. Andbaeva V.N., Baidakov V.G. // Fuel. 2021. V. 287. Art. No. 119546.

Capillary constant and surface tension of isobutane–hydrogen solution in temperature range of 298–348 K

V. N. Andbaeva^{a, *}, M. N. Khotienkova^a

^aInstitute of Thermal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia
*e-mail: andbaeva@mail.ru

We presented the results of measuring of the capillary constant of isobutane–hydrogen solution in the temperature range of 298.15–348.15 K at pressures from the saturation pressure of pure isobutane up to 4 MPa. The surface tension of the solution was determined. The equations approximating the concentration and pressure dependences of the capillary constant and surface tension are constructed.

Keywords: capillary constant, surface tension, isobutane, hydrogen, solubility, gas-saturated solution

УДК 53.082.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМООПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2023 г. А. Н. Котов¹, *, А. А. Старостин¹, В. В. Шангин¹, С. Б. Бобин², А. Т. Лончаков²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт теплофизики 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

*E-mail: artem625@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Представлены результаты исследования влияния температуры и магнитного поля на релаксацию термооптического сигнала в образцах полупроводников с различным электронным спектром: *n*-Ge, *n*-InSb, ZnSe:Ni. Результаты получены с использованием двухлучевого оптоволоконного метода “накачка–зондирование” с интерферометром Фабри–Перо в диапазоне температур от 4.2 до 300 К с приложением магнитного поля до 8 Тл.

DOI: 10.31857/S0367676523702691, EDN: FXXHRC

ВВЕДЕНИЕ

Исследования термооптических и магнитооптических свойств материалов имеют фундаментальное и практическое значение [1–5]. Например, методы модуляционной спектроскопии поглощения и отражения полупроводниковых материалов позволили неразрушающим способом провести обширные исследования их зонной структуры, дефектности, оценить концентрацию носителей заряда и времена релаксации [1–3]. В общем случае, коэффициент отражения полупроводников зависит от таких модулирующих параметров, как: давление, температура, магнитное и электрическое поле [3–5]. Наблюдаемое изменение коэффициента отражения в полупроводниках можно связать с изменением комплексного показателя преломления за счет вклада свободных носителей в диэлектрическую восприимчивость [3]. В зависимости от модулирующего параметра соответственно различают, в частности, явления термоотражения и магнитоотражения. Например, тонкий поверхностный слой полупроводника может быть нагрет мощным лазерным импульсом с целью изучения процессов релаксации за счет анализа изменений отраженного света зондирующего луча (метод “накачка–зондирование” [6, 7]). В настоящей статье представлено развитие методики термоотражения [6] для применения в установке с источником сильного магнитного поля. При совместном воздействии на

образец лазерного импульса и магнитного поля предлагается по аналогии использовать термин “магнитотермоотражение”.

Новизна данной работы состоит в демонстрации возможностей оптоволоконной техники для изучения оптических свойств и измерения магнитотермоотражения в стандартной установке со сверхпроводящим соленоидом, предназначенной для измерения электрических явлений в сильных магнитных полях. Выбор образцов полупроводников ZnSe:Ni, *n*-Ge, *n*-InSb, был обусловлен существенно различающейся шириной запрещенной зоны (2.6–2.7 [8]; 0.67 [1–3]; 0.18 [1–3] эВ соответственно, при комнатной температуре). Кроме того, выбор *n*-Ge был связан с используемой в работе длиной волны зондирующего излучения (1530 нм), которая соответствует участку спектра не прямых переходов на границе собственного поглощения германия. Известно сложное поведение коэффициента отражения германия в области низких температур и сильных магнитных полей на участке, соответствующего непрямым межзонным переходам [9–12]. Межзонные оптические явления в полупроводниках в сильном магнитном поле в настоящее время принято определять свойствами квазичастицы, названной “диамагнитным экситоном” [10–12]. Экситонное поглощение “возгорает” в магнитном поле даже в тех случаях, когда без магнитного поля оно существенно подавлено [11]. В этих условиях термооптическое воздей-

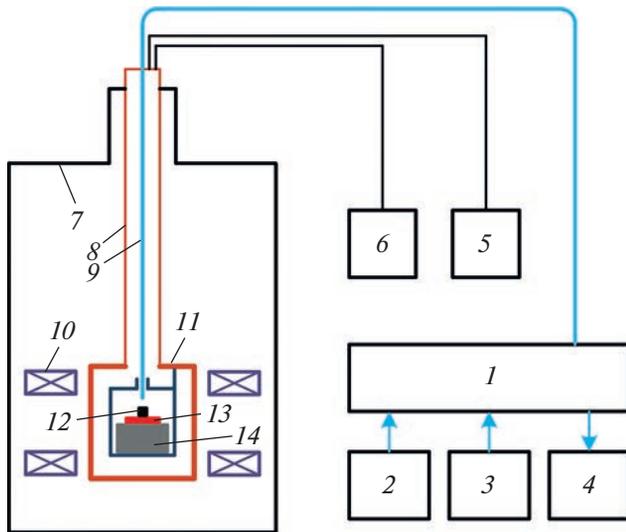


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – оптоволоконный сумматор-делитель, 2 – источник излучения импульсной накачки, 3 – источник непрерывного зондирования, 4 – фотоприемник, 5 – вакуумный насос, 6 – источник высокого напряжения пьезоэлемента, 7 – корпус гелиевого криостата “Оксфорд”, 8 – вакуумная трубка, 9 – волоконный одномодовый световод, 10 – сверхпроводящий соленоид, 11 – корпус измерительной ячейки, 12 – образец, 13 – электрический подогреватель, 14 – пьезоэлемент подстройки интерферометра.

стве лазерным импульсом накачки может оказать кратковременное влияние на экситонную подсистему и изменить спектр отражения, как следствие температурного смещения края зоны изменения фонованого спектра. Измерение скорости восстановления интенсивности отраженного зондирующего луча может дать информацию о динамике соответствующих процессах релаксации и механизмах возбуждения электронной подсистемы в полупроводниках.

Соответственно, цель работы заключается в изучении особенностей процессов возбуждения и релаксации носителей заряда в полупроводниковых материалах, подвергнутых воздействию коротких импульсов света в присутствии магнитного поля.

МЕТОД

В оптоволоконной схеме “накачка–зондирование” (рис. 1) используются два лазерных полупроводниковых источника – для генерации короткого мощного импульса накачки и непрерывного мало-мощного зондирующего излучения. Излучения импульсной накачки (2) на длине волны 1470 нм и непрерывного зондирования (3) 1530 нм объединяются на оптоволоконном спектральном сумматоре (1) для передачи по одному общему одномодовому световоду (9) в измерительную ячейку (11)

установки-источника сильного магнитного поля. Излучение импульсной накачки мощностью около 0.1 Вт вызывает локальный нагрев образца (12) на площадке диаметром 20–30 мкм. Длительность импульса лазера накачки составляет от 1 до 10 микросекунд (энергия до 1 мкДж). В результате нагрева изменяется комплексный показатель преломления образца [1–3] и, соответственно, его коэффициент отражения. Поскольку на ту же площадку падает постоянное зондирующее мало-мощное излучение (1 мВт) с длиной волны 1530 нм, то его интенсивность в отраженном свете также будет зависеть от температуры и температурно-зависимых параметров образца. Относительный термооптический коэффициент обычно не превышает 10^{-4} – 10^{-5} град $^{-1}$, поэтому целесообразно использовать методики с оптическим усилением сигнала в схеме с интерферометром. В нашем случае поверхности образца и торца световода разделены небольшим зазором и образуют низкодобротный интерферометр Фабри–Перо [6]. Выделение отраженного излучения на длине волны 1530 нм осуществляется на спектральном делителе (1). Результирующий сигнал термоотражения, синхронный с импульсом накачки, формируется на выходе фотоприемника (4).

По термоотражению можно определить скорость релаксации теплового возмущения на поверхности образца, вызванного импульсным нагревом. Интенсивность термоотражения на выходе интерферометра изменяется синхронно с импульсом накачки в виде изменения от времени амплитуды зондирующего излучения $\Delta I(t)$ в эквивалентной двухлучевой схеме [13–16]:

$$\Delta I(T, t) = I_1 + I_2 + 2(I_1 I_2)^{1/2} \cos(\Delta(T, t)), \quad (1)$$

где I_1 – интенсивность зондирующего луча, отраженного от торца световода, I_2 – интенсивность зондирующего луча, отраженного от поверхности образца, $\phi(T, t)$ – сдвиг фазы между отраженными лучами I_1 и I_2 . В опытах [6] наблюдается инверсия сигнала термоотражения при изменении зазора интерферометра, что говорит о преимущественном влиянии фазы $\Delta\phi(T, t)$. Следовательно, изменение выходного сигнала $\Delta I(t)$ от нагрева может происходить с изменением фазы $\Delta\phi(T, t)$ за счет температурного расширения образца или сдвига фазы при отражении зондирующего луча. Оценка влияния температурного расширения при нагреве на ~5 К и глубине прогрева ~10 мкм [5] дает смещение менее 1 нм, что недостаточно для величины наблюдаемых сигналов. Создание неравновесной плотности поверхностных свободных зарядов в процессе импульсного нагрева или фотовозбуждения может привести к изменению показателя преломления n и экстинкции k излучения на поверхности исследуемого образца. Поскольку для

нормально отраженного излучения от сильно поглощающей среды [13]:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2k}{(1 - n^2 - k^2)}, \quad (2)$$

то наблюдаемый сигнал на выходе интерферометра можно связать со сдвигом фазы зондирующего излучения при отражении от поверхности образца полупроводника с наведенным неравновесным зарядом [1–3, 9].

Известная проблема стабилизации среднего значения сигнала интерферометра в рабочей точке на середине линейного участка измерительной характеристики решается путем установки в измерительной ячейке цилиндрического пьезоэлемента (14) для подстройки рабочего зазора интерферометра при регулировке управляющего напряжения U [6]. Амплитуда регистрируемых на фотоприемнике в наших опытах изменений напряжения сигнала термоотражения, пропорциональных $\Delta I(t)$, не превышала 0.1 В при размере линейного участка около 3 В.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Обработка методики исследования на образцах полупроводниковых материалов проводилась в гелиевом криостате фирмы “Oxford Instruments”. На рис. 1 представлена блок-схема сборки вакуумной трубки (8) с измерительной ячейкой (11) в гелиевом криостате (7). В криостате размещается сверхпроводящий соленоид (10), позволяющий получать номинальное поле 12 Тл в центральном канале диаметром 40 мм. Трубка с измерительной ячейкой устанавливается в канале на участке с максимальной индукцией магнитного поля. Вакуумная трубка выполнена из нержавеющей стали. Ячейка внутри трубки закреплена на медном стержне, выполняющем функцию холодильника при погружении измерительной ячейки в гелиевый криостат. Элементы внешнего корпуса арматуры и разъемы имеют герметичную конструкцию для проведения экспериментов с откачкой воздуха с помощью вакуумного насоса (5). Для смены образца нижняя часть вакуумной трубки выполнена разъемной с отпайкой оловянно-свинцовым припоем. Вакуумный узел для оптического перехода выполнен в виде фланцевого разъема с герметичным уплотнителем. Для вывода электрических проводов установлен герметичный электрический разъем.

Для более эффективного охлаждения образца использовался теплообменный газ – газообразный гелий. С этой целью был изготовлен специальный узел подачи газообразного гелия. После достижения температуры жидкого гелия ячейка откачивалась повторно. Подготовка к измерениям включала монтаж образцов в ячейке, герметизацию, откачку воздуха, помещение вакуумной

трубки с ячейкой в центр сверхпроводящего соленоида, подключение измерительных приборов, напуск и откачку гелия в ячейке. Изменение температуры охлажденного образца производилось специально разработанным локальным управляемым миниатюрным нагревателем (13) под образцом. Температура образца непрерывно контролировалась датчиком, расположенным вблизи образца. На каждой выбранной температурной точке с помощью пьезоэлемента подстраивалась рабочая точка интерферометра так, чтобы величина напряжения на выходе фотоприемника была около 2 В. Регистрация сигнала с выхода фотоприемника осуществлялась цифровым осциллографом с синхронизацией от импульса накачки. Из-за низкого значения амплитуды сигнала измерения проводились в режиме накопления с пределом 256 циклов.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Все образцы были монокристаллическими и были выращены из расплава стандартным методом Бриджмена. Чтобы обеспечить n -тип проводимости, в качестве примеси в Ge использовалась сурьма, антимонид индия был легирован теллуром. Подготовка образцов ZnSe:Ni, n -InSb и n -Ge для измерения термоотражения включала механическую обработку и аттестацию. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда с характерными размерами $1 \times 2 \times 8$ мм³. Для проведения экспериментов грани образцов последовательно подвергались шлифовке на шлифовальной бумаге с различной зернистостью от 1500 до 5000 grit и затем полировке на сукне с использованием алмазной пасты с размером частиц 1 мкм. Для аттестации образец n -Ge дополнительно подвергся финальной химической полировке в 10% растворе перекиси водорода с добавлением КОН. После промывки в дистиллированной воде и просушки на образце сначала вжигались контактные площадки методом градиентной жидкофазной эпитаксии [17], а затем припаивались электрические контакты. Припоем служило олово с примесью сурьмы 1–5%. Токовые контакты целиком покрывали торцы образца, а зондовые имели диаметр 0.1–0.15 мм. Далее образец на кварцевой подложке помещался в печь и прогревался в течение 5–10 мин при 400°C в атмосфере гелия для формирования контактов, затем медленно в течение 1.5–2 ч охлаждался до комнатной температуры. Полученные таким способом контакты были омическими и обладали достаточной механической прочностью. Затем к токовым и потенциальным контактам припаивались залуженные оловом медные провода диаметром 0.06 мм. Образец n -InSb после полировки травился с использованием полирующего травителя CP-4(M) в течение 5 мин. Припоем для n -InSb служил индий.

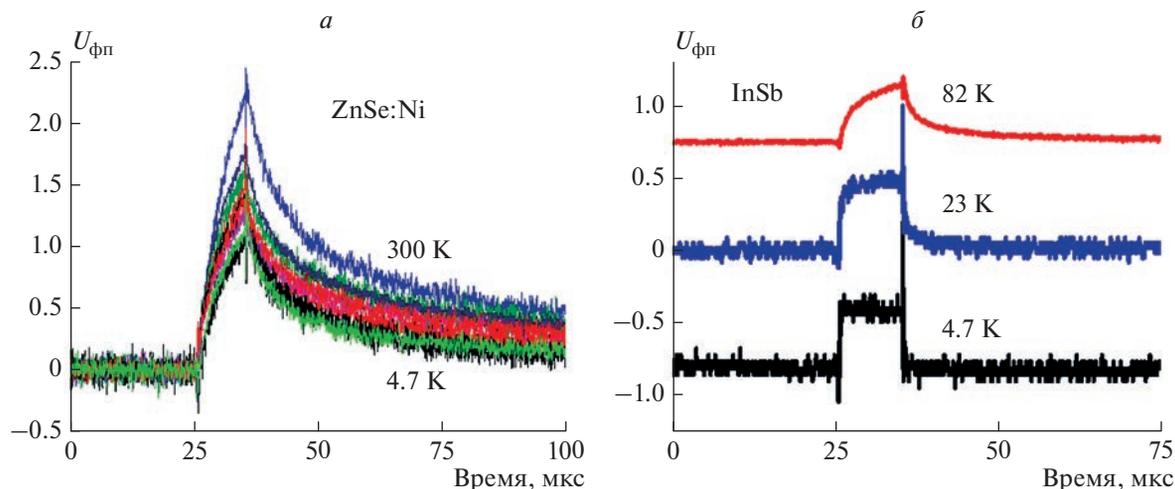


Рис. 2. Осциллограммы термооптических сигналов для образцов ZnSe:Ni (а) при температурах от 4.7 до 300 К (нижняя кривая соответствует температуре 4.7 К; верхняя кривая — 300 К) и *n*-InSb (б) при температурах 4.7; 23; 82 К. Для *n*-InSb наблюдается трансформация формы сигнала с понижением температуры.

Для аттестации образцов *n*-InSb, *n*-Ge измерялись эффект Холла и электросопротивление. Измерения проводились стандартным 4-х зондовым методом при комнатной температуре или температуре жидкого азота с разверткой по магнитному полю от -12 до $+12$ Тл. Из полученных данных для *n*-Ge были оценены концентрация электронов $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и удельное сопротивление $2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при комнатной температуре. Для *n*-InSb концентрация электронов составила $2.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при температуре жидкого азота, а их подвижность была $5.3 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$. Результаты аттестации как по *n*-Ge, так и по *n*-InSb находятся в хорошем согласии с литературными данными, что свидетельствует о достаточно высоком качестве образцов. Образец ZnSe:Ni был выращен методом Бриджмена в атмосфере инертного газа. Концентрация примеси Ni в ZnSe определялась методом рентгеновского микроанализа и составила $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование динамики затухания сигнала отраженного света было проведено по разработанной авторами методике на предварительно аттестованных образцах полупроводников. Эксперименты при низкой температуре были разделены на два поддиапазона температур: в азотном криостате от 78 до 200 К и в гелиевом криостате от 4.2 до 200 К. Ограничение максимального значения температуры было обусловлено снижением чувствительности датчика (германиевый терморезистор) с повышением температуры. Первоначально оценивались амплитуда и затухание отраженного зондирующего луча в серии импульсов с накоплением результата на запоминающем осциллографе для улучшения отношения сигнал/шум. Затем ва-

куумная трубка помещалась в азотный криостат. Для более быстрого охлаждения производился напуск газообразного гелия с последующей откачкой. Измерения проводились после охлаждения всех элементов измерительной ячейки в течение 0.5–1 ч. Установка необходимой температуры производилась путем регулировки тока локального нагревателя с контролем по датчику температуры образца (германиевый терморезистор). После установки температуры производили регулировку рабочей точки интерферометра изменением напряжения смещения пьезоэлемента. Положение рабочей точки контролировалось по среднему напряжению выхода фотоприемника и устанавливалось на линейном участке от 1.5 до 2.5 В. После достижения минимального дрейфа рабочей точки (менее 0.1 В/мин) производилось программное считывание данных с осциллографа. Эксперименты с гелиевым криостатом проводились аналогично. Длительность импульса накачки составляла 3–10 мкс. Более короткие импульсы не давали достаточной амплитуды сигнала для выделения на фоне шума. Для уменьшения погрешности измерений и повышения чувствительности для каждого образца было получено порядка 300 сканов (записей) процессов затухания отраженного сигнала в интервале температур 4.2–300 К в нулевом магнитном поле. Результаты показали хорошую повторяемость при условии однотипной первоначальной установки зазора световод-образец и соответствующей выдержке времени для установки температуры образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные экспериментальные данные для образцов ZnSe:Ni и *n*-InSb показаны на рис. 2 без магнитного поля, а при действии магнитного по-

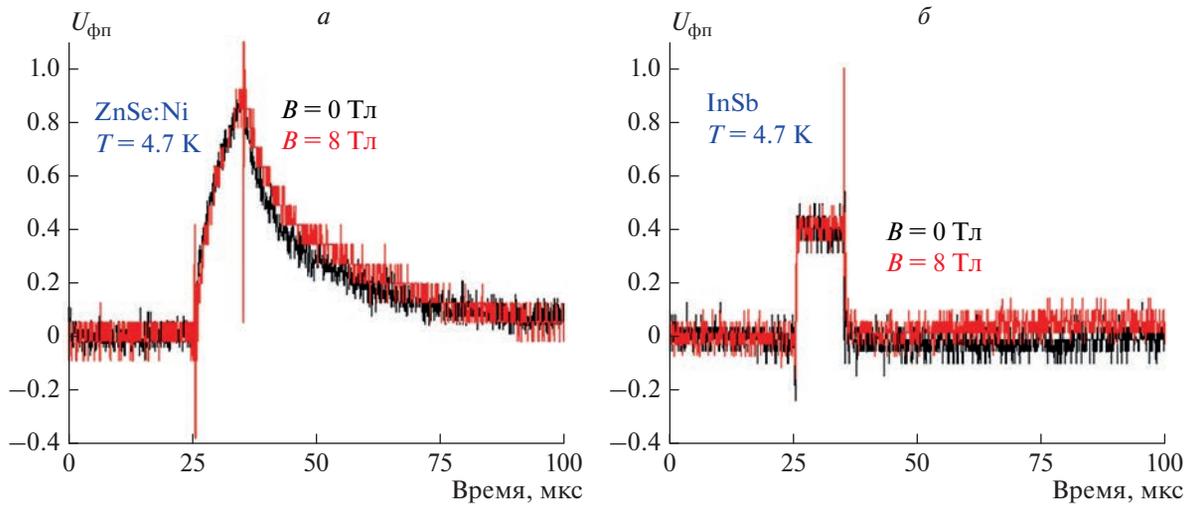


Рис. 3. Влияние магнитного поля на термооптические сигналы для образцов ZnSe:Ni, *n*-InSb. Длительность импульса накачки 10 мкс, температура 4.7 К, индукция магнитного поля 0 и 8 Тл.

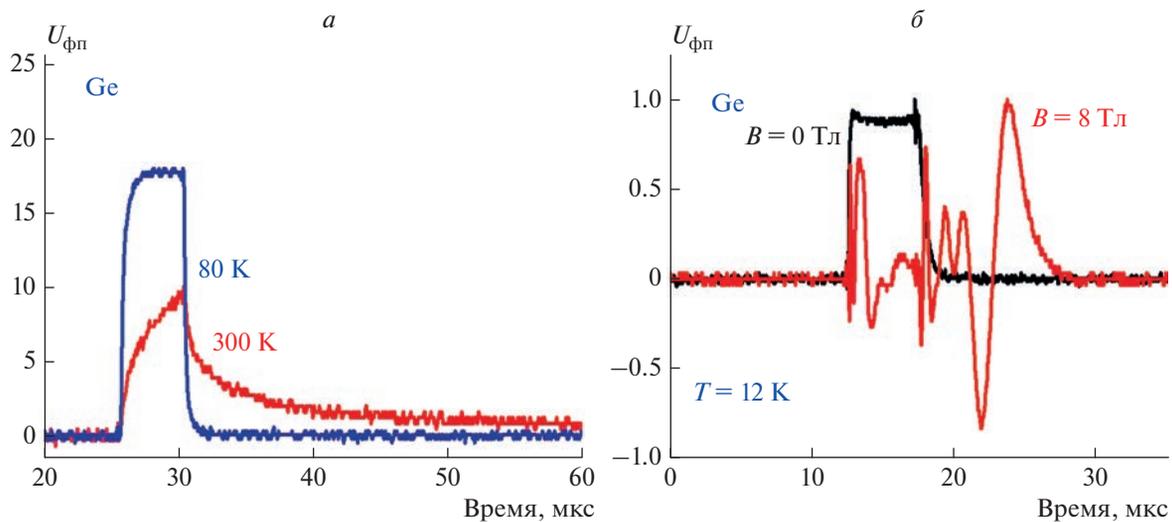


Рис. 4. Осциллограммы сигнала термоотражения от поверхности образца *n*-Ge при температурах 300 и 80 К (а). Трансформация термооптического сигнала в сигнал магнитотермоотражения на образце *n*-Ge (б). Длительность импульса накачки 5 мкс, температура 12 К, магнитное поле с индукцией 0 и 8 Тл, длительность процесса релаксации в поле 10–15 мкс.

ля с индукцией $B = 8$ Тл — на рис. 3. Влияния магнитного поля на рис. 3 не наблюдалось в пределах погрешности эксперимента. Кривые имеют подобный вид для относительно высоких значений температуры (150–300 К). Участок нагрева имеет вид нарастающей монотонной аperiодической зависимости, характерный для экспериментов с импульсным лазерным нагревом материалов без фазовых и структурных превращений [18]. Участок охлаждения — соответственно, спадающей монотонной аperiодической зависимости. Различия в теплофизических свойствах образцов проявляется как в амплитуде, так и в скорости

протекания регистрируемых зависимостей термоотражения. Однако в измеренном интервале температур 4.7–300 К подобная закономерность сохранялась только у образца ZnSe:Ni (рис. 2а). Для образцов *n*-InSb с уменьшением температуры ниже 50 К (рис. 2б) и *n*-Ge ниже 100 К (рис. 4а) наблюдалась постепенная трансформация сигнала к прямоугольному виду, повторяющему импульс накачки. При трансформации наблюдается суммарный сигнал с прямоугольной и аperiодической составляющими. Такое поведение может быть качественно истолковано как наложение тепловых и фотоэлектронных явлений [18, 19].

Как известно, длинноволновый край полосы оптического поглощения Ge и InSb сдвигается с понижением температуры в сторону более коротких длин волн. Соответственно, для используемой длины волны зондирующего излучения 1530 нм поглощение падает с понижением температуры, а глубина проникновения в образец растет. Кроме того, с понижением температуры растут теплопроводность и температуропроводность образцов. Таким образом, нагрев вещества проникающим излучением уменьшается, и становятся более заметными фотоэлектронные явления. В отличие от образцов ZnSe:Ni, *n*-InSb на рис. 3 при исследовании образца *n*-Ge (рис. 4) было отмечено значительное искажение сигнала термоотражения в магнитном поле при температурах ниже 40 К (рис. 4б). Сигнал, близкий к прямоугольному в нулевом магнитном поле, в поле более 2 Тл, приобретал вид осциллирующих затухающих колебаний на фронтах импульса накачки. Отметим значительную длительность (10–15 мкс) наблюдаемого переходного колебательного процесса магнитотермоотражения для образца *n*-Ge. Оценка сверху времени тепловой релаксации системы в условиях нагрева участка образца радиусом около 10^{-5} м и температуропроводности германия при 10–30 К более $10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [20] дает на порядок меньшие значения, чем наблюдаемое время релаксации сигнала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение полученных временных зависимостей сигналов термоотражения и магнитотермоотражения для образцов ZnSe:Ni, *n*-InSb и *n*-Ge в исследованном температурном диапазоне показывает различие процессов возбуждения и релаксации носителей заряда в полупроводниковых материалах под действием импульса инфракрасного излучения на участках спектра вдали и вблизи края их собственного поглощения. Магнитное поле практически не влияет на процессы релаксации отраженного света в образцах ZnSe:Ni и *n*-InSb вдали от края собственного поглощения. В то же время для образца *n*-Ge вблизи края собственного поглощения ниже 40 К наблюдалась радикальная трансформация сигнала под действием магнитного поля выше 2 Тл. Время затухания осцилляций магнитотермоотражения после воздействия импульса накачки оказалось на порядок больше, чем верхняя оценка времени тепловой релаксации в германии. Наблюдаемое явление, вероятно, отражает процессы перестройки электронной подсистемы *n*-Ge – сдвиг края поглощения. Также, возможно проявление перестройки в экситонной подсистеме или особенностей релаксации наведенного неравновесного заряда в непрямозонных полупроводниках [2], к которым относится германий. Точная информация

может быть получена при исследованиях образцов *n*-Ge с концентрацией электронов как выше, так и ниже перколяционного перехода металл-диэлектрик.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: исследования временных, температурных и магнитных зависимостей термооптических сигналов для полупроводниковых материалов ZnSe:Ni, *n*-InSb и *n*-Ge с разной шириной запрещенной зоны показали различные результаты вследствие наложения тепловых и фотоэлектронных явлений с различным временем релаксации. Разработанная оптическая методика накачки-зондирования и анализа термоотражения полупроводниковых материалов в магнитных полях может быть применена широким кругом исследователей на стандартных измерительных установках и дать дополнительную информацию об электронных процессах возбуждения и релаксации в полупроводниках.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00789, <https://rscf.ru/project/22-29-00789/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферов Ж.И., Вавилов В.С. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456 с.
2. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 560 с.
3. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников М.: Наука, 1977. 366 с.
4. Сухоруков Ю.П., Телегин А.В., Бессонов В.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 10. С. 1482; Sukhorukov Yu.P., Telegin A.V., Bessonov V.L. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 10. P. 1275.
5. Ганьшина Е.А., Припеченков И.М., Перова Н.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 328; Ganshina A.A., Pripechenkov I.M., Perova N.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 282.
6. Starostin A.A., Shangin V.V., Lonchakov A.T. et al. // Annalen der Physik. 2020. V. 532. No. 8. Art. No. 1900586.
7. Romanova E., Kuzutkina Y., Shiryayev V. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 13.
8. Ваксман Ю.Ф., Ницук Ю.А., Яцун В.В. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. № 2. С. 149; Vaksman Y.F., Nisuk Y.A., Yatsun V.V. et al. // Semiconductors. 2010. V. 44. No. 2. P. 141.
9. Прохоров А.М. Исследования неравновесных носителей в германии при низких температурах. М.: Наука, 1985. 166 с.
10. Сейсян Р.П. Спектроскопия диамагнитных экситонов. М.: Наука, 1984. 284 с.
11. Сейсян Р.П. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 5. С. 833; Seisyan R.P. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. No. 5. С. 859.
12. Сейсян Р.П., Савченко Г.М., Аверкиев Н.С. // ФТП. 2012. Т. 46. № 7. С. 896; Seisyan R.P., Savchenko G.M., Averkiev N.S. // Semiconductors. 2012. V. 46. No. 7. P. 873.

13. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Физматлит, 2010. 848 с.
14. Удд Э. Волоконно-оптические датчики. М.: Техносфера, 2008. 520 с.
15. Бутусов М.М., Галкин С.Л., Оробинский С.П., Пал Б.П. Волоконная оптика и приборостроение. Л.: Машиностроение, 1987. 328 с.
16. Окуси Т., Окамото К., Оцу М. и др. Волоконно-оптические датчики. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 256 с.
17. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Благин А.В. Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных полупроводниковых материалов. Ростов-на-Дону: Изд.: СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
18. Скворцов Л.А. Основы фототермической радиометрии и лазерной термографии. М.: Техносфера, 2017. 218 с.
19. Тауц Я. Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 253 с.
20. Новицкий Л.А., Кожевников И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.

Investigation of semiconductor materials by the thermo-optical method in a magnetic field

A. N. Kotov^{a, *}, A. A. Starostin^a, V. V. Shangin^a, S. B. Bobin^b, A. T. Lonchakov^b

^a*Institute of Thermal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia*

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

**e-mail: artem625@mail.ru*

The results of studying the effect of temperature and magnetic field on the relaxation of the thermo-optical signal in semiconductor samples with different electronic spectra n -Ge, n -InSb, ZnSe:Ni are presented. The results were obtained using a two-beam fiber-optic “pump–probe” method with a Fabry–Perot interferometer in the temperature range from 4.2 to 300 K with the application of a magnetic field up to 8 T. The significant change of behavior of reflected probing beam with wavelength of 1530 nm was found after the action of a pump pulse for the sample of n -Ge at temperatures below 30 K and a field induction of more than 2 T. This phenomenon is caused by transformation of electronic structure.

Keywords: thermo-optical phenomena, optical pumping–probing, fiber-optic Fabry–Perot interferometer, thermal reflection, magnetic field, electronic structure, relaxation processes in semiconductors

УДК 536.423

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КРИЗИС ПРИ СПОНТАННОМ ВСКИПАНИИ ПЕРЕГРЕТОГО *n*-ПЕНТАНА В ВЕРТИКАЛЬНОЙ СТЕКЛЯННОЙ ТРУБКЕ

© 2023 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 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Исследована кинетика вскипания перегретого *n*-пентана в стеклянной трубке при помощи скоростной видеосъемки и быстродействующего датчика давления. Верх трубки запаян. Показано, что с приближением к пороговой температуре вскипание перегретой жидкости сопровождается значительными скачками и колебаниями давления, а формирование паровой пленки может начинаться с самоорганизации в пристеночном слое жидкости.

DOI: 10.31857/S0367676523702708, EDN: ECMCRB

ВВЕДЕНИЕ

Вскипание и последующее кипение перегретой жидкости относятся к фазовым переходам первого рода. При глубоких заходах в область метастабильных состояний этот процесс протекает в условиях интенсивного тепловыделения, сопровождается гидродинамическими ударами, паровым взрывом [1–5]. В аварийной ситуации эти явления приводят к негативным и даже катастрофическим последствиям, но в контролируемом процессе они могут сыграть и положительную роль.

При кипении могут возникать кризисы, характеризующиеся резким изменением теплоотдачи. В условиях свободной конвекции различают первый кризис, который наблюдается при переходе от пузырькового к пленочному, и второй кризис – наоборот, от пленочного к пузырьковому [6–11]. Они определяются гидродинамикой процесса. Непосредственный переход от свободной однофазной конвекции к пленочному кипению приводит к третьему кризису, имеющему термогидродинамическую природу. Четвертый кризис обусловлен чисто термодинамическими причинами. Он связан с термодинамической неустойчивостью жидкой фазы и заключается в образовании пристеночного парового слоя [10].

Третий кризис имеет прямое отношение к флуктуационным центрам кипения. Он встречается в области низких давлений при вскипании на поверхностях, обедненных центрами парообразования [12]. Вскипание имеет кавитационный характер – наблюдается взрывообразное возникновение микропузырей в окрестности нагревате-

ля, испарение пристеночного слоя жидкости. Также третий кризис кипения может возникать при квазистационарном перегреве пристеночного слоя жидкости вблизи нагревателя малого диаметра. Необходимым, хотя и недостаточным условием для него является образование характерного парового чупка – фронта вскипания с постоянной скоростью его распространения [13, 14]. При импульсном перегреве жидкости на проволочке с экстремально высокими скоростями нагрева ($\sim 10^6$ – 10^8 К/с) возникает четвертый кризис [1, 2, 15]. В этом случае вскипание происходит вблизи границы достижимого перегрева, определяемой по теории гомогенной нуклеации. Кризис теплоотдачи, возникающий при переходе к сферической форме испаряющейся капли, перегретой на горячей поверхности, также имеет термодинамическую составляющую [16, 17]. Он сопровождается фликкер-шумом, что является признаком самоорганизованной критичности в условиях неравновесного фазового перехода. Фликкер-шум возникает при кипении эмульсий с низкокипящей дисперсной фазой [18], взрывном вскипании вихревой струи при истечении через сопло [19].

В условиях вынужденной конвекции при течении в трубах различают два основных вида кризиса, которые были определены В.Е. Дорошуким [7] как кризисы 1-го и 2-го рода. Кризис 1-го рода, аналогично кризису в большом объеме, связан с потерей устойчивости кипящего двухфазного слоя. Кризис кипения 2-го рода обусловлен разрушением жидкой пленки при переходе от дис-

персно-кольцевого режима течения к дисперсному. Характерной величиной для этого кризиса является граничное расходное паросодержание. Однофазная конвекция может непосредственно перейти в пленочное кипение, минуя стадию развитого пузырькового кипения. Механизм такого перехода называют кризисом 3-го рода. Возникновение на поверхности нагрева паровой пленки вследствие достижения температуры термодинамической неустойчивости жидкой фазы можно считать кризисом 4-го рода [10].

По структуре вертикального двухфазного потока различают следующие основные режимы течения [7–11]: пузырьковый; снарядный (с пузырьками Тэйлора, похожими на снаряд); пробковый (или режим слитных пузырей); эмульсионный (или вспененный с пузырями неправильной формы и колебательным движением жидкости вверх и вниз по трубке); дисперсно-кольцевой (с паровым ядром и жидкой пленкой на поверхности трубки); обращенный дисперсно-кольцевой (с жидким ядром и паровой пленкой); дисперсный (с течением смеси пара и капель).

Фронт вскипания может формироваться при быстрой разгерметизации цилиндрического канала [20] в волне разряжения. Этот процесс не монотонный и имеет пульсирующий характер скорости V_f из-за спонтанной конденсации насыщенного пара. Давление жидкости в момент вскипания скачкообразно растет, а затем пульсирует, снижаясь до давления среды. Пульсации давления характерны для вскипания перегретых капелек в жидкой среде [21].

В работе [22] изучено распространение фронта испарения, возникающего в процессе спонтанного вскипания перегретого *n*-пентана в термостатируемой вертикальной стеклянной трубке при установившемся атмосферном давлении p_a . Верх трубки запаян. Проведено сопоставление скорости фронта V_f (0.55–2.10 м/с) со средними временами ожидания вскипания в интервале температур 100.3–125.3°C. Показано, что величина V_f растет вместе с начальной температурой перегрева и зависит от конфигурации межфазной поверхности жидкость–пар. По данным датчика давления СДВ “STANDARD” (скорость измерения 5 Гц) давление жидкости в процессе вскипания возрастало от p_a до давления насыщенных паров перегретого *n*-пентана p_s при температуре термостата T . В интервале температур 120.3–125.3°C обнаружено, что вблизи верхней трехфазной линии раздела фаз возникает неоднородность наподобие “вязких пальцев”, характерных для неустойчивости Саффмана–Тейлора или быстрого вытеснения газом плотной жидкости из пористой среды [23].

Целью настоящей работы является совместное изучение кинетики и динамики спонтанного вскипания перегретой жидкости (*n*-пентана) при

помощи скоростной видеосъемки исследуемого процесса в двух взаимно-перпендикулярных проекциях и быстродействующего датчика давления Keller PAA-M5 (с полосой пропускания 50 кГц). Предполагается, что такой подход позволит получить важные сведения об исследуемом процессе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В проведенных ранее опытах [24–27] обнаружено, что граница достижимого перегрева *n*-пентана в стеклянной трубке определяется двумя наиболее активными центрами парообразования (видимыми дефектами трубки вблизи запаянного конца). С целью исключения их влияния была проведена модификация экспериментальной установки, а именно термостатирована середина трубки (см. рис. 1). Трубка ориентирована вертикально. Ее верх запаян. Внутренний и внешний диаметр трубки – 5.6 и 10 мм, соответственно. Длина и объем термостатированной области составляют 82.8 мм и $2.0 \cdot 10^{-6}$ м³, соответственно.

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки. Перед измерениями исследуемая жидкость (*n*-пентан PRS (Panreac) чистотой 99.7%) дегазируется. С этой целью *n*-пентан помещается в резервуар 7, соединенный посредством трубок и вентиля 10 с системой заполнения и дегазации 11, 13, 14, блоком управления давления 12 и стеклянной трубкой 1. Резервуар 7 подключен к криостату 8 для охлаждения и снабжен нагревательными элементами для возврата к комнатной температуре. Дегазация как исследуемой жидкости, так и всех элементов установки, соединенных с резервуаром при комнатной температуре, происходит с помощью охлаждения резервуара 7 до –80°C и последующего вакуумирования до –0.095 МПа (относительно атмосферы) форвакуумным насосом 11. Контроль вакуумирования (p_{vc}) осуществляется датчиком давления-разряжения типа СДВ “STANDARD”. Точность измерения давления ± 0.01 МПа. Затем резервуар 7 с *n*-пентаном отсекается вентилем 10 от системы заполнения и дегазации, нагревается до комнатной температуры и повторно соединяется с вакуумированными элементами установки после их отсечения вентилем 14 от форвакуумного насоса 11. Заполнение трубки 1 парами дегазированного *n*-пентана с последующей их конденсацией происходит за счет разницы давлений в резервуаре 7 и трубке 1. По завершении этого процесса измерительная часть установки (чистая пузырьковая камера) отсекается вентилем 13 от системы заполнения и дегазации.

Чистая пузырьковая камера представляет собой устройство, в котором исследуемая жидкость, находящаяся в термостатируемой стеклянной трубке 1, переводится в метастабильное (перегре-

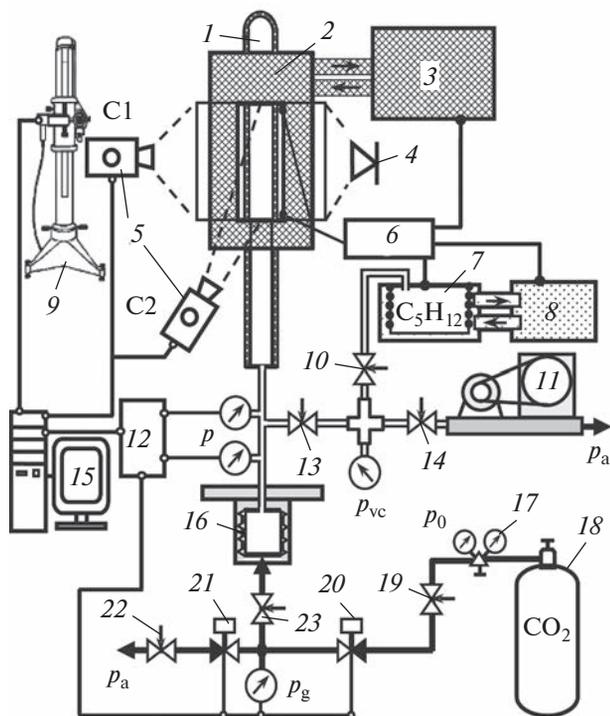


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – стеклянная трубка с *n*-пентаном ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$); 2 – термостатирующая ячейка с теплоносителем (полиметилсилоксан ПМС-20); 3 – термостат Huber CC-208B; 4 – светодиодные осветители; 5 – две видеокамеры Fastvideo-250 (C1, 2185 к/с) и Sony DSC-RX0M2 (C2, 1000 к/с) для видеосъемки в двух проекциях; 6 – измеритель температуры многоканальный прецизионный МИТ-8; 7 – резервуар с нагревательными элементами, заполненный *n*-пентаном; 8 – криостат; 9 – катетометр КМ-6 с цифровой видеокамерой А4ТЕСН РК-836МJ; 10, 13, 14, 19, 22, 23 – запорные игольчатые краны; 11 – форвакуумный насос, контролируемый вакуумметром p_{vc} ; 12 – система контроля и управления давлением с датчиками давления в жидкой (p) и газовой (p_g) фазах; 15 – компьютер; 16 – сильфон разделительный; 17 – редуктор с выходным давлением p_0 ; 18 – баллон с углекислым газом (CO_2); 20, 21 – электромагнитные клапана.

тое) состояние посредством квазистатического сброса давления. Средняя (рабочая) часть трубки 1 термостатируется в ячейке 2 с теплоносителем (полиметилсилоксаном ПМС-20) от циркуляционного термостата Huber CC-208B 3, а верхняя и нижняя ее часть находятся при комнатной температуре. Температура T в рабочей части трубки 1 контролируется многоканальным прецизионным измерителем температур МИТ-8 6 при помощи двух платиновых термометров сопротивления (Pt1000), помещенных на входе и выходе теплоносителя в термостатирующей ячейке 2. Точность поддержания температуры T в ячейке 2 составляет $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Экспериментальная установка работает автоматически по заданной программе под управле-

нием высокопроизводительной вычислительной станции 15 через систему контроля давления 12 и нормально закрытые электромагнитные клапана 20, 21. Запорные краны 19, 22 предназначены для регулировки скорости изменения давления в системе. Кран 23 позволяет полностью отсечь чистую пузырьковую камеру от системы создания и поддержания давления 17–22. Давление в системе создается при помощи баллона с сжатым газом (двуокисью углерода) 18 и редуктора 17 с выходным давлением p_0 , передается на жидкость через разделительный сильфон 16 и контролируется двумя датчиками давления типа СДВ “STANDARD”, помещенными в жидкую (p) и газовую фазу (p_g). Точность измерения давления ± 0.01 МПа. Особенностью текущей модификации установки, помимо способа термостатирования, является мониторинг давления в жидкой фазе (p) при помощи быстродействующего датчика давления Keller PAA-M5, контролируемого через модуль АЦП-ЦАП LCard E-140.

В начале опыта *n*-пентан находится в стабильном состоянии под давлением $p_0 = 1.5\text{--}2.0$ МПа. Перегрев достигается понижением давления p до атмосферного значения p_a ниже давления насыщенных паров p_s при фиксированной температуре теплоносителя T в ячейке 2. 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 . Отметим, что 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 1. Однако максимальное охлаждение жидкости из-за понижения давления не превышает 1°C [25]. Момент вскипания определяется по импульсу давления, возникающему при парообразовании, а также по скачкообразному изменению оптической плотности изображения измеряемой ячейки, регистрируемому камерами 5. Катетометр КМ-6 9 служит для перевода относительных высот, определяемых по видеоданным, в реальные значения. Точность измерения времени составляет 0.05 с. Как показано в работе [26], понижение избыточного давления на жидкость $\Delta p = p - p_a$ в диапазоне метастабильных состояний $0.115 \leq p \leq 1.10$ МПа происходит по экспоненциальному закону $\Delta p \sim \exp(-kt)$, где t – время. Параметр k не зависит от времени, но отличается на разных участках кривой $\ln \Delta p(t)$ из-за разных режимов истечения углекислого газа в атмосферу (критического (звукового) и докритического). Время жизни τ , минимальное давление p' , параметры сброса давления k определялись во всех проведенных опытах макросами VBA Excel по данным датчика давления СДВ “STANDARD” (5 Гц), а затем

уточнялись по данным датчика давления Keller PAA-M5 (1 кГц). Методы обработки данных типа времен жизни подробно описаны в работе [28].

После вскипания давление в системе повышается, но остается несколько ниже давления насыщенных паров p_s из-за влияния холодной части жидкости. Через некоторое время жидкость автоматически возвращается в исходное состояние при помощи электромагнитных клапанов 20, 21.

Поскольку исследуемый процесс является случайным, опыты приходится повторять. Использование датчиков давления с разной частотой измерения, а также скоростных видеокамер с циклической записью позволяет наиболее эффективно собирать и обрабатывать большой массив экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена кинетика вскипания перегретого *n*-пентана в стеклянной трубке методом непрерывного понижения давления (в диапазоне температур 90.3–137.3°C) и измерения времен жизни перегретой жидкости (85.0–137.3°C) [1, 2]. В первом случае измерялись 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. Одновременно велась скоростная видеосъемка процесса вскипания двумя скоростными видеокамерами в двух взаимно перпендикулярных проекциях.

На рис. 2 представлена зависимость среднего времени жизни перегретого *n*-пентана от температуры при $p' = p_a$. Она имеет классический вид: 2–3 ниспадающих участка и 1–2 “плато”. Уровни “плато” характерны для других опытов по перегреву *n*-пентана в стеклянных капиллярах [1, 2, 29]. Их принято объяснять воздействием фонового излучения. В серии опытов 1, 2 [24–27] термостатирована верхняя часть трубки с запаянным концом, в серии опытов 3–6 – ее середина. Средние начальные параметры сброса k в сериях опытов 3, 4 и 5, 6 составили 0.53 и 0.98 s^{-1} , соответственно. На рис. 2 также представлен расчет границы достижимого перегрева по теории гомогенного зародышеобразования. Из него следует, что исключение двух видимых дефектов стекла, расположенных вблизи запаянного конца трубки, позволило повысить температуру достижимого перегрева на 12°C. Как и ранее [24–27], максимальные значения $(p_s - p')$ ограничены либо постоянными значениями давления p' , при которых сброс давления ускоряется, либо постоянными значениями глубины захода в метастабильную область $(p_s - p')$. В серии опытов 1–2 наиболее вероятные значения (моды) величины

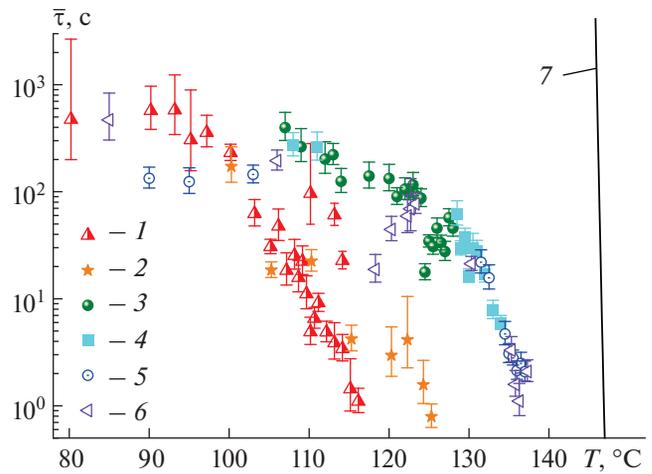


Рис. 2. Среднее время жизни перегретого *n*-пентана в стеклянной трубке в зависимости от температуры при $p' = 0.10$ МПа: 1–6 – эксперимент; 1, 2 – термостатирован верх трубки [24–27], $V_0 = 2.8 \cdot 10^6$ м³; 3–6 – середина трубки, $V_0 = 2.0 \cdot 10^6$ м³; 7 – расчет границы достижимого перегрева по теории гомогенной нуклеации. Трубка перезаполнялась *n*-пентаном только перед сериями 1, 2, 3, 5.

$(p_s - p')$ составили 0.43, 0.57 МПа [25, 26], в серии опытов 3–6 – 0.79 МПа.

В работах [30, 31] рассмотрено капиллярное поднятие жидкостей, хорошо смачивающих твердую поверхность, в стеклянном капилляре. Показано, что кажущийся динамический краевой угол θ может существенно отличаться от краевого угла на плоской поверхности ($\theta \sim 10^\circ$ для *n*-пентана [27]). Это зависит от числа капиллярности $Ca = V_f \eta' / \sigma$, где σ – поверхностное натяжение, η' – вязкость жидкости, V_f – скорость движения межфазной границы. В связи с этим, по экспериментальным видеоданным в диапазоне температур 100.3–125.3°C (см. серию 2 на рис. 2) в момент времени t определены динамические углы смачивания θ , полученные на нижней (гладкой) межфазной границе раздела до ее разрушения. Из рис. 3 следует, что эта величина колеблется в процессе испарения перегретого *n*-пентана в пределах 20–35...50–60°C и в среднем составляет $\sim 40^\circ$ при числе капиллярности $Ca \sim 10^{-2}$, что согласуется с данными работ [30, 31].

На рис. 4 представлены характерные картины вскипания, полученные в результате исследования кинетики вскипания перегретой жидкости в стеклянной трубке (см. серии опытов 3–6 на рис. 2). Результаты видеосъемки (1, 2) синхронизированы с зависимостями давления в жидкости (3, 4) и величины Δh (5, 6) от времени, где Δh – разница высот между верхней и нижней границей раздела фаз. Также на рис. 4 показаны результаты аппроксимации для некоторых участков кривых (5, 6),

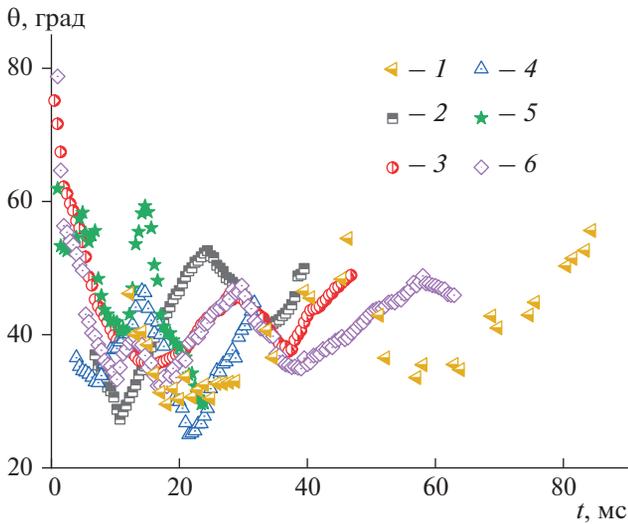


Рис. 3. Временная зависимость динамического угла смачивания на нижней границе раздела фаз, сформированной в процессе спонтанного вскипания перегретого *n*-пентана в стеклянной трубке при $p' = 0.10$ МПа и разных температурах: 1 – 100.3°C, $\tau = 77.1$ с; 2 – 105.3°C, $\tau = 14.5$ с; 3 – 110.3°C, $\tau = 13.2$ с; 4 – 115.3°C, $\tau = 24.7$ с; 5 – 122.3°C, $\tau = 6.8$ с; 6 – 125.3°C, $\tau = 2.5$ с. Термостатирован верх трубки (см. также рис. 2, серию 2).

параметры которых приведены в табл. 1. Из-за влияния холодной части жидкости, расположенной сверху трубки, максимальное давление в системе, как правило, оказывалось меньше давления насыщенных паров при температуре термостата T , что отличает эту ситуацию от опытов 1–2. Из рис. 4 видно, что практически всегда в начале вскипания возникает небольшой скачок давления, что может быть связано с механизмом гетерогенной нуклеации. Линейные участки распространения фронта испарения сопровождаются линейным изменением давления. С повышением

температуры возникают значительные колебания давления, затухающие с приближением к p_s . Как правило, они начинаются с замедления фронта вскипания вплоть до пиннинга трехфазной границы раздела.

Начиная с рис. 4а можно проследить за развитием неустойчивости нижнего фронта испарения. Эта неустойчивость может приводить к разрушению межфазной границы, формированию пузырькового шлейфа, быть одной из причин появления фронта вскипания ($\Delta h \sim t$). В работе [32] получены условия потери устойчивости ламинарного движения (в форме вихрей) на границе равномерного и тормозящегося потоков, где возникает максимальный перепад скорости из-за периодического торможения жидкости на втором участке. Похожий механизм образования пузырькового шлейфа наблюдается в наших опытах. Качественная разница между реализациями вскипания (1, 3, 5) и (2, 4, 6) на рис. 4а для двух близких температур может объясняться спецификой парообразования на стенке трубки. В первом случае рост пузыря, судя по видеокдрам, приводит к раздельному режиму течения, типичному для горизонтальных труб. Во втором случае структура двухфазного течения напоминает обращенный кольцевой, а затем и пробковый режим.

На рис. 4б и 4в представлено образование вторичных пузырей на поверхности первичного пузыря вследствие волновой неустойчивости раздела фаз между растущим пузырем и пристенной жидкой пленкой. Их появление всегда означает формирование фронта вскипания ($\Delta h \sim t$). На рис. 4в и 4г наблюдается паровой взрыв начального пузыря, возникновение паровой пленки. Структуры типа “вязкого пальца” в предыдущих опытах [22] возникали в том же температурном диапазоне, т.е. они также могут быть признаком перехода к пленочному режиму кипения. Структура двухфазной пленки до ее превращения в турбу-

Таблица 1. Параметры опытов и степенных аппроксимаций некоторых участков зависимости $\Delta h(t)$, представленных на рис. 4

Рис. 4	Параметры опыта			Параметры аппроксимаций $\Delta h(t)$		
	T , °C	p_s , МПа	τ , с	A_f , м/с ^{2/3} ($\Delta h = A_f t^{2/3}$)	B_f , м/с ^{1/2} ($\Delta h = B_f t^{1/2}$)	V_f , м/с ($\Delta h \sim V_f t$)
а (1, 3, 5)	85.0	0.42	33.5	1.89	3.12	0.32
а (2, 4, 6)	90.0	0.47	49.1	—	2.56	0.31
б (1, 3, 5)	106.0	0.68	334.7	—	—	1.29 (0.81)
б (2, 4, 6)	107.0	0.69	1194.8	—	2.63	1.19 (0.81)
в (1, 3, 5)	124.0	0.98	69.8	—	—	1.01 (1.30)
в (2, 4, 6)	125.0	1.00	27.1	—	—	1.19 (1.78)
г (1, 3, 5)	128.0	1.06	17.0	—	—	2.39
г (2, 4, 6)	137.0	1.26	1.79	—	—	3.07

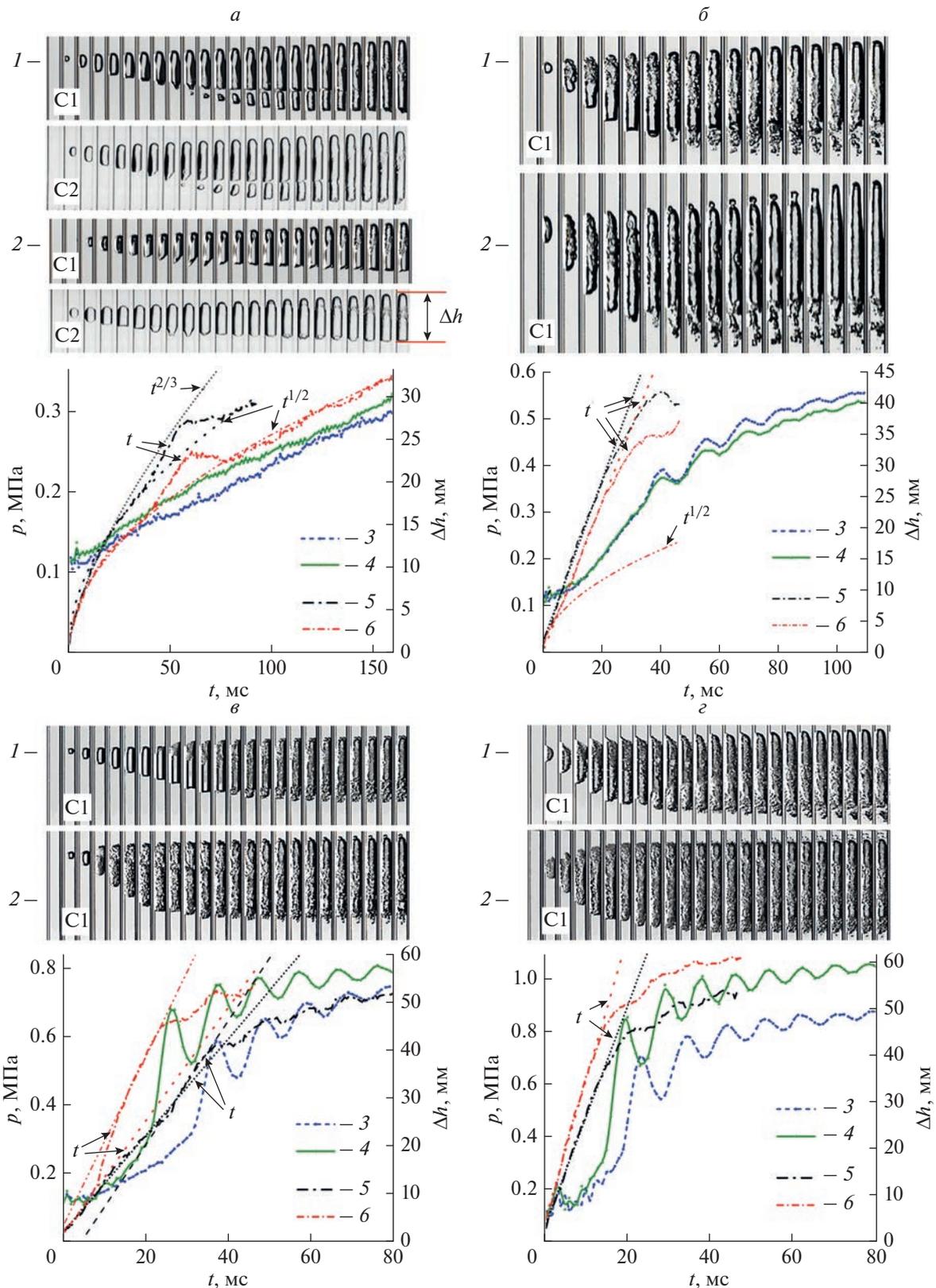


Рис. 4. Раскадровки начала вскипания перегретого *n*-пентана в стеклянной трубке (1, 2), синхронизированные с данными датчика давления Keller PAA-M5 (1 кГц) (3, 4) и временными зависимостями разности высот Δh (5, 6) при $p^* = 0.10$ МПа и разных температурах: (а) начальный пузырь без вторичных пузырей: (1, 3, 5) 85.0; (2, 4, 6) 90.0°C; (б) с вторичными пузырями (пузырьковым шлейфом): (1, 3, 5) 106.0; (2, 4, 6) 107.0°C; (в) паровой взрыв: (1, 3, 5) 124.0; (2, 4, 6) 125.0°C; (г) паровая пленка: (1, 3, 5) 128.0; (2, 4, 6) 137.0°C. Время между кадрами для проекций: C1 (а, б) 7.32; (в, г) 3.67 мс; C2 (а) 8 мс. Параметры аппроксимаций некоторых участков зависимости $\Delta h(t)$ приведены в табл. 1.

лентный паровой слой напоминает конвективные ячейки в тонком слое жидкости [33]. Они могут возникать при квазистационарном заходе в метастабильную область. Взаимодействие таких ячеек и пара, движущегося с постоянной скоростью, могут приводить к формированию упорядоченных структур типа вихрей Ленгмюра [34]. Особую роль могут играть малые добавки частично растворимых примесей [24, 35, 36]. Таким образом, сочетание таких факторов, как самоорганизация в пристеночном слое жидкости, спонтанное появление начального пузыря и инициированное им цепное зародышеобразование (кавитация), могут быть тем механизмом, который определяет термогидродинамический кризис кипения при квазистационарном заходе в область метастабильных состояний вплоть до экспериментальных температур достижимого перегрева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучена кинетика гетерогенной нуклеации перегретого *n*-пентана в вертикальной стеклянной трубке методами непрерывного понижения давления (в диапазоне температур 90.3–137.3°C) и измерения времен жизни перегретой жидкости (85.0–137.3°C) при атмосферном давлении. Опыты проведены при помощи скоростной видеосъемки в двух взаимно-перпендикулярных направлениях (2185 и 1000 к/с) и быстродействующего датчика давления (1 кГц). Верх трубки запаян. Термостатирована ее середина. Сравнение с результатами предыдущих опытов, показало, что исключение влияния двух видимых дефектов стекла, расположенных вблизи запаянного конца трубки, позволило повысить температуру достижимого перегрева на 12°C. По видеоданным, полученным в предыдущих опытах, определены динамические углы смачивания θ на нижней границе раздела фаз в момент времени t в диапазоне температур 100.3–125.3°C. Показано, что эта величина колеблется в процессе испарения перегретого *n*-пентана в пределах 20–35...50–60°C и в среднем составляет ~40° при числе капиллярности $Ca \sim 10^{-2}$.

Предварительный анализ динамики вскипания путем сопоставления данных быстродействующего датчика давления и скоростной видеосъемки в двух проекциях показал, что в начале роста пузыря давление *n*-пентана, за исключением кратковременного скачка, меняется слабо. После формирования устойчивого фронта испарения эта величина линейно растет со временем. Колебания давления возникают в дисперсно-снарядном режиме двухфазного потока. С приближением к давлению насыщенных паров *n*-пентана они затухают. Постоянная скорость роста давления, а затем и начальная амплитуда колебаний резко возрастают с приближением к границе достижи-

мого перегрева. В целом, картина вскипания случайная, пузыри могут возникать в разных местах и развиваться по-разному. В диапазоне температур 120.0–128.0°C наблюдается паровой взрыв начального пузыря, развитие неустойчивости по типу “вязких пальцев” при депиннинге трехфазной границы раздела, а при более высоких температурах – пленочный режим вскипания. Такая картина характерна для третьего кризиса кипения. Структура фронта вскипания говорит о возможности формирования конвективных ячеек в тонком пристеночном слое жидкости при квазистатическом заходе в область метастабильных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00270).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
2. *Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А. и др.* Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М: Атомиздат, 1980. 208 с.
3. *Debenedetti P.G.* Metastable liquids. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1996. 424 p.
4. *Ермаков Г.В.* Термодинамические свойства и кинетика вскипания перегретых жидкостей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 272 с.
5. *Baidakov V.G.* Explosive boiling of superheated cryogenic liquids. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 352 p.
6. *Несис Е.И.* // УФН. 1965. Т. 87. № 4. С. 615; *Nesis E.I.* // Sov. Phys. Usp. 1966. V. 8. No. 6. P. 883.
7. *Дорожук В.Е.* Кризисы теплообмена при кипении воды в трубах. М.: Энергия, 1970. 168 с.
8. *Кошкин В.К., Калинин Э.К., Дрейцер Г.А., Ярхо С.А.* Нестационарный теплообмен. М.: Машиностроение, 1973. 328 с.
9. *Кутателадзе С.С., Стырикович М.А.* Гидродинамика газожидкостных систем. М.: Энергия, 1976. 296 с.
10. *Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е.* Теплообмен и волны в газожидкостных системах. Новосибирск: Наука, 1984. 301 с.
11. *Кириллов П.Л., Богословская Г.П.* Теплообмен в ядерных энергетических установках. М.: Энергоатомиздат, 2000. 456 с.
12. *Авксентюк Б.П., Кутателадзе С.С.* // ТВТ. 1977. Т. 15. № 1. P. 115; *Avksentyuk B.P., Kutateladze S.S.* // High Temperature. 1977. V. 15. No. 1. P. 96.
13. *Авксентюк Б.П., Овчинников В.В.* // ТВТ. 1994. Т. 32. № 1. С. 83; *Avksentyuk B.P., Ovchinnikov V.V.* // High Temperature. 1994. V. 32. No. 1. P. 81.
14. *Павлов П.А., Липчак А.И.* Метастабильные фазовые состояния и кинетика релаксации: Сб. науч. трудов. Свердловск: УрО РАН, 1992. 119 с.
15. *Павлов П.А.* Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 244 с.
16. *Скрипов В.П., Виноградов А.В., Скоков В.Н. и др.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 6. С. 21; *Skripov V.P., Vinogra-*

- dov A.V., Skokov V.N. et al. // Tech. Phys. 2003. V. 48. No. 6. P. 682.
17. Vinogradov A.V., Reshetnikov A.V., Skokov V.N., Koverda V.P. // Heat Transf. Res. 2007. V. 38. No. 5. P. 399.
 18. Гасанов Б.М. // ТВТ. 2018. Т. 56. № 4. С. 585; Gasanov B.M. // High Temperature. 2018. V. 56. No. 4. P. 565.
 19. Busov K.A., Mazheiko N.A., Kapitonov O.A. et al. // Int. J. Heat Mass Trans. 2020. V. 157. Art. No. 119711.
 20. Kozulin I.A., Bartkus G.V., Dimov S.V. // EPJ Web Conf. 2017. V. 159. Art. No. 00025.
 21. Nakoryakov V.E., Mezentssev I.V., Meleshkin A.V., Elistratov D.S. // J. Eng. Therm. 2015. V. 24. No. 4. P. 322.
 22. Липнягов Е.В., Паршакова М.А. // Тепл. проц. в техн. 2021. Т. 13. № 12. С. 561.
 23. Ершов А.П., Даммер А.Я., Куперштох А.Л. // ПМТФ. 2001. Т. 42. № 2. С. 129; Ershov A.P., Dammer A.Ya., Kupershtokh A.L. // J. App. Mech. Tech. Phys. 2001. V. 42. No. 2. P. 300.
 24. Perminov S.A., Lipnyagov E.V., Parshakova M.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2039. Art. No. 012027.
 25. 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.
 26. 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.
 27. Lipnyagov E.V., Parshakova M.A. // Int. J. Heat Mass Trans. 2022. V. 196. Art. No. 123254.
 28. Lipnyagov E.V., Parshakova M.A., Perminov S.A. // Int. J. Heat Mass Trans. 2017. V. 104. P. 1362.
 29. Lipnyagov E.V., Parshakova M.A., Perminov S.A. // Int. J. Heat Mass Trans. 2017. V. 104. P. 1353.
 30. Hoffman R.L. // J. Colloid Interf. Sci. 1975. V. 50. No. 2. P. 228.
 31. Siebold A., Nardin M., Schultz J. et al. // Colloids Surf. A. 2000. V. 161. No. 1. P. 81.
 32. Мельникова О.Н., Ян Х. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 247; Melnikova O.N., Yang H. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 186.
 33. Эйдельман Е.Д. // СОЖ. 2000. Т. 6. № 5. С. 94.
 34. Показеев К.В., Филатов Н.Н. Гидрофизика и экология озер. Т. 1. Гидрофизика. М.: Физ. фак. МГУ, 2002. С. 144.
 35. Baidakov V.G., Protsenko S.P., Bryukhanov V.M. // Mol. Simul. 2022. V. 48. No. 12. P. 1051.
 36. Сон Л.Д. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 2. С. 199; Son L.D. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 2. P. 145.

Thermodynamic crisis during spontaneous boiling-up of superheated *n*-pentane in a vertical glass tube

M. A. Parshakova^a, *, E. B. Lipnyagov^a

^aInstitute of Thermal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia

*e-mail: parmari@yandex.ru

The kinetics of boiling-up of superheated *n*-pentane in a glass tube was studied by high-speed video and fast acting pressure sensor. The top of the tube is sealed. It is shown that, as the threshold temperature is approached, the boiling-up of a superheated liquid is accompanied by significant pressure jumps and oscillations, and the formation of a vapor film can begin with self-organization in the near-wall layer of the liquid.

Keywords: boiling-up, superheat, heterogenous nucleation, steam explosion, vapor film, pressure jump, two-phase flow, dynamic contact angle, *n*-pentane

УДК 538.951

СДВИГОВАЯ ПРОЧНОСТЬ Al–Cu СПЛАВА С РАЗНЫМИ ТИПАМИ УПРОЧНЯЮЩИХ ВКЛЮЧЕНИЙ: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И КОНТИНУАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. П. А. Безбородова¹*, В. С. Красников¹, М. Р. Газизов²,
А. Е. Майер¹, В. В. Погорелко¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Челябинский государственный университет”, Челябинск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Белгородский государственный национальный исследовательский университет”, Белгород, Россия

*E-mail: ibragimova-polin@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Выполнено молекулярно-динамическое исследование движения дислокаций в алюминии, содержащем упрочняющие включения меди. Рассмотрено взаимодействие дислокации с четырьмя экспериментально наблюдаемыми типами включений. Определена энергия дислокационных сегментов, прикрепленных к упрочняющим фазам, используемая в качестве параметра континуальной модели взаимодействия дислокации и включений.

DOI: 10.31857/S036767652370271X, EDN: FOQZPF

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы широко применяются как конструкционные материалы во многих сферах человеческой деятельности. Высокая удельная прочность алюминиевых сплавов достигается в процессе термической обработки за счет образования упрочняющих фаз при миграции растворенных атомов легирующих элементов [1]. Известно, что реальные сплавы, помимо выделений различных фаз, содержат и другие нарушения кристаллической решетки. В их структуре наблюдаются точечные и протяженные дефекты – вакансии, дислокации и границы зерен. Движение линейных дефектов – дислокаций, представляющих собой края атомных полуплоскостей, во многом определяет особенности протекания пластической деформации [2]. В тех случаях, когда интерметаллические включения действуют как барьеры для движения дислокаций, происходит упрочнение [3, 4]. Когда включения вторых фаз облегчают движение дислокаций, сплав становится хрупким или ослабляется.

Последовательность выделения упрочняющих фаз в процессе старения сплава происходящей по следующей схеме: пересыщенный твердый раствор → ГП1 → ГП2 → θ'' → θ' → θ [5]. На начальном этапе термообработки атомы меди, расположенные в хаотичном порядке, собираются в определенных местах алюминиевой матрицы, образуя структурированные включения из атомов меди – зоны Гинье–Престона (ГП) первого и

второго типов [6]. Зоны Гинье–Престона выделяются в виде тонких дискообразных включений толщиной в несколько атомных слоев и диаметром 5–100 нм. Первый тип зоны ГП представляет собой медный диск, окруженный алюминиевой матрицей. Дальнейшая тепловая обработка приводит к образованию зон ГП второго типа, состоящих из двух параллельных слоев меди, разделенных тремя слоями атомов алюминия. Структура θ'' фаз эквивалентна зонам ГП2, но состоит из трех или более атомных слоев меди. После выделения θ'' фазы, при последующей термообработке, происходит преобразование в фазу, обозначаемую θ' . θ' фаза является наиболее важным упрочняющим включением в сплавах Al–Cu. Она имеет тетрагональную решетку ($I\bar{4}m2$) с параметрами: $a = 4.04 \text{ \AA}$ и $c = 5.80 \text{ \AA}$. Включения перечисленных типов параллельны плоскости $(100)_{Al}$. При дальнейшем старении в расплаве образуется полностью не когерентная θ фаза, для которой реализуется большое число возможных сопряжений решетки включения и матрицы [7].

Развитие методов электронной микроскопии позволяет исследовать атомарную структуру упрочняющих включений с нанометровым разрешением. Анализ полученных изображений приводит к выводу о существовании более сложных типов решеток упрочняющих включений по сравнению с традиционно рассматриваемой последовательностью выделения упрочняющих фаз [8–11]. Авторами [12] было получено детальное

изображение θ' с чередующимися атомами алюминия и меди на межфазной границе. В работах [13] экспериментально зафиксированы структуры с ГП-подобными слоями на межфазной границе θ' . Из микрофотографий в работе [14] видно, что θ' -фаза может иметь удлиненные слои атомов меди вдоль широких границ раздела, по сравнению с внутренней структурой.

Поскольку взаимодействие дислокаций и упрочняющих включений в значительной мере определяет механические свойства сплавов, а особенности кристаллической структуры включений влияют на их сопротивление к сдвигу во время взаимодействия с дислокацией, то исследование связи структуры и стойкости к сдвигу представляется актуальной задачей. Развитие методов атомистического моделирования позволяет исследовать процесс взаимодействия дислокации и упрочняющего включения, получая в качестве результата основные механизмы взаимодействия, реализующиеся для конкретного типа включений, и числовые характеристики этого процесса. В последнее десятилетие методы атомистического моделирования применялись для изучения взаимодействия дислокаций с препятствиями в сплавах различных составов [8, 15–19].

Методы атомистического моделирования позволяют изучить детально взаимодействие дислокации и упрочняющего включения, однако им присущи ограничения пространственных и временных масштабов. Для преодоления этих ограничений используются методы многомасштабного моделирования, объединяющие атомистическое и континуальное моделирование. В работах [8, 15–17] предложена методика моделирования напряжения течения сплава, включающая в себя атомистическое моделирование, континуальное моделирование взаимодействия дислокации и препятствий и метод дискретной дислокационной динамики. Результаты, полученные с помощью многомасштабного исследования, находятся в хорошем согласии с экспериментально измеренными напряжениями течения алюминиевых сплавов. Однако во всех приведенных работах рассматривались упрочняющие включения из классической последовательности системы Al–Cu. В настоящей работе с помощью молекулярно-динамических (МД) расчетов проведено исследование роли кристаллической структуры включений типа θ' -фазы на их стойкость к сдвигу во время взаимодействия с дислокацией. Из сравнения с МД данными определены параметры континуальной модели взаимодействия дислокации и включения четырех типов.

МД ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСЛОКАЦИИ И ВКЛЮЧЕНИЯ

Элементарная ячейка θ' -фазы содержит атомы Al и Cu в соответствующих позициях (рис. 1(a, б,

Таблица 1. Энергия взаимодействия дислокаций с включениями в модели при разных температурах

T, K	$\epsilon_{s-\theta'}^p, \text{эВ/б}$	$\epsilon_{f-\theta'}^p, \text{эВ/б}$	$\epsilon_{h-\theta'}^p, \text{эВ/б}$	$\epsilon_{(h+\gamma)-\theta'}^p, \text{эВ/б}$
100	1.07	1.12	1.2	1.3
300	0.8	0.96	1.1	1.23
500	0.7	0.78	0.95	1.05
700	0.67	0.67	0.85	0.9

в, з)). Важной особенностью решетки θ' является наличие в ней плоскостей с квадратной сеткой атомов и параметрами, близкими к параметрам решетки алюминиевой матрицы. По этим плоскостям сохраняется когерентная связь с алюминиевой матрицей. По другим плоскостям, где наблюдаются слои атомов меди, решетка θ' и алюминиевая матрица не согласуются, и образуются границы раздела. Для сравнения на рис. 1 (a–z) показаны элементарные ячейки других типов θ' фазы, наблюдаемых в экспериментах.

На основе элементарной ячейки с помощью программы AtomsK [20] создавались включения, диаметром 20 нм и шириной в 9 атомных слоев, что соответствует экспериментально наблюдаемым данным. Первый тип – это однофазная структура с тетрагональной решеткой (s). Вторым тип (f) – структура с добавленными атомами алюминия на межфазной границе между атомами меди, на межфазной границе сохраняется ГЦК порядок атомов. Третий тип (h) имеет сэндвич-структуру с тетрагональной θ' решеткой в сердцевине и ГП-подобными структурами вдоль широких межфазных границ. Четвертый вариант структуры (h + γ) – структура θ' с ГП прослойками на границах раздела и дополнительными атомами меди в форме обода толщиной в один атом на межфазных границах. Структуры включений, встроенные в алюминиевую матрицу, показаны на рис. 1 (a–z).

Полученные включения имеют цилиндрическую форму с основаниями, параллельными плоскости (100) алюминиевой решетки. Затем включения встраивались в алюминиевую матрицу. Поскольку θ' -фаза когерентна с плоскостями (100), начальные оси атомной системы ориентированы вдоль кристаллографических направлений [100], [010] и [001]. Движение дислокации и взаимодействие с θ' -фазами исследуются по схеме, предложенной в [21] для системы скольжения $[\bar{1}10](111)$, типичной для ГЦК металлов. Оси системы координат, используемой для исследования движения дислокации, ориентированы вдоль кристаллографических направлений: ось x ориентирована в соответствии с кристаллографическим направлением $[\bar{1}10]$, ось y – вдоль направления [111], ось z – вдоль направления $[11\bar{2}]$. При такой ориентации ось x направлена вдоль вектора Бюр-

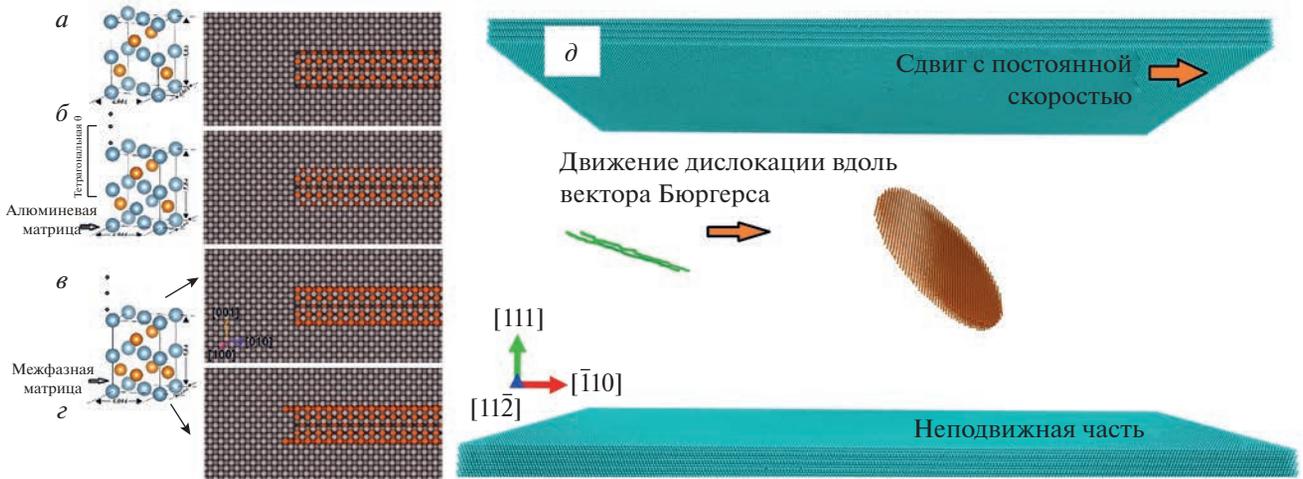


Рис. 1. Элементарная ячейка и включение в алюминиевой матрице: (а) $s\text{-}\theta'$, (б) $f\text{-}\theta'$, (в) $h\text{-}\theta'$ и (г) $(h + r)\text{-}\theta'$; расчетная область и взаимная ориентация дислокации и включения θ' фазы (д).

гера идеальной краевой дислокации, ось z направлена вдоль касательного вектора дислокации, а ось y ориентирована перпендикулярно плоскости скольжения. В системе, содержащей 9000000 атомов и объемом $77 \times 60 \times 32 \text{ nm}^3$, задаются периодические граничные условия в направлениях осей x и z , а непериодические граничные условия накладываются вдоль оси y . Дислокация создается в расчетной области путем добавления дополнительной атомной полуплоскости. В начальный момент эта линия идеальной дислокации направлена вдоль оси z , а вектор Бюргера направлен вдоль оси x системы координат. Движение дислокации в кристалле возникает за счет внешних сдвиговых деформаций. Реализация сдвиговой деформации системы происходит следующим образом: верхний слой атомов толщиной 5 межатомных расстояний сдвигается с постоянной скоростью $4.2 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ относительно оси x , в то время как нижний слой атомов такой же толщины остается неподвижным (рис. 1д). Во время моделирования деформации системы использовался NVE ансамбль частиц, а температура поддерживалась термостатом Берендсена [22]. МД расчеты выполнялись с помощью программного пакета LAMMPS [23]. Деформация системы продолжается в течение примерно десяти взаимодействий дислокации с препятствием. Взаимодействие атомов описывается с помощью потенциала ADP [24]. Используемый потенциал хорошо воспроизводит упругие константы, энергии различных дефектов в обоих металлах и интерметаллидных фазах. Анализ и визуализация полученных атомных распределений осуществляется с помощью пакета OVITO [25].

Взаимодействия дислокации с включением приводят к формированию пилообразных зависимостей среднего по объему системы напряжения сдвига от времени, как это видно на рис. 2 (а–г).

После первого взаимодействия каждый пик соответствует взаимодействию дислокации, прошедшей через периодическую границу, с включением. Статистическое сравнение результатов расчетов выполнено при температуре 300 К. На рис. 2а и 2в показано небольшое отклонение уровней напряжений для последующих взаимодействий. При каждом запуске МД расчета начальные распределения скоростей атомов были разные при одной и той же температуре. Следует отметить наличие двух четко различимых уровней напряжений для первого взаимодействия для двух типов включений, это связано с незначительным различием механизма первого взаимодействия дислокации с включениями обоих типов. Рассмотрим разницу на примере $s\text{-}\theta'$. Для участка с более низким значением напряжений на кривой характерен механизм взаимодействия Орована, описанный в [26]. Дислокационный сегмент, обходящий включение, движется по обратной стороне включения, реализуя классический механизм Орована. В случае более высокого значения напряжения на графике в системе происходит смещение дислокации в соседнюю плоскость скольжения. На вытянутом дислокационном сегменте происходит флуктуация, ведущая к выбросу винтового сегмента дислокации в соседнюю плоскость скольжения. В этом случае дополнительно формируется сегмент, соединяющий дислокационные сегменты в соседних плоскостях скольжения, что увеличивает энергетические затраты и ведет к повышению напряжений преодоления включения в системе.

При последующих взаимодействиях дислокация испытывает сопротивление не только со стороны включения, но и от локального поля напряжений петли Орована, а также от образовавшихся вакансий в системе, что ведет к повышению напряжения. Средний уровень напряжений в систе-

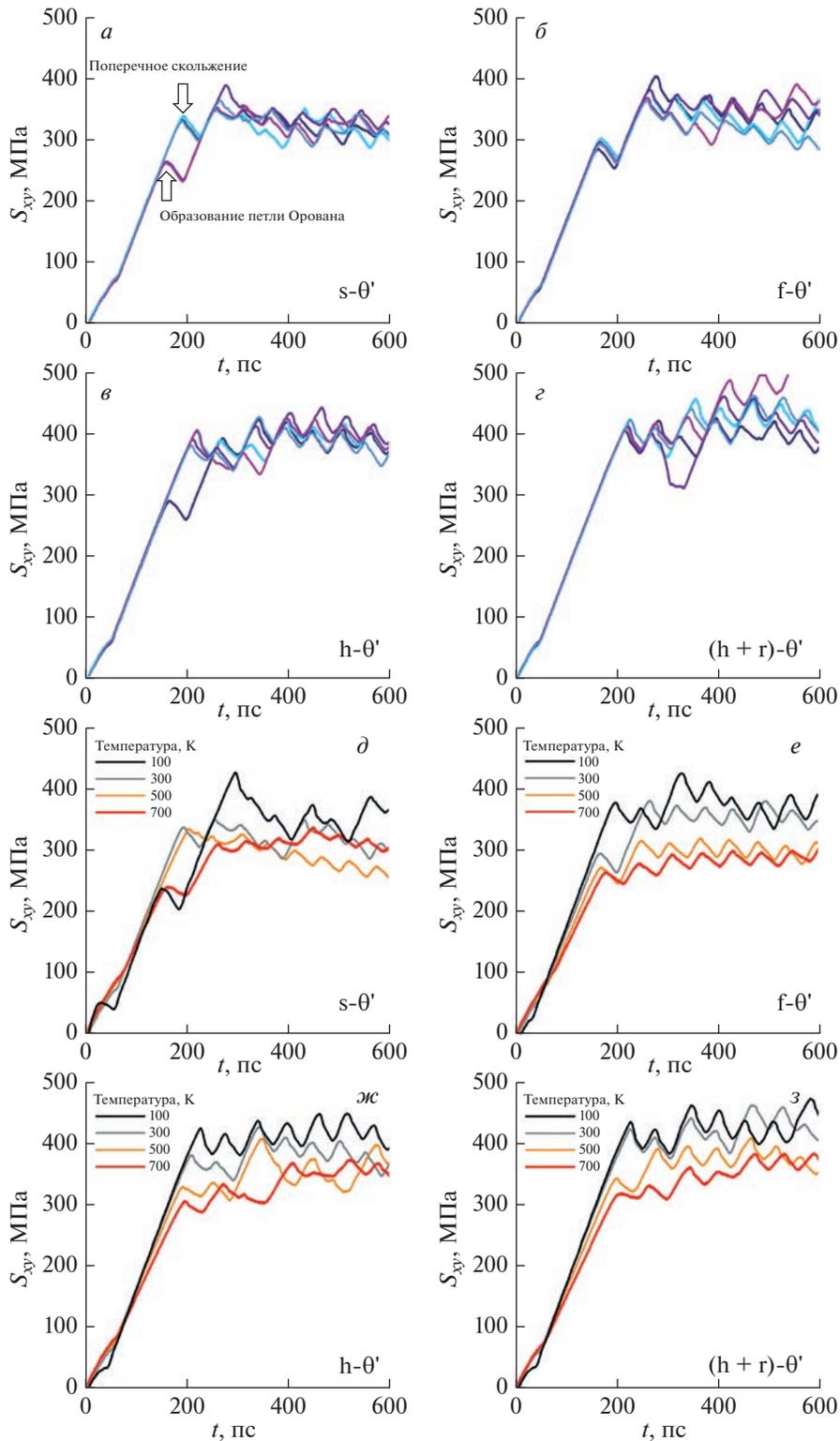


Рис. 2. Средние по системе сдвиговые напряжения: статистический разброс (*a–z*); средние по системе сдвиговые напряжения: зависимость от температуры (*d–z*).

ме на рис. 2. повышается при переходе от $s-\theta'$ к $f-\theta'$, далее к $h-\theta'$ и $(h+r)-\theta'$.

На рис. 2 (*d–z*) показаны усредненные по области напряжения для всех типов включений в за-

висимости от температуры. Для всех рассмотренных типов включений наблюдается уменьшение напряжений с повышением температуры. В среднем сохраняется тенденция к повышению напря-

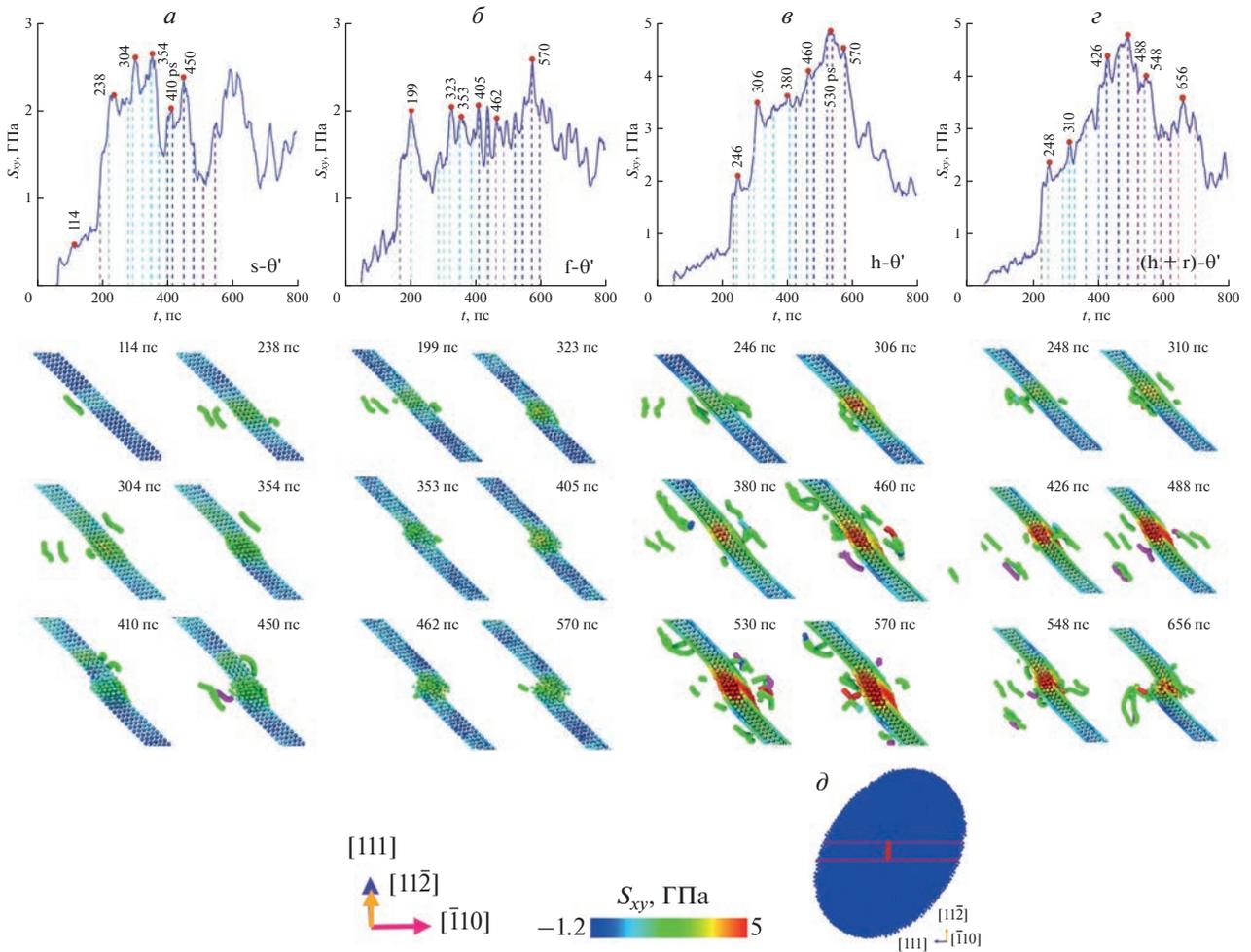


Рис. 3. Локальные сдвиговые напряжения.

жений с изменением типа включений от $s-\theta'$ к $f-\theta'$, далее к $h-\theta'$ и $(h+r)-\theta'$.

Результаты МД показывают, что системы, содержащие $s-\theta'$ и $f-\theta'$, демонстрируют средний уровень сдвиговых напряжений в системе 320–340 МПа. В случае гибридных включений $h-\theta'$ и $(h+r)-\theta'$ эта величина составляет 400–420 МПа. Для объяснения этого явления оцениваются локальные сдвиговые напряжения, действующие на атомы включения, лежащие на плоскости скольжения дислокации (рис. 3).

В объеме включения выбирают центральную область (рис. 3д), содержащую по 20 атомов. Локальные напряжения для обоих типов включений возрастают при первых взаимодействиях с дислокацией. Локальные напряжения для $s-\theta'$ достигают максимума около 2.6 ГПа во время четвертого взаимодействия (рис. 3а), для $f-\theta'$ эта величина составляет 2.9 ГПа при шестом взаимодействии (рис. 3б). Для структур типа $h-\theta'$ и $(h+r)-\theta'$ максимальная величина локальных сдвиговых напряжений соответствует приблизительно 4.9 ГПа и достигается во время седьмого взаимодействия

(рис. 3в и 3з). Таким образом, для гибридных $h-\theta'$ и $(h+r)-\theta'$ фаз напряжение перерезания увеличивается примерно в два раза. Величины локальных напряжений, действующих на включениях, и средних по области напряжений демонстрируют разницу на порядок. Такая большая разница напряжений объясняется двумя факторами: во-первых, сдвиговая жесткость включения во много раз больше, чем у алюминиевой матрицы, что позволяет накапливать высокие локальные напряжения при последовательных взаимодействиях с дислокацией; во-вторых, высокие локальные напряжения мало влияют на средние по системе напряжения из-за малой объемной доли включения. При последовательных взаимодействиях дислокации и включения происходит накопление локальных сдвиговых напряжений, которые приводят к его перерезанию. Структуры $h-\theta'$ и $(h+r)-\theta'$ после нескольких прохождений дислокации искажаются, но намного дольше сохраняют упорядоченную структуру, что свидетельствует о более высоком сопротивлении сдвигу, по сравнению со структурами $s-\theta'$ и $f-\theta'$. В работе [26] было рассчита-

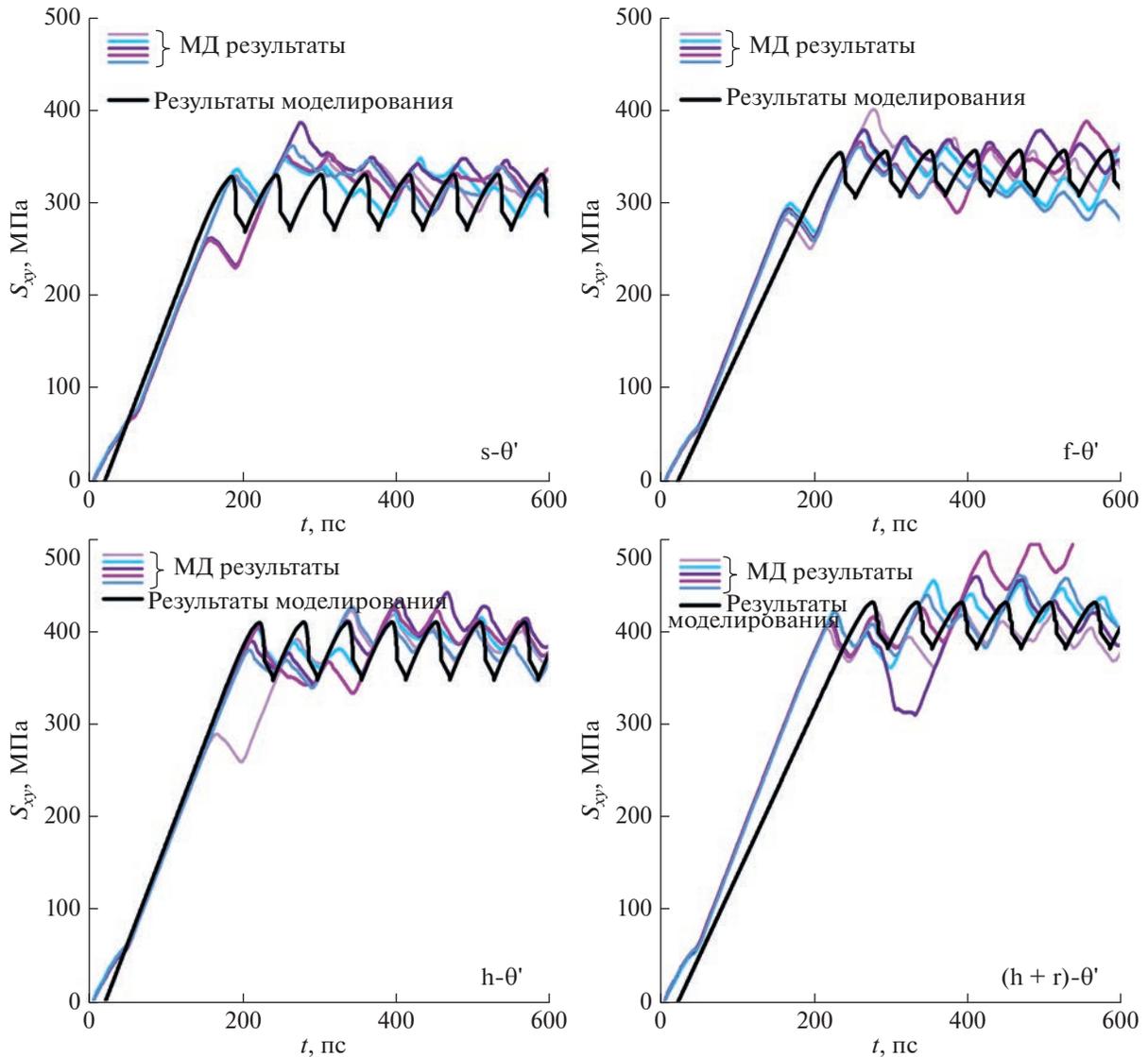


Рис. 4. Среднее напряжение в системах. Сравнение модели и результатов МД.

но критическое локальное сдвиговое напряжение для $s-\theta'$ толщиной 2.2 нм, оно оказалось равным 2.8 ГПа. В настоящей работе максимальное локальное сдвиговое напряжение для $s-\theta'$ составляет 2.6 ГПа при толщине включения 1.4 нм. Установлена зависимость напряжения перерезания $s-\theta'$ от ее толщины с коэффициентом пропорциональности 0.25 ГПа/нм.

Результаты МД используются для калибровки континуальной модели взаимодействия дислокаций с упрочняющими фазами, основанной на формировании петли Орована вокруг включения. Данные МД-моделирования свидетельствуют о том, что механизм взаимодействия Орована реализуется для всех типов включений. Ранее модель формирования петли Орована, основанная на МД-расчетах, была предложена в [26] и уточнена в [15]. Различие между типами включений напря-

мую связано с изменением энергии дислокационных сегментов, прилегающих к включению. Эта энергия зависит от деталей взаимодействия дислокаций и включения, определяемых на атомном уровне структурой включения. Поэтому мы используем эту энергию как постоянный параметр для каждого типа включений и подгоняем его к данным МД по зависимостям среднего напряжения от времени. Подробное описание модели, используемой в данной работе, можно найти в статье [15]. Зависимости напряжения от времени, полученные в соответствии с указанным выше подходом, представлены на рис. 4. Для сравнения использованы данные МД для 300 К. Результаты моделирования хорошо согласуются с поведением среднего напряжения в МД-системе. При комнатной температуре энергии дислокационных сегментов соответствуют значениям 0.8 и

0.96 эВ/б для $s\text{-}\theta'$ и $f\text{-}\theta'$; 1,1 и 1.23 эВ/б для $h\text{-}\theta'$ и $(h+r)\text{-}\theta'$ соответственно, где b – модуль вектора Бюргерса идеальной дислокации в алюминиевой матрице. Остальные параметры модели приведены в [15, 16]. Получено, что энергия дислокационных сегментов, прилегающих к упрочняющим фазам примерно на 40% выше в случае гибридных фаз $h\text{-}\theta'$ и $(h+r)\text{-}\theta'$, что связано с их более высоким сопротивлением сдвигу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено молекулярно-динамическое исследование сдвиговой прочности алюминиевых систем с упрочняющими включениями четырех типов, наблюдаемыми в реальных сплавах. Установлено, что для гибридных включений характерно более высокое сопротивление сдвиговой деформации по сравнению с рассмотренными однофазными включениями. В ранее предложенной континуальной модели подобраны энергетические параметры для всех типов структур в широком температурном интервале. Полученные результаты расчетов методом молекулярной динамики находятся в качественном согласии с данными континуального моделирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-71-10038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Polmear I.J.* Light metals: from traditional alloys to nanocrystals. 4rd ed. Oxford: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2006.
2. *McDowell D.L.* // *Int. J. Plast.* 2010. V. 26. P. 1280.
3. *Ковалевская Т.А., Данейко О.И.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 7. С. 1002; *Kovalevskaya T.A., Daneyko O.I.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 7. P. 776.
4. *Варюхин В.Н., Малащенко В.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2018. Т. 82. № 9. С. 1213; *Varyukhin V.N., Malashenko V.V.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2018. V. 82. No. 9. P. 1101.
5. *Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M.Y.* Phase transformations in metals and alloys. N.Y.: CRC Press, 2014.
6. *Konno T.J., Hiraga K., Kawasaki M.* // *Scripta. Mater.* 2001. V. 44. No. 8–9. P. 2303.
7. *Gao L., Li K., Ni S. et al.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 61. P. 25.
8. *da Costa Teixeira J., Cram D.G., Bourgeois L. et al.* // *Acta Mater.* 2008. V. 56. No. 20. P. 6109.
9. *Chen Y., Zhang Z., Chen Z. et al.* // *Acta Mater.* 2017. V. 125. P. 340.
10. *Ma Z., Zhan L., Liu C. et al.* // *Int. J. Plast.* 2018. V. 110. P. 183.
11. *Liu H., Papadimitriou I., Lin F.X., Lorca J.L. et al.* // *Acta Mater.* 2019. V. 167. P. 121.
12. *Zhou L., Wu C.L., Xie P. et al.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 75. P. 126.
13. *Bourgeois L., Medhekar N.V., Smith A.E. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 111. Art. No. 069901.
14. *Liu C., Ma Z., Ma P. et al.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. V. 733. P. 28.
15. *Krasnikov V.S., Mayer A.E., Pogorelko V.V. et al.* // *Int. J. Plast.* 2020. V. 125. P. 169.
16. *Krasnikov V.S., Mayer A.E., Pogorelko V.V.* // *Int. J. Plast.* 2020. V. 128. Art. No. 102672.
17. *Fomin E.V., Mayer A.E., Krasnikov V.S.* // *Int. J. Plast.* 2021. V. 146. Art. No. 103095.
18. *Mahata A., Zaeem M.A.* // *J. Cryst. Growth.* 2019. V. 527. Art. No. 125255.
19. *Haapalehto M., Pinomaa T., Wang L., Laukkanen A.* // *Comput. Mater. Sci.* 2022. V. 209. Art. No. 111356.
20. *Hirel P.* // *Comput. Phys. Comm.* 2015. V. 197. P. 212.
21. *Daw M.S., Foiles S.M., Baskes M.I.* // *Mater. Sci. Rep.* 1993. V. 9. 251.
22. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. Art. No. 8.
23. *Plimpton S.* // *J. Comp. Phys.* 1995. V. 117. P. 1.
24. *Apostol F., Mishin Y.* // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. Art. No. 054116.
25. *Stukowski A.* // *Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 18. Art. No. 015012.
26. *Krasnikov V.S., Mayer A.E.* // *Int. J. Plast.* 2019. V. 119. P. 21.

Shear strength of Al–Cu alloy with different types of hardening precipitates: molecular dynamics and continuum modeling

P. A. Bezborodova^{a, *}, V. S. Krasnikov^a, M. R. Gazizov^b, A. E. Mayer^a, V. V. Pogorelko^a

^aChelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

^bBelgorod State National Research University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: ibragimova-polin@mail.ru

A molecular dynamics study of the motion of dislocations in aluminum containing hardening copper precipitates is carried out. The paper considers the interaction of dislocation with four types of precipitates, the structure of which was determined in experimental work. The energy of dislocation segments attached to hardening phases is determined and used as a parameter of the continuum model of the dislocation-precipitate interaction. An increase in energy is observed for hybrid precipitates compared to non-hybrid ones.

Keywords: Al–Cu alloy, molecular dynamics, hardening precipitate, dislocation, shear strength

УДК 538.955

ИЗИНГОВСКИЙ НЕМАТИК В J_1 – J_2 МОДЕЛИ ГЕЙЗЕНБЕРГА НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ В РАМКАХ САМОСОГЛАСОВАННОЙ СПИН-ВОЛНОВОЙ ТЕОРИИ

© 2023 г. А. Н. Игнатенко¹, *, В. Ю. Ирхин¹

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

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

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Изучено изинговское нематическое упорядочение, изинговский нематический фазовый переход и температурное поведение параметров ближнего порядка в квантовой антиферромагнитной модели Гейзенберга со спином 1/2 на двумерной квадратной решетке с учетом обменных параметров первых и вторых соседей. Рассмотрены две версии самосогласованной спин-волновой теории: с вспомогательными псевдофермионами и без них.

DOI: 10.31857/S0367676523702721, EDN: FPDTER

ВВЕДЕНИЕ

В отличие от обычного векторного магнитного упорядочения с ненулевым средним спином $\langle S_i^\alpha \rangle$ (где $\alpha = x, y, z$, а i – узел решетки), нематическое магнитное упорядочение характеризуется средним значением тензора $\langle S_i^\alpha S_j^\beta \rangle$, нарушающим симметрию модели. Для модели Гейзенберга такой симметрией является $SO(3) \otimes \Lambda$ – произведение непрерывной группы спиновых вращений $SO(3)$ на дискретную группу симметрии решетки Λ .

В пионерской работе [1] было предложено, что одна из разновидностей нематического магнитного порядка реализуется в антиферромагнитной модели Гейзенберга

$$H = 1/2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1)$$

на двумерной квадратной решетке с обменом первых ($J_1 \geq 0$) и вторых ($J_2 > 0$) соседей при достаточно низких температурах $T > 0$ и $\eta = J_1/(2J_2) \ll 1$. При этом отличен от нуля нематический параметр порядка

$$\sigma = \langle \vec{S}_{i+\vec{e}_1} \cdot \vec{S}_i - \vec{S}_{i+\vec{e}_2} \cdot \vec{S}_i \rangle, \quad (2)$$

демонстрирующий различие ближнего магнитного порядка вдоль базисных векторов решетки \vec{e}_1 и \vec{e}_2 и нарушение симметрии решетки относительно поворотов на $\pi/2$. Поскольку симметрия

относительно поворотов решетки на π не нарушена, всего существует два состояния, отличающихся знаком σ и переходящих друг в друга при преобразованиях симметрии, т.е. нематическое упорядочение характеризуется изинговским параметром порядка. Отсутствие дипольного магнитного упорядочения с $\langle \vec{S}_i \rangle \neq 0$ при конечных T гарантируется теоремой Мермина–Вагнера. Компьютерное моделирование, проведенное в работах [2, 3], подтвердило существование нематической фазы. Изинговский нематик в J_1 – J_2 модели приобрел повышенный интерес в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости в пниктидах железа [4–6].

Среди теоретических подходов, использовавшихся для понимания температурных свойств изинговского нематика, особая роль принадлежит методу ренормгруппы [1] и приближению больших n (n – число компонент спина) [5]. Однако оба эти подхода применяются не прямо к модели Гейзенберга, а к некоей континуальной модели, предположительно описывающей низкотемпературную физику модели Гейзенберга. В настоящей работе мы исследуем квантовую антиферромагнитную модель Гейзенберга для спина $S = 1/2$ на двумерной квадратной решетке с обменом первых ($J_1 \geq 0$) и вторых ($J_2 > 0$) соседей при $\eta = J_1/(2J_2) < 1$ в более прямом подходе самосогласованной спин-волновой теории (ССВТ) и показываем существование в нем нематического

фазового перехода с температурой перехода, согласующейся с результатом ренормгруппы [1] при $\eta \ll 1$.

САМОСОГЛАСОВАННАЯ СПИН-ВОЛНОВАЯ ТЕОРИЯ

ССВТ является самосогласованным вариантом нелинейной спин-волновой теории, модифицированной для работы в состояниях без дальнего дипольного магнитного порядка [7]. Как и любая спин-волновая теория, ССВТ начинается с выбора классического основного состояния. Одним из таких состояний является “полосатый” антиферромагнитный порядок с волновым вектором $\vec{Q} = (\pi, 0)$, представляющий собой ферромагнитно упорядоченные цепочки, ориентированные вдоль \vec{e}_2 , намагниченность которых меняет знак при трансляции на \vec{e}_1 [1].

Следующий шаг состоит в замене спиновых операторов на их представление через бозевские операторы рождения и уничтожения, где последние играют роль отклонений направлений спинов от их положений в основном состоянии. Следуя работам [8, 9] мы используем представление Барьяхтара–Криворучко–Яблонского (БКЯ) [10, 11] для узлов с четными координатами вдоль вектора \vec{e}_1 , и обращенное во времени представление БКЯ для узлов с нечетными координатами вдоль вектора \vec{e}_1 :

$$S_j^z = e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \left(S^- : \overline{B_j^\dagger B_j} : \right), \quad (3)$$

$$S_j^+ = S_j^x + iS_j^y = \sqrt{2S} B_j, \quad (4)$$

$$S_j^- = S_j^x - iS_j^y = \sqrt{2S} \left(B_j^\dagger - \frac{1}{2S} : \widetilde{B_j^\dagger B_j^\dagger B_j} : \right), \quad (5)$$

где $\vec{r}_j = (x_j, y_j)$ – радиус-вектор узла решетки j ,

$$B_j = \begin{cases} b_j, & \text{если } e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} = 1, \\ b_j^\dagger, & \text{если } e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} = -1, \end{cases} \quad (6)$$

– операторы спиновых отклонений, совпадающие с бозевскими операторами уничтожения b_j либо с их обращением во времени b_j^\dagger , :: обозначает операцию нормального упорядочения бозевских операторов b_j и b_j^\dagger . Использование операции обращения времени вместо поворотов на 180 градусов в данном случае является лучшей альтернативой, поскольку сохраняет очевидной инвариантность модели относительно поворотов на угол φ вокруг оси z в спиновом пространстве при которых $B_j \rightarrow \exp(i\varphi) B_j$. Наконец,

$$\overline{B_i^\dagger B_i} = B_i^\dagger B_i + (2S+1) c_i^\dagger c_i, \quad (7)$$

$$\widetilde{B_i^\dagger B_i} = B_i^\dagger B_i + 2(2S+1) c_i^\dagger c_i, \quad (8)$$

где c_i и c_i^\dagger – операторы уничтожения и рождения псевдофермионов (ПФ). Без учета ПФ представление БКЯ трансформируется в представление Дайсона–Малева [12–14]. ПФ позволяют учесть кинематическое взаимодействие бозонов, отражающее конечность размерности пространства состояний спина $2S+1$. Представление Дайсона–Малева является точным только при условии выполнения ограничения $n_j \leq 2S$ на числа заполнения бозонов $n_j = b_j^\dagger b_j$, которое чрезвычайно сложно учесть. В представлении БКЯ можно не учитывать ограничений $n_j \leq 2S$, поскольку “нефизические” ПФ приводят к точному сокращению вкладов от “нефизических” бозонов с $n_j > 2S$. Это сокращение обеспечивается, в том числе, дополнительным фазовым множителем в выражении для свободной энергии

$$F = -T \ln \left(\text{Tr} \left\{ \exp \left(-\beta \left(H - \mu \sum_i S_i^z \right) - i\pi \sum_i c_i^\dagger c_i \right) \right\} \right), \quad (9)$$

который приводит к изменению статистики ПФ и отличает их от обычных фермионов. В выражении (9) $\beta = 1/T$ и мы, следуя [7], ввели химический потенциал μ , определяемый из уравнения $\partial F / \partial \mu = 0$ или, что то же самое, $\langle S_i^z \rangle = 0$. В этом подходе химический потенциал μ открывает щель в спектре спиновых волн $\sim \mu$, а когда она закрывается, происходит бозе-конденсация, соответствующая появлению дальнего дипольного магнитного порядка.

Подставляя представление (3)–(5) в (9), расцепляя члены четвертого порядка по операторам рождения и уничтожения по Хартри–Фоку и диагонализуя возникающий квадратичный гамильтониан преобразованием Боголюбова, получим

$$F = F_0 + T \sum_k \ln \left[2 \text{sh} \left(\frac{E(\vec{k})}{2T} \right) \right] - TN \ln \left(1 - e^{-\beta E_f} \right), \quad (10)$$

где N – полное число узлов решетки,

$$E(\vec{k}) = \sqrt{A(\vec{k}) A(\vec{k} + \vec{Q})} \quad (11)$$

– спектр бозонов,

$$A(\vec{k}) = S (J_{\text{eff}}(\vec{k}) - J_{\text{eff}}(\vec{Q})) - \mu, \quad (12)$$

$$E_f = -(2S+1) (SJ(\vec{Q}) + \mu) \quad (13)$$

– спектр ПФ,

$$J_{\text{eff}}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \gamma_{ij} J_{ij} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (14)$$

– фурье-образ параметров эффективного обменного взаимодействия

$$(J_{\text{eff}})_{ij} = \gamma_{ij} J_{ij}, \quad (15)$$

$$F_0 = \frac{S}{2} \sum_{ij} \gamma_{ij} J_{ij} [1 + S(2 - \gamma_{ij})] e^{i\bar{Q} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)} + N\mu \left(S + \frac{1}{2} \right). \quad (16)$$

Заметим, что параметры перенормировки обменного взаимодействия γ_{ij} также имеют смысл параметров ближнего порядка, поскольку

$$\langle \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \rangle = S^2 \gamma_{ij}^2 e^{i\bar{Q} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)}. \quad (17)$$

Величины γ_{ij} и μ определяются из условий стационарности свободной энергии, имеющих следующий вид

$$S\gamma_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\bar{k}} \begin{cases} \frac{A(\bar{k}) + A(\bar{k} + \bar{Q})}{4E(\bar{k})} \text{cth} \left[\frac{E(\bar{k})}{2T} \right] e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)}, & \text{если } e^{i\bar{Q} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)} = 1, \\ \frac{A(\bar{k}) - A(\bar{k} + \bar{Q})}{4E(\bar{k})} \text{cth} \left[\frac{E(\bar{k})}{2T} \right] e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)}, & \text{если } e^{i\bar{Q} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)} = -1, \end{cases} \quad (18)$$

$$0 = \left(S + \frac{1}{2} \right) \text{cth} \left[\frac{E_f}{2T} \right] - \frac{1}{N} \sum_{\bar{k}} \frac{A(\bar{k}) + A(\bar{k} + \bar{Q})}{4E(\bar{k})} \text{cth} \left[\frac{E(\bar{k})}{2T} \right]. \quad (19)$$

Устремляя в этих уравнениях E_f к бесконечности, можно получить версию уравнений ССВТ без ПФ, соответствующую представлению Дайсона–Малеева.

Ковариантность уравнений (18)–(19) относительно преобразований решетки явно нарушена присутствием в них волнового вектора \bar{Q} , и из того, что γ_{ij} – решение, не следует, что преобразованное γ_{ij} также является решением. Более того, можно убедиться в отсутствии полностью симметричных решений с совпадающими $\gamma_{ij} \neq 0$ для первых соседей вдоль векторов \bar{e}_1 (γ_{1x}) и \bar{e}_2 (γ_{1y}). Для несовпадающих γ_{1x} и γ_{1y} выражение (14) принимает вид

$$J_{\text{eff}}(\bar{k}) = 4J_2[\eta\gamma_{1x}\cos(k_x) + \eta\gamma_{1y}\cos(k_y) + \gamma_2\cos(k_x)\cos(k_y)], \quad (20)$$

где параметр γ_2 соответствует вторым соседям. Величины γ_{1x} , γ_{1y} , γ_2 и μ определим численным решением уравнений (18)–(19).

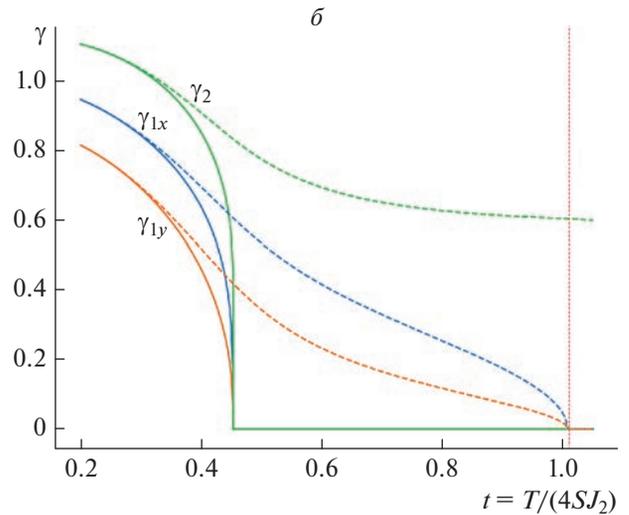
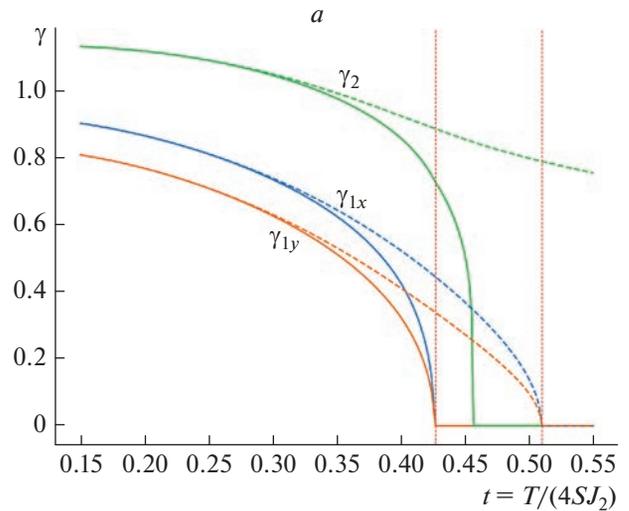


Рис. 1. Температурная зависимость параметров ближнего порядка для $S = 1/2$ и $\eta = 0.4$ (а), $\eta = 0.475$ (б). Сплошные (штриховые) линии соответствуют версии ССВТ без ПФ (с ПФ). Вертикальные тонкие пунктирные прямые линии отмечают точки нематического перехода второго рода.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны температурные зависимости параметров ближнего порядка γ_{1x} , γ_{1y} , γ_2 в версиях ССВТ с ПФ и без них для спина $S = 1/2$ для модели Гейзенберга на двумерной квадратной решетке. В области $T \ll E_f$ обе версии ССВТ практически не отличаются. При не слишком больших $\eta < 0.475$ обе версии демонстрируют нематический фазовый переход второго рода, в точке которого T_n параметры γ_{1x} и γ_{1y} одновременно обращаются в нуль, восстанавливая таким образом нарушенную симметрию решетки относительно поворотов на $\pi/2$. Переходы первого и второго родов различались по наличию либо от-

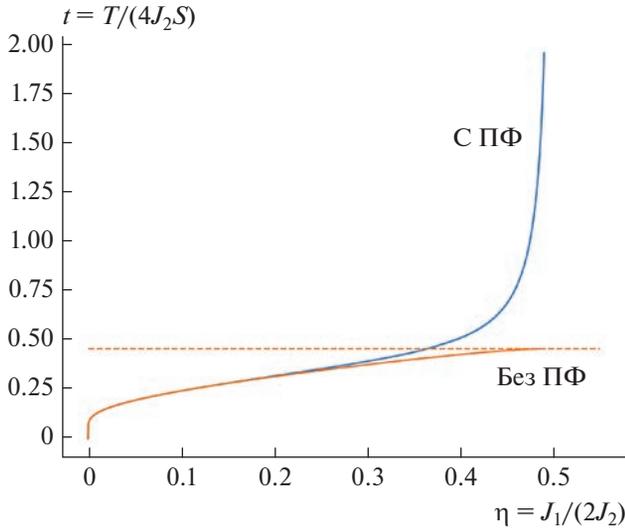


Рис. 2. Фазовые границы в координатах η - t для $S = 1/2$ в версиях ССВТ с псевдофермионами (одна сплошная линия) и без них (одна сплошная и одна штриховая линия). Сплошные (штриховые) линии соответствуют фазовым переходам второго (первого) рода.

существованию метастабильных состояний в точке перехода. При температуре T_0 выше температуры нематического перехода в версии без ПФ происходит еще один фазовый переход (на этот раз первого рода) в состояние, в котором полностью отсутствуют корреляции и $\gamma_{1x} = \gamma_{1y} = \gamma_2 = 0$. В версии с ПФ второй переход отсутствует. При достаточно больших $\eta \approx 0.475$ в версии без ПФ нематический переход сливается с переходом первого рода в трикритической точке.

На рис. 2 показана фазовая диаграмма в координатах η - T для обеих версий ССВТ и $S = 1/2$. В области малых $\eta \leq 0.2$ обе версии приводят к одинаковой температуре нематического перехода T_n . По мере приближения T_n к T_0 нарастает расхождение. При $\eta \approx 0.5$ значение T_n в версии с ПФ неограниченно возрастает, в то время как в версии без ПФ происходит слияние с T_0 . Температура перехода в состояние без корреляций $T_0 = 0.91081J_2$ не зависит от η .

Особый интерес представляет поведение T_n при $\eta \ll 1$. Так как T_n стремится к нулю, зависимость $T_n(\eta)$ определяется низкотемпературной физикой. Низкоэнергетические спин-волновые моды локализованы в окрестностях четырех точек зоны Бриллюэна $\vec{Q}_0 = (0, 0)$, $\vec{Q}_1 = \vec{Q} = (\pi, 0)$,

$\vec{Q}_2 = (0, \pi)$, $\vec{Q}_3 = (\pi, \pi)$ и имеют в пределе $\eta \rightarrow 0$ одинаковую энергию

$$E(\vec{Q}_i + \delta\vec{k}) \approx 4J_2S\gamma_2\sqrt{\delta k_x^2 + \delta k_y^2 + m^2}, \quad (21)$$

где

$$m = \sqrt{|\mu|/(2J_2S\gamma_2)} \quad (22)$$

имеет смысл обратной корреляционной длины. Выражение для m , полученное решением уравнения (19) при $T \rightarrow 0$, имеет хорошо известный экспоненциальный вид

$$m \sim t \exp[-\pi\gamma_2S_0/(2t)]/\gamma_2, \quad (23)$$

где $t = T/(4J_2S)$, S_0 – среднее значение магнитного момента в основном состоянии для $\eta = 0$ с учетом квантовых флуктуаций. Согласно [1], нематический фазовый переход происходит, когда $m \approx \eta$, что дает

$$t_n \approx \frac{\pi\gamma_2S_0}{2\ln(t_n/[\gamma_2\eta])} = \frac{0.5515}{\ln(t_n/(1.1571\eta))}, \quad (24)$$

где мы подставили значения $S_0 = 0.3034$ и $\gamma_2 = 1.1571$ из работы [7].

С другой стороны, численные данные, представленные на рис. 2 при $\eta < 0.1$ хорошо аппроксимируются формулой

$$t_n = a/(b + \ln(t_n/\eta)) \quad (25)$$

с $a = 0.502$ и $b = 1.29$, что находится в приемлемой согласии с оценкой (24).

Наконец, обсудим причину расхождения между двумя версиями ССВТ в области высоких температур. Из рис. 1б видно, что в версии с ПФ γ_2 не стремится к нулю при росте температуры, т.е. ближний порядок сохраняется даже при сколь угодно высоких температурах, что является нефизическим поведением. При очень высоких температурах свободная энергия определяется энтропией, равной

$$S_{\text{pf}} = N \ln(2S + 1) \quad (26)$$

в версии с ПФ и

$$S_b = N ([n_b + 1] \ln[n_b + 1] - n_b \ln[n_b]) \quad (27)$$

в версии без ПФ, где $n_b = S$ – число бозонов. Однако энтропия бозонов S_b больше энтропии S_{pf} при любых значениях спина S . Соответственно, когда к энтропийному вкладу в свободную энергию добавляется отрицательная энергия антиферромагнитных взаимодействий, система без ПФ будет иметь большую тенденцию к переходу в полностью разупорядоченное состояние, чем система с ПФ. При $\gamma_{ij} = 0$ мы имеем систему независимых спинов, для которых существует только кинематическое взаимодействие, которое точно учитывается ПФ. Однако для физического пове-

дения при $\gamma_{ij} \neq 0$ точному учету кинематического взаимодействия, как оказывается, должен соответствовать более точный учет динамического взаимодействия.

Таким образом, в работе было исследовано температурное поведение параметров ближнего порядка в двух версиях самосогласованной спин-волновой теории для квантовой антиферромагнитной модели Гейзенберга со спином $1/2$ с учетом обменных параметров для первых (J_1) и вторых (J_2) соседей: с вспомогательными псевдофермионами и без них. В обеих версиях ближний порядок при низких температурах нарушает симметрию модели относительно поворотов решетки на $\pi/2$ (изинговская нематическая фаза). При повышении температуры симметрия решетки восстанавливается посредством фазового перехода второго рода. Была вычислена зависимость безразмерной температуры фазового перехода t_n от отношения $\eta = J_1/(2J_2)$. Показано, что при $\eta \ll 1$ эта зависимость хорошо аппроксимируется формулой (25), согласующейся с результатом ренормгруппы [1].

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Квант” гос. рег. № 122021000038-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandra P., Coleman P., Larkin A.I. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 88.
2. Weber C., Capriotti L., Misguich G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. Art. No. 177202.
3. Capriotti L., Fubini A., Roscilde T., Tognetti V. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. Art. No. 157202.
4. Xu C., Müller M., Sachdev S. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. Art. No. 20501.
5. Fang C., Yao H., Tsai W., Hu J., Kivelson. S.A. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. Art. No. 224509.
6. Fernandes R.M., Chubukov A.V., Knolle J. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Art. No. 24534.
7. Takahashi M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 2494.
8. Irkhin V.Yu., Katanin A.A., Katsnelson M.I. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 1082.
9. Катанин А.А., Ирхин В.Ю. // УФН. 2007. Т. 177. № 6. С. 639; Irkhin V.Yu., Katanin A.A. // Phys. Usp. 2007. V. 50. No. 6. P. 613.
10. Барьяхтар В.Г., Криворучко В.Н., Яблонский Д.А. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 2. С. 602; Bar'yakhtar V.G., Krivoruchko V.N., Yablonskii D.A. // Sov. Phys. JETP. 1983. V. 58. No. 2. P. 351.
11. Барьяхтар В.Г., Криворучко В.Н., Яблонский Д.А. Функции Грина в теории магнетизма. Киев: Наукова думка, 1984. 336 с.
12. Dyson F.J. // Phys. Rev. 1956. V. 102. P. 1217.
13. Dyson F.J. // Phys. Rev. 1956. V. 102. P. 1230.
14. Малеев С.В. // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. С. 1010; Maleev S.V. // Sov. Phys. JETP. 1958. V. 6. P. 776.

Ising nematic in J_1 – J_2 square-lattice Heisenberg model within self-consistent spin-wave theory

A. N. Ignatenko^{a, *}, V. Yu. Irkhin^a

^aMikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia
*e-mail: ignatenko@imp.uran.ru

We study the Ising nematic ordering, the Ising nematic phase transition, and the temperature behavior of the short-range order parameters in spin $1/2$ quantum Heisenberg model on two-dimensional square-lattice with exchange parameters of nearest and next-nearest neighbors. Two versions of the self-consistent spin-wave theory with and without auxiliary pseudofermions are considered.

Keywords: magnetism with localized moments, low-dimensional magnetism, two-dimensional magnetism, Heisenberg model, J_1 – J_2 Heisenberg model on square lattice, Ising nematic, spin-wave theory, self-consistent spin-wave theory, modified spin-wave theory, pseudofermions

УДК 538.911

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ 2D СОТОВОГО ФРУСТРИРОВАННОГО МАГНЕТИКА $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$

© 2023 г. А. Е. Суслопарова¹*, Н. С. Фокин¹, А. И. Курбаков¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова”
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Гатчина, Россия

*E-mail: susloparkova_ae@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Методом нейтронной порошковой дифракции при температуре 35 К, слегка выше температуры Нелля, установлены особенности кристаллической структуры двух образцов слоистых сотовых оксидов одинакового стехиометрического состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, синтезированных из прекурсоров, $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, имеющих сходное кристаллическое строение, гексагональную пространственную группу $R\bar{6}_3/mc$, тип структуры P2, но со значительной разницей в расстояниях между слоями. Оба образца $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ кристаллизуются в ромбическую группу $Cmca$, с незначительными отличиями в параметрах элементарной решетки. Если $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ из калиевого прекурсора однофазный, то в соединении из натриевого прекурсора обнаружено 16 вес. % дополнительной фазы с той же стехиометрией $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, но более деформированной, с моноклинными искажениями, описываемыми пространственной группой $C2/m$.

DOI: 10.31857/S0367676523702733, EDN: EIJKT

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с общей формулой $\text{A}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ (А – одновалентный, чаще всего щелочной металл, М – переходный металл) относятся к большому классу слоистых сотовых оксидов, которые в последние годы интенсивно и всесторонне исследуются как по фундаментальным причинам, так и с точки зрения потенциального применения во многих современных наукоемких отраслях промышленности. $\text{A}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ представляют собой соединения, в которых одновалентные атомы инкапсулированы между слоистыми гексагональными каркасами оксидов переходных металлов и теллура. Сверхструктуру этих каркасов принято называть упорядочением типа пчелиные соты или просто сотовой, аналогичной графену. В последнее время появился даже термин “магнитный графен”. $\text{A}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ являются примером авангардного класса материалов с уникальными электрохимическими свойствами, с высокой ионной подвижностью, сложными конкурентными магнитными взаимодействиями, необычными фазовыми переходами и т.п., например, обзор [1].

С фундаментальной точки зрения слоистые оксиды привлекли значительное внимание в последнее десятилетие благодаря своему необычному двумерному магнетизму [2]. В первую очередь, это магнетизм квантовых спиновых жидкостей Китаева [3], магнетизм в условиях сильных спин-орбитальных взаимодействий [4], формирование

неколлинеарных и экзотических магнитных структур (в частности, скирмионов) [5], топологических изоляторов [6], мультиферроизм, квантовая суперпозиция состояний и т.п.

С точки зрения применения в наукоемких производствах, $\text{A}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ являются многофункциональными материалами для приложений, варьирующихся от хранения энергии [7], катализа [8], электрохимии (твердые электролиты с высокой ионной проводимостью [9, 10], материалы катодов аккумуляторов [11, 12]) до нелинейной оптики с генерацией второй гармоники [13, 14].

Уникальный набор физико-химических свойств напрямую связан с кристаллическим строением указанных оксидов, ключевыми из которых являются слоистое устройство в целом и сотовое строение отдельного кристаллического слоя. Среди соединений $\text{A}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ к настоящему времени наиболее исследованы натриевые составы с кобальтом и никелем, хотя и в них остается много нерешенных задач. Основной темой наших нейтронографических исследований слоистых оксидов с сотовой кристаллической структурой отдельного слоя был низкоразмерный фрустрированный магнетизм в соединениях $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ [15–19].

В данной работе мы методом нейтронной порошковой дифракции начали изучение литий-никелевого состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$. Насколько нам известно, это первое подобное исследование с

применением метода рассеяния нейтронов в мире. Сотовые слоистые оксиды $\text{Li}_2\text{Ni}_2^{2+}\text{TeO}_6$, демонстрируют более высокие напряжения (более 4 В) по сравнению с другими слоистыми оксидами или соединениями, содержащими Ni^{2+} [1]. Присутствие в соединениях ионов Te^{6+} в виде TeO_6^{6-} обеспечивает увеличение напряжения для компенсации окисления ионов Ni^{2+} . Это обусловлено тем, что электроотрицательные ионы TeO_6^{6-} ухудшают ковалентные свойства связи между кислородом и никелем. В свою очередь, это приводит к усилению ионного взаимодействия между этими ионами внутри слоя и, как следствие, увеличению напряжения в пределах вышеописанной величины. Благодаря этому свойству соединения типа $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ благоприятны для использования в качестве катода для аккумуляторов.

С точки зрения особенностей двумерного магнетизма, указанный состав представляет несомненный интерес из-за минимального ионного радиуса лития среди щелочных металлов, что может привести к совсем небольшому расстоянию между магнитными слоями, необходимости учета дополнительного межслойного магнитного взаимодействия (обычно обозначаемого J_5) и выхода за рамки наиболее распространенной теоретической модели описания магнитных состояний в двумерном магнетике J_1 – J_2 – J_3 [20, 21], учитывающей, кроме обменной связи между ближайшими соседями, J_1 , магнитные взаимодействия между вторыми J_2 и третьими J_3 соседями, реализованные за счет совместного упорядочения электронных орбиталей как магнитных, так и немагнитных атомов. В результате в системе становится возможной реализация фрустрации в магнитной подрешетке, а во-вторых, значительное усложнение природы основного магнитного состояния. Величины взаимодействий напрямую зависят от расстояний между атомами в элементарной ячейке (M–M и M–O–O–M), причем незначительные изменения этих расстояний существенно изменяют величины и даже характер магнитных взаимодействий. Поэтому, естественным первым шагом в исследовании конкретного соединения и температурной и полевой эволюции его магнитных свойств, должно быть прецизионное определение всех длин связей и валентных углов в пределах элементарной кристаллографической ячейки, что в нашем конкретном составе, содержащем легкие атомы кислорода и особенно лития, на фоне тяжелых атомов Ni и Te, возможно только методом нейтронной дифракции. Поставленная в нашем исследовании задача совсем не проста. В работе [22] была показана возможность синтеза состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ как минимум в трех разных кристаллических модификациях: неупорядоченная орторомбическая фаза с упорядочением теллура и сильным смешением катионов

Li/Ni, T[#]2-слоистая фаза и слоистая фаза O3. При этом соединения с разными кристаллическими строениями демонстрируют отличные друг от друга физические свойства, в том числе транспортные и электрохимические. Причем нельзя сделать однозначный выбор к какой кристаллической структуре нужно стремиться во время синтеза, так как соединения с разными кристаллическими модификациями обладают своими недостатками и достоинствами. Емкость неупорядоченной орторомбической структуры ближе всего к теоретической емкости состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$. Однако перемешивание катионов Li и Ni препятствует проводимости Li вдоль $\langle 110 \rangle$ пути в неупорядоченной структуре, которая появилась бы, если Li и Ni смешивались. Барьеры для диффузии Ni в структурах T[#]2 и O3 были низкими и похожими друг на друга, несмотря на разные механизмы диффузии и энергетическое предпочтение никелем октаэдрического окружения. Помимо переноса Ni^{2+} , слоистая O3 фаза не подвергается дальнейшим структурным трансформациям при циклировании.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые в работе поликристаллические $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ были получены путем ионнообменной реакции из двух прекурсоров: $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, подробнее технология и условия синтеза описаны в [23].

Для уточнения параметров элементарной ячейки, а также ее характеристик проводилась серия экспериментов на нейтронном порошковом дифрактометре G4.1 нейтронного центра LLB в Сакле, Франция. Монохроматизированное излучение с длиной волны $\lambda = 2.4283 \text{ \AA}$ было получено с использованием отражения $(hkl) = (002)$ фокусирующего монохроматора на основе пирографита. Для регистрации нейтронов используется мультidetекторная система с газообразным BF_3 , состоящая из 800 ячеек. Сканирование происходило в диапазоне углов $2\theta = 8^\circ$ – 88° , с шагом детектора 0.1° .

Обработка полученных экспериментальных нейтронограмм проводилась с использованием метода Ритвельда в программном пакете FullProf [24]. Для визуализации моделей кристаллических структур использовался программный пакет VESTA [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитные свойства оксидов $\text{A}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ проявляются при самых низких температурах, так как во многом они зависят от типа спинового упорядочения в основном магнитном состоянии. Нейтронные дифракционные исследования для получения информации о кристаллической структуре проводились на несколько градусов выше тем-

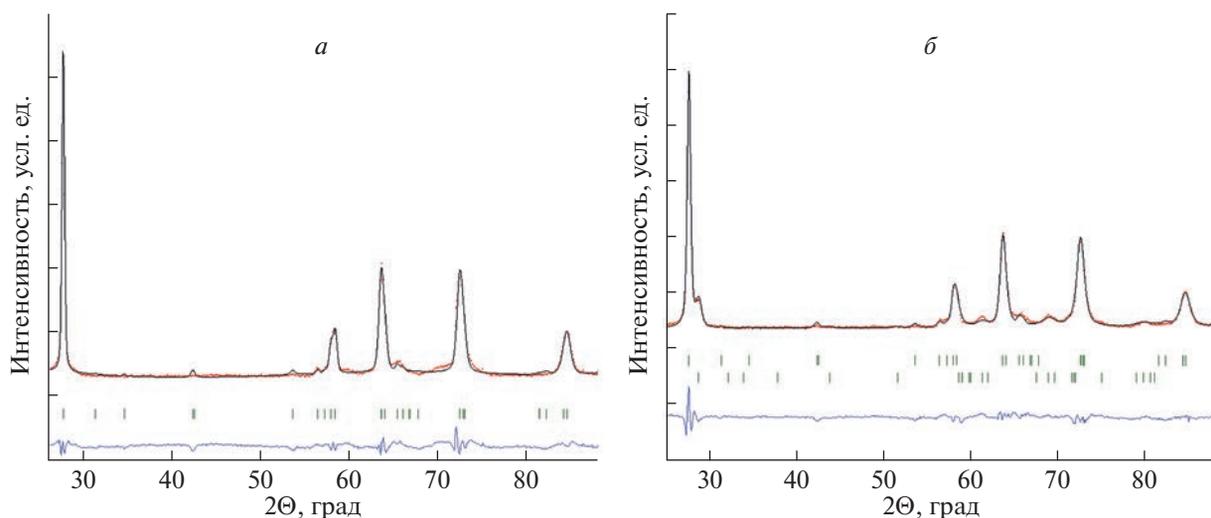


Рис. 1. Полнопрофильный анализ нейтронографических данных $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, полученного из (а) $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и (б) $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, зарегистрированных при $T = 35$ К. Красные точки – экспериментальные данные, черная сплошная линия – расчетный профиль, синяя линия – разница между экспериментальными данными и расчетной кривой, зеленые вертикальные риски – положение брэгговских рефлексов для каждой фазы. Представлена область существования дифракционных пиков в измеренном диапазоне углов рассеяния.

пературы начала магнитного упорядочения (температуры Нееля), т.е. в парамагнитном состоянии. В этом случае наблюдается исключительно ядерное рассеяние нейтронов, так как отсутствует дополнительный вклад от магнитного упорядочения. Такой подход имеет целый ряд преимуществ по сравнению с обычно применяемой дифракцией при комнатной температуре, хотя и требует использования криогенного оборудования. В нашем случае нейтронография при температуре $T = 35$ К позволяет построить модель кристаллической структуры вблизи упорядоченного магнитного состояния. Тогда эту модель можно непосредственно использовать при полнопрофильной обработке чисто магнитного нейтронного рассеяния, что улучшает точности обработки. Кроме того, в нашем случае образцы содержат атомы легких элементов, которые находятся в межслойном пространстве и обладают высокой подвижностью при достаточно высоких температурах. В данном конкретном исследовании необходимо по возможности избежать вклада в дифрактограммы тепловых колебаний атомов, которые могут иметь довольно сложный характер, затрудняющих их адекватный учет.

Важным моментом применения такого подхода определения и описания кристаллической структуры является необходимость уверенности в том, что в температурном интервале от низких до комнатных температур, где образец находится в парамагнитном состоянии, не происходит никаких структурных переходов, что было нами проконтролировано сравнительным анализом нейтронографических результатов при $T = 35$ К с результатами рентгеновской дифракции при комнатной температуре.

Кристаллическая структура соединения $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ уже изучалась ранее наряду с электро-

химическими и магнитными свойствами с использованием порошковой дифракции рентгеновского излучения в работах [22] и [26]. С хорошей точностью при комнатной температуре была определена принадлежность к ромбической пространственной группе $Srca$ и параметры решетки a , b и c , а такие характеристики элементарной ячейки как: координаты атомов, их тепловые параметры, межатомные расстояния и величины валентных углов определены с недостаточной достоверностью, что связано с низкой чувствительностью рентгеновского излучения к положению легких атомов (Li и O). Дополнительно усложняет обработку присутствие тяжелых элементов, таких как теллур и никель. Поэтому использование именно нейтронной дифракции позволяет не только уточнить кристаллическую модель, но и восполнить пробелы в структурных параметрах.

Одной из целей нашего исследования является сравнение кристаллических структур и их параметров двух образцов одного стехиометрического состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, синтезированных одинаковой методикой, но из разных прекурсоров $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$.

Прекурсоры для нашего соединения – $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ кристаллизуются в центросимметричную гексагональную пространственную группу $P6_3/mcm$ (структура типа P2). Магнитоактивные слои состоят из октаэдров TeO_6 и NiO_6 , расположенных в виде гексагональной сетки, имеющих общие ребра вдоль плоскости ab . Вдоль направления оси c происходит чередование магнитоактивных слоев с немагнитными KO_6 или NaO_6 , где калий или натрий находится в

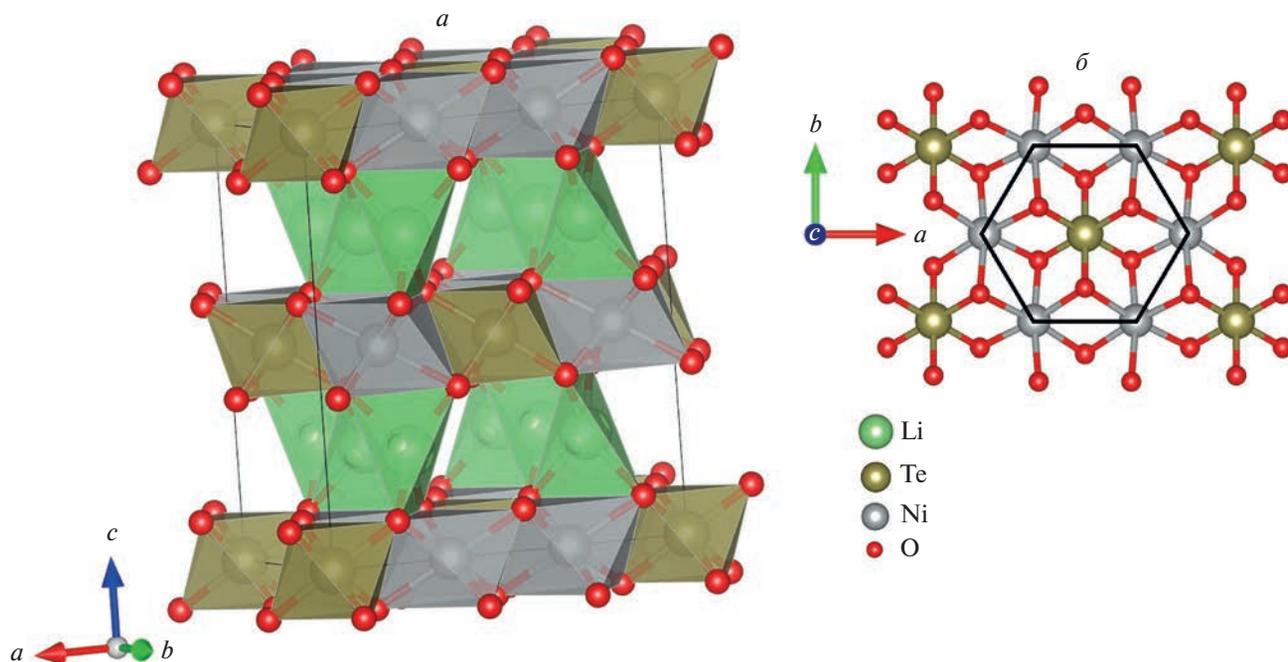


Рис. 2. Модель кристаллической структуры соединения $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (а). Геометрия отдельного слоя Ni_2TeO_6 (б).

центре треугольной призмы, в вершинах которой находятся атомы кислорода [11, 18].

В связи с тем, что атом лития имеет меньшие размеры, по сравнению с замещённым натрием или калием, при ионном обмене происходит формирование тетраэдрической конфигурации щелочного металла (LiO_4), что приводит к сдвигу магнитоактивных слоев и образованию микроструктурных дефектов.

В результате обработки полученных нейтронограмм была выбрана модель, демонстрирующая наилучшую сходимость экспериментальных данных с теоретическим нейтронным рассеянием от предложенной структуры. Обработанные методом Ритвельда нейтронограммы двух соединений представлены на рис. 1. $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ кристаллизуется в пространственную группу $Cmca$, и представляет собой попеременное чередование маг-

нитоактивных (из катионов Ni^{2+} и Te^{6+}) и немагнитных (Li^{+1}) слоев. При этом каждый отдельный слой характеризуется гексагональной (сотовой) упаковкой кислородных тетраэдров с катионом в центре (рис. 2).

Информация о структурных параметрах основной фазы $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ – положении атомов в элементарной ячейке, заселенностях атомных позиций, длинах связи и величинах валентных углов приведена в табл. 1.

В соединении $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, изготовленном из $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, проведена обработка нейтронного рассеяния, не описываемого в рамках основной кристаллической модели. Было обнаружено 16% примесной фазы с пространственной группой $C2/m$. Это дополнительная фаза, образовавшаяся в процессе приготовления образца наряду с основной ($Cmca$).

Таблица 1. Кристаллографические данные при температуре $T = 35$ К для $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, полученного из $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (1-й образец). Пространственная группа $Cmca$, параметры решетки: $a = 9.0009(7)$ Å, $b = 5.1432(4)$ Å, $c = 10.1564(2)$ Å. Объем элементарной ячейки $V_{\text{cell}} = 470.17(9)$ Å³. И аналогичные данные для $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, полученного из $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (2-й образец), пространственная группа $Cmca$, параметры решетки: $a = 8.9878(9)$ Å, $b = 5.1459(6)$ Å, $c = 10.1469(19)$ Å. Объем элементарной ячейки $V_{\text{cell}} = 469.30(11)$ Å³

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a		y/b		z/c		Заселенность позиции
		1-й образец	2-й образец	1-й образец	2-й образец	1-й образец	2-й образец	
Li	8e	0.25	0.25	0.573(7)	0.619(8)	0.25	0.25	0.5
Ni	8d	0.329(2)	0.334(2)	0	0	0	0	0.5
Te	4a	0	0	0	0	0	0	0.25
O1	16g	0.348(2)	0.3477(2)	0.347(2)	0.355(2)	0.1078(14)	0.1057(1)	1
O2	8f	0	0	0.320(4)	0.314(4)	0.103(3)	0.108(2)	0.5

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, полученного из $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (1-й образец) и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (2-й образец)

	Межатомные расстояния (Å)			Валентные углы (град.)		
	1-й образец	2-й образец	теоретический расчет [27]		1-й образец	2-й образец
Ni–O1	2.09(2)	2.09(2)	2.09	Ni–O2 – Ni	95.5(1)	95.4(1)
Ni–O2	2.08(2)	2.08(1)	2.09	Ni–O1–Ni	89.6(9)	89.2
Ni–Ni (между слоями)	5.27(7)	5.18(2)	–	Ni–Ni–Ni	118.9(9)	121.9(3)
Te–O1	1.92(2)	1.89(1)	1.96	O1–Ni–O1	80.3(1)	90.8(1)
Te–O2	1.95(2)	1.95(2)	1.96	O2–Ni–O2	84.5(2)	84.6(2)
Li–O1	2.05(2)	2.10(3)	1.99			

Основная фаза с пространственной группой $Cmca$ представляет собой структуру типа $T^{\#}2$, (где T – тетраэдрическая кислородная координация, 2 – количество слоев с переходными металлами в элементарной ячейке). Вторая фаза с пространственной группой $C2/m$ представляет собой тип $O3$, (где O – октаэдрическая координация, 3 – количество слоев с переходными металлами в одной элементарной ячейке). Описанные структуры уже были исследованы в работе [22] с использованием рентгеновской дифракции в широком диапазоне температур (25–800°C) с выявлением частичного фазового перехода структуры типа $T2$ в $O3$ в диапазоне температур 500–700°C.

В рамках нашей работы была использована низкотемпературная нейтронная дифракция ($T =$

$= 35$ K), что позволило более точно определить структурные параметры.

Ромбическая кристаллическая структура основной фазы $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ ($Cmca$) практически не имеет различий в зависимости от выбранного прекурсора.

Структура типа $O3$ (пространственная группа $C2/m$) является искаженным вариантом структуры типа $T2$ ($Cmca$). Она представляет собой также слоистую конфигурацию, содержащую ионы Te^{6+} , Ni^{2+} внутри отдельного слоя. Один кислородный октаэдр с атомом теллура в центре окружен 6-ю кислородными октаэдрами с атомами никеля. Магнитные слои чередуются вдоль направления оси c с немагнитными слоями, содержащими атомы Li^+ в тетраэдрической кислородной координации. Важно отметить, что обработка нейтронных дифрактометрических данных указывает на наличие в обоих образцах микроструктурных деформаций, связанных с разницей размеров атомов Na , K и Li .

Результаты расчетов избранных межатомных расстояний и валентных углов в $Cmca$ структуре $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и их сравнение для двух образцов, полученных из $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (1-й образец) и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ (2-й образец) представлены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом были изучены особенности кристаллической структуры двух образцов одинакового стехиометрического состава $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, изготовленных методом ионообменной реакции из $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$. Используя метод нейтронной порошковой дифракции, как более информативный, уточнены кристаллические структуры и определены с хорошей точностью их параметры при $T = 35$ K, в парамагнитном состоянии образцов чуть выше температуры Нееля.

Оба образца $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ кристаллизуются в ромбическую пространственную группу $Cmca$, с незначительными отличиями в параметрах решетки. Единственным значимым отличием явля-

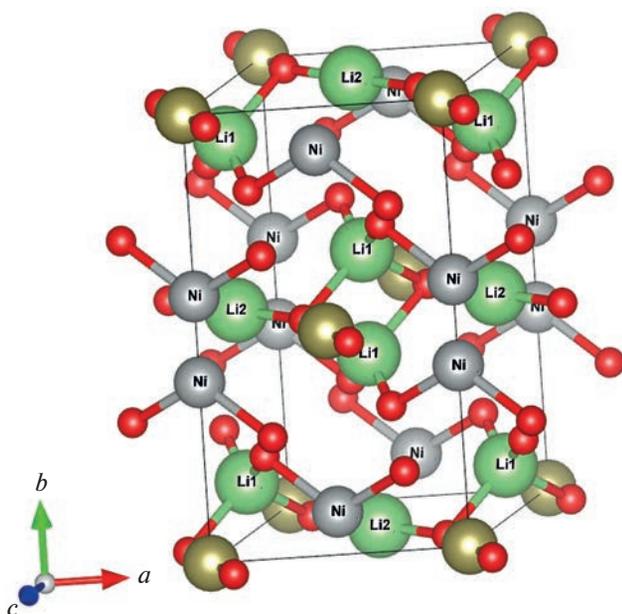


Рис. 3. Модель кристаллической структуры второй фазы, найденной в $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, синтезированного из $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, пространственная группа $C2/m$.

ется позиция иона Li, что возможно связано с наличием во втором образце 16 вес. % дополнительной фазы с той же стехиометрией $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, но более деформированной с моноклинными искажениями, описываемыми пространственной группой $C2/m$.

Авторы выражают искреннюю благодарность и признательность к. х. н., доценту Химического факультета Южного федерального университета Налбандяну Владимиру Бабкеновичу за любезно предоставленные образцы и сотрудничество.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00290).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kanyolo G.M., Masese T., Matsubara N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 3990.
2. Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева А.А., Маркина М.М. Низкоразмерный магнетизм. М.: Физматлит, 2018. 304 с.
3. Kitaev A. // Ann. Phys. 2006. V. 32. P. 2.
4. Стрельцов С.В., Хомский Д.И. // УФН. 2017. Т. 187. № 11. С. 1205; Streltsov S.V., Khomskii D.I. // Phys. Usp. 2017. No. 6. P. 1121.
5. Tokura Y., Kanazawa N. // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 2857.
6. Bauer A., Pfleiderer C. // Springer Ser. Mater. Sci. 2016. V. 228. P. 1.
7. Pu Y., Liu Y., Liu D. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 17271.
8. Kadari R., Velchuri R., Sreenu K et al. // Mater. Res. Express. 2016. V. 3. Art. No. 115902.
9. Evstigneeva M.A., Nalbandyan V.B., Petrenko A.A. et al. // Chem. Mater. 2011. V. 23. P. 1174.
10. Sau K., Kumar P.P. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 18030.
11. Masese T., Yoshii K., Yamaguchi Y. et al. // Nature Commun. 2018. V. 9. Art. No. 3823.
12. Yang Z., Jiang Y., Deng L. et al. // J. Power Sources. 2017. V. 360. P. 319.
13. Jia Zh., Jiang X., Lin Zh., Xia M. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 16388.
14. Kuchugura M.D., Kurbakov A.I., Zvereva E.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 45. No. 7. P. 17070.
15. Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Podchezertsev S.Y. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. Art. No. 024417.
16. Stratan M.I., Shukaev I.L., Vasilchikova T.M. et al. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 13545.
17. Korshunov A., Safiulina I., Kurbakov A. // Phys. Stat. Sol. B. 2020. V. 257. Art. No. 1900232.
18. Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Podchezertsev S.Yu. et al. // J. Alloys Compounds. 2020. V. 820. Art. No. 153354.
19. Курбаков А.И., Коршунов А.Н., Пирогов А.Н. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 2. С. 271; Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Pirogov A.N. et al. // Crystallography Rep. 2021. V. 66. No. 2. P. 267.
20. Fouet J.B., Sindzingre P., Lhuillier C. // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 20. P. 241.
21. Li P.H.Y., Bishop R.F., Farnell D.J.J., Campbell C.E. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. Art. No. 144404.
22. Grundish N.S., Seymour I.D., Henkelman G., Goode-nough J.B. // Chem. Mater. 2019. V. 31. P. 9379.
23. Politaev V.V., Nalbandyan V.B., Petrenko A.A. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 684.
24. Rodriguez-Carvajal J. // Phys. B. 1993. V. 55. P. 192.
25. Izumi F., Momma K. // Solid State Phenom. 2007. V. 130. P. 15.
26. Vasilchikova T., Vasiliev A., Evstigneeva M. et al. // Materials. 2022. V. 15. P. 2563.
27. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.

Features of the crystal structure of 2D honeycomb frustrated magnet $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$

A. E. Susloparova^a, *, N. S. Fokin^a, A. I. Kurbakov^a

^aKonstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute, National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300 Russia

*e-mail: susloparova_ae@pnpi.nrcki.ru

Using neutron powder diffraction at a temperature of 35 K, slightly above the Neel temperature, the features of the crystal structure of two samples of layered honeycomb oxides of the same stoichiometric composition $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ synthesized from precursors, $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ and $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$, were determined. They have a similar crystal structure, hexagonal space group $P63/mcm$, structure type P2, but there is a significant difference in the distances between the layers. Both $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ samples crystallize into the orthorhombic space group $Cmca$, with minor differences in the unit lattice parameters. If $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ from the potassium precursor is single-phase, then the compound from the sodium precursor contains 16 wt % of an additional phase with the same $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ stoichiometry, but more deformed with monoclinic distortions described by the $C2/m$ space group.

Keywords: neutron powder diffraction, full-profile analysis, quasi-two-dimensional oxide, honeycomb crystal structure

УДК 538.915

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОГИДРАТОВ И ЛЬДОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ *ab initio* МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2023 г. М. Б. Юнусов^{1, *}, Р. М. Хуснутдинов^{1, 2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Удмуртский федеральный научный центр Уральского отделения Российской академии наук”, Ижевск, Россия

*E-mail: mukhammadbek@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Для решеток газовых гидратов со структурой sI и sH, а также для льдов I_h и I_{II} проведены расчеты диэлектрических тензоров $\epsilon_{jk}(\omega)$, оптических спектров поглощения $R(\omega)$ и отражения $a(\omega)$, а также плотности электронных состояний $N(E)$. Рассмотрена зависимость диэлектрической проницаемости от типа гостевых молекул в гидрате sI.

DOI: 10.31857/S0367676523702745, EDN: GEYSCG

ВВЕДЕНИЕ

Гидраты – комплексные кристаллические соединения, в водной решетке которых при нуклеации заключаются молекулы низкомолекулярных газов, таких как H₂, N₂, Ar, Kr, Xe, CO₂, H₂S, CH₄, C₂H₆ и т.д. [1]. Формируясь в недрах природных зон, где имеются оптимальные термобарические условия (океанические прибрежные зоны, зоны вечной мерзлоты), гидраты, как правило, образуют кубические структуры sI, sII или гексагональную структуру sH [2]. Гидрат sI (рис. 1a) является наиболее распространенным в природе и представляет наибольший интерес для науки и промышленности, поскольку данный тип гидрата образуется на основе важных для энергетической отрасли углеводородных газов (метан, этан) [3, 4]. Решетка гидрата sI имеет молекулярные полости D-типа и T-типа, и не обладает фиксированным порядком в расположении протонов. D-полость описывается геометрической формулой 5¹² (образована 12-ю пятиугольниками), содержит 20 молекул H₂O и имеет характерный диаметр $d \approx 5 \text{ \AA}$. T-полость описывается геометрической формулой 5¹²6², содержит 24 молекулы H₂O и имеет характерный диаметр $d \approx 6 \text{ \AA}$. Гидрат sH (рис. 1б) образуется при наличии двух типов гидратообразующих газов, например CH₄ и C₅H₁₀. Молекулы с меньшим радиусом заполняют малые D- и D'-полости, а крупные молекулы заполняют большие E-полости. D'-полость описывается геометрической формулой 4³5⁶6³, содержит 20 молекул H₂O и имеет характерный диаметр $d \approx 5 \text{ \AA}$. E-полость описывается геометрической формулой 5¹²6⁸, со-

держит 36 молекул H₂O и имеет характерный диаметр $d \approx 9 \text{ \AA}$. Гидраты относятся к клатратным системам – кристаллам, в решетке которых имеются вакантные полости, способные включать различные молекулы. Перспективы применения клатратных систем, в частности гидратов, подогревают интерес со стороны науки и промышленности. Гидраты широко используются в технологиях фильтрации воды и в качестве резервуаров для хранения газов [5]. Кроме того, большие запасы метана в газогидратных месторождениях в недрах Земли, по некоторым оценкам достигающие 10¹⁸ м³, могут стать главными источниками углеводородного топлива [3]. Механические, тепловые, оптические и электронные характеристики газовых гидратов и льдов практически идентичны, однако, гидраты, в отличие от льдов, являются нестехиометрическими комплексными соединениями, включающими различные газы в своих кристаллических полостях.

Гексагональный лед I_h – это наиболее распространенная в природе твердая фаза воды. Молекулы воды в льде I_h выстраиваются в гексагональную решетку, похожую на пчелиные соты (рис. 1в), в узлах решетки располагаются атомы кислорода, а, ребра образованы водородными связями между ними. Расположение атомов водорода в кристаллических решетках гидратов подчиняется правилу льда Бернала–Фаулера [6]. Лед I_h является протоннеупорядоченной структурой, что означает, что существует множество равных по потенциальной энергии конфигураций решетки, отличных по распределению ядер

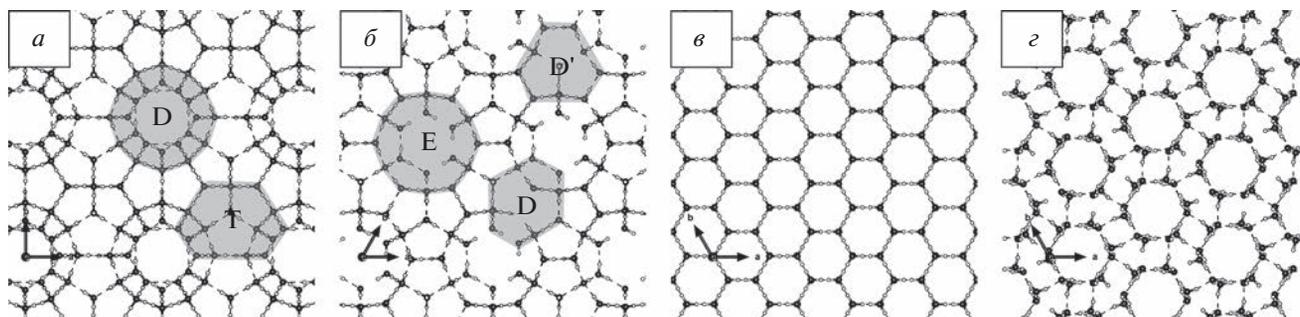


Рис. 1. Кристаллические решетки гидрата sI (а), гидрата sH (б), льда I_h (в), льда I_{II} (г). В узлах решетки находятся атомы кислорода, ребра образованы и водородными O–H связями.

атомов водорода, и каждая из этих конфигураций подчиняется правилу Бернала–Фаулера. В условиях повышенного давления, $p \in [0.2; 0.5]$ ГПа, которое реализуется в недрах Земли, гексагональный лед переходит в фазу льда I_{II} (рис. 1г) [7]. Лед I_{II} обладает протонным упорядочением и имеет кристаллическую структуру в виде параллельно расположенных гексагональных каналов, которые способны включать гостевые молекулы размером до 3.5 Å (гелий, водород) [8], тем самым проявляя свойства клатратных соединений.

Достаточно много работ экспериментального и теоретического плана посвящено исследованию теплофизических и механических свойств, структурных особенностей, процессов нуклеации и диссоциации льдов и газовых гидратов [1–12]. Важное теоретическое и практическое значение имеет изучение электронных свойств [13, 14], диэлектрических тензоров и оптических спектров [15–24] кристаллических решеток льдов и гидратов, которые из-за технических ограничений остаются недостаточно изученными. Знания об диэлектрических и оптических свойствах клатратных соединений способствуют совершенствованию электромагнитных методов разведки и анализа месторождений газогидратов. На сегодняшний день существует метод электромагнитной съемки с контролируемым источником (MCSEM), с помощью которого можно получить данные по электросопротивлению пласта породы глубиной до 4 км и судить о наличии в нем отложений газовых гидратов [16]. Так же, активно применяется метод “Time-Domain Reflectometry, TDR”, с помощью которого можно получить данные по объемным диэлектрическим характеристикам образца и оценить концентрацию газового гидрата в нем [17]. По этой причине, практической значимостью обладают сведения об диэлектрических и оптических характеристиках льдов, которые позволяют отличать потенциальные газогидратные отложения от массива льдов, не содержащих газа.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Первопринципные расчеты были выполнены для следующих систем: решетки льдов I_h и I_{II} , решетки гидратов sI и sH, решетки гидрата sI с содержанием газов Xe, H_2S , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 . Был принят во внимание характер заполнения полостей различными газами: небольшие молекулы Xe, H_2S , CH_4 способны включаться как в малые D-полости, так и большие T-полости, в то время как молекулы CO_2 , C_2H_6 и C_3H_8 способны заполнить лишь T-полости. Кристаллические решетки исследуемых в данной работе систем представлены на рис. 1.

Диэлектрические и оптические характеристики были рассчитаны методом первопринципного моделирования с использованием теории функционала плотности [25, 26]. Реализация данного метода возможна благодаря переходу от волновых функций к электронной плотности (1) и дальнейшему решению системы уравнений Кон–Шэма (2) с учетом эффективного одноэлектронного самосогласованного потенциала (3), который представляет собой сумму внешнего потенциала, кулоновского потенциала и производной от обменно-корреляционной энергии.

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\varphi_{i\sigma}(r)|^2, \quad (1)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right)\varphi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(r), \quad (2)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(r) &= V_{\text{ext}}(r) + V_H(r) + V_{\text{XC}}(r) = \\ &= V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{n(r')dr'}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(r)]}{\delta n(r)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Моделирование производилось в специализированном пакете VASP [27, 28], в котором для описания ион-электронных взаимодействий реализован псевдопотенциальный подход. Принцип псевдопотенциалов заключается в замене быстро осциллирующих волновых функций электронов вблизи атомных ядер на более гладкие функции, с сохранением нормы волновой функции и потенциала ядер. Это позволяет значительно оптимизировать расчеты. В данной работе использован

Таблица 1. Статические диэлектрические тензоры льдов и гидратов. Оси z сонаправлены с векторами с элементарных ячеек на рис. 1

Система	ϵ_{xx}	ϵ_{xy}	ϵ_{xz}	Система	ϵ_{xx}	ϵ_{xy}	ϵ_{xz}
	ϵ_{yx}	ϵ_{yy}	ϵ_{yz}		ϵ_{yx}	ϵ_{yy}	ϵ_{yz}
	ϵ_{zx}	ϵ_{zy}	ϵ_{zz}		ϵ_{zx}	ϵ_{zy}	ϵ_{zz}
I_h	1.879	0.000	0.000	$sI + H_2S$	1.996	0.001	0.001
	0.000	1.879	0.000		0.001	1.971	0.000
	0.000	0.000	1.887		0.001	0.000	1.972
I_{II}	2.013	0.000	0.000	$sI + CO_2$	1.754	0.002	0.001
	0.000	2.013	0.000		0.002	1.752	0.001
	0.000	0.000	2.041		0.001	0.001	1.877
sH	1.610	-0.001	-0.001	$sI + CH_4$	1.855	0.001	0.001
	-0.001	1.608	-0.001		0.001	1.852	0.000
	-0.001	-0.001	1.620		0.001	0.000	1.852
sI	1.628	0.001	0.000	$sI + C_2H_6$	1.905	0.002	0.000
	0.001	1.625	0.000		0.002	1.903	0.001
	0.000	0.000	1.625		0.000	0.001	1.937
$sI + Xe$	2.005	0.001	0.001	$sI + C_3H_6$	2.010	0.002	0.001
	0.001	2.003	0.000		0.002	2.008	0.000
	0.001	0.000	2.003		0.001	0.000	1.964

псевдопотенциал PAW (метод спроецированных плоских волн) [29]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближения обобщенных градиентов (GGAPBE) [29, 30]. Минимизация энергии системы осуществлялась с помощью алгоритма RMM-DIIS [31]. Использовано разбиение k -пространства сеткой размером $2 \times 2 \times 2$, достигнута сходимость по энергии 10^{-4} эВ. На ячейки моделирования наложены периодические граничные условия.

Расчет статического диэлектрического тензора выполнялся в рамках теории возмущений функционала плотности с использованием функции “LEPSILON= .TRUE.” в пакете VASP. Для вычисления частотно-зависимой диэлектрической функции использовался запуск расчетов в VASP с использованием функции “LOPTICS= .TRUE.”. Тензор $\epsilon(\omega)$ вычисляется после достижения основного состояний электронной подсистемы на основе одночастичных волновых функций электронов. Мнимая часть тензора определяется суммированием по всем состояниям с использованием уравнения:

$$\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{v,c,k} 2W_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+qe\alpha} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck} | u_{vk+qe\beta} \rangle^* \quad (4)$$

где индекс k – номера k -точек в зоне Бриллюэна, W_k – вес k -точек, индексы s и v относятся к электронным состояниям зоны проводимости и валентной зоны, а u_{ck} – это периодическая часть орбитальной волновой функции в k -точке. Действительная часть частотно-зависимого диэлектрического тензора вычисляется на основе мнимой части с использованием соотношений Крамера–Кронига:

$$\epsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Диэлектрический тензор $\epsilon_{ik}(\omega)$ характеризует распространение электромагнитного излучения различной частоты в объеме диэлектрика (6). Статический тензор диэлектрической проницаемости ϵ_{ik} представляет собой предельный случай ($\omega \rightarrow 0$) тензора $\epsilon_{ik}(\omega)$ и описывает поле в диэлектрике, помещенном в постоянное электрическое поле.

$$D_i = \epsilon_{ik}(\omega) E_k. \quad (6)$$

Для каждой кристаллической системы был рассчитан статический диэлектрический тензор ϵ_{ik} , который представлен в табл. 1. Кристаллические решетки льда I_h и гидрата sH обладают гексагональной симметрией, а кристаллическая решетка льда I_{II} – тригональной симметрией. Теоретически, решетки I_{II} , I_h и sH в плане диэлектрического тензора и оптических свойств должны являться одноосными системами [32]. Действительно, результаты расчета диэлектрической проницаемости (табл. 1) показывают, что для систем I_h , I_{II} и sH имеются выделенные оси ϵ_{zz} , которые совпадают с векторами s элементарных ячеек на рис. 1. Гидрата sI является кубическим и должен демонстрировать изотропию в отношении диэлектрических и оптических свойств, то есть диагональные компоненты диэлектрического тензора должны совпадать ($\epsilon_{zz} = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$), что и было подтверждено расчетами. Для льда I_h значение диэлектрической константы составило $\epsilon \approx 1.88$, для

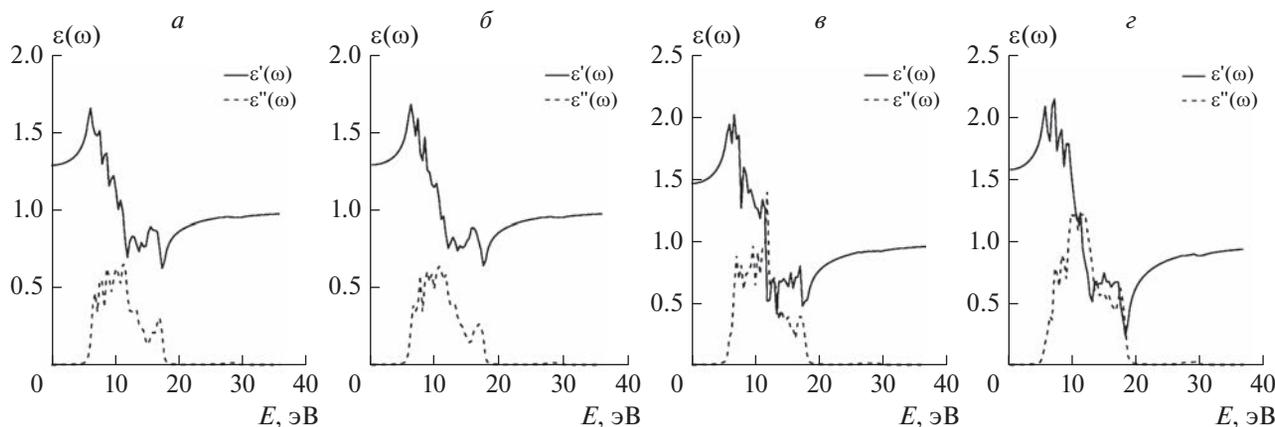


Рис. 2. Действительные $\epsilon'(\omega)$ и мнимые $\epsilon''(\omega)$ части диэлектрической функции для гидрата sH (а), гидрата sI (б), льда I_h (в), льда I_{II} (г).

льда I_{II} $\epsilon \approx 2.01$, для решетки гидрата sH $\epsilon \approx 1.61$, для решетки гидрата sI $\epsilon \approx 1.63$. В случае, когда решетка гидрата sI включает различные газы, наблюдается увеличение значений компонент диэлектрического тензора. Так, для гидрата Хе диэлектрическая проницаемость составила в среднем $\epsilon \approx 2.00$, для гидрата H_2S $\epsilon \approx 1.98$, для гидрата CH_4 $\epsilon \approx 1.85$, для гидрата C_2H_6 $\epsilon \approx 1.92$, для гидрата C_3H_6 $\epsilon \approx 1.98$, что выше значения для незаполненного каркаса sI $\epsilon \approx 1.63$. Таким образом, за счет вклада молекул газа в поляризуемость кристалла гидрата, происходит увеличение значения диэлектрической проницаемости. Для гидрата sI с включением молекул, чья симметрия близка к сферической (Хе, H_2S , CH_4 , C_2H_6 и C_3H_6), компоненты ϵ_{zz} , ϵ_{xx} , ϵ_{yy} близки по величине. При этом гидрат sI с содержанием молекулы CO_2 имеет выраженную анизотропию вдоль оси z ($\epsilon_{zz} \approx 1.88$, $\epsilon_{xx} \approx \epsilon_{yy} \approx 1.75$). Это связано с тем, что молекула CO_2 имеет вытянутую форму и, находясь в эллипсоидной Т-полости, занимает фиксированную ориентацию с минимальным значением энергии. Данный эффект был рассмотрен в работе [33]. Упорядоченное расположение молекул CO_2 в элементарной ячейке кристалла sI приводит к анизотропии диэлектрических свойств вдоль соответствующей оси.

Частотно-зависимые компоненты диэлектрического тензора $\epsilon_{ik}(\omega)$ для каркасов гидратов sI, sH и льдов I_h , I_{II} были рассчитаны по формуле (7), усреднены и представлены на рис. 2.

$$\epsilon_{ik}(\omega) = \epsilon'_{ik}(\omega) + i\epsilon''_{ik}(\omega). \quad (7)$$

Представленные образцы льдов и гидратов имеют подобный вид зависимости диэлектрической функции от частоты внешнего электромагнитного поля. Функции $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ позволяют рассчитать множество важных оптических характеристик среды, таких как отражение $R(\omega)$, поглощение $a(\omega)$, показатели преломления $n(\omega)$ и

$k(\omega)$, а также функция потерь $L(\omega)$ [34]. В данной работе приведем лишь результаты расчета спектров отражения $R(\omega)$ и поглощения $a(\omega)$ с использованием формул (8) и (9) (рис. 3). Формулы приведены в системе единиц, где $c = 1$.

$$R(\omega) = \frac{|\sqrt{\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)} - 1|^2}{|\sqrt{\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)} + 1|^2}, \quad (8)$$

$$a(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} - \epsilon'(\omega) \right]^{1/2}. \quad (9)$$

На спектрах отражения $R(\omega)$ продемонстрировано, что излучение, отраженное от решеток I_h , I_{II} sI и sH, распределяется в диапазоне энергий фотонов $E \in [5, 20]$ эВ, т.е. в ближней ультрафиолетовой области. На спектрах $a(\omega)$ показано, что в плане оптического поглощения, рассматриваемые кристаллы также проявляют активность области $E \in [5, 20]$ эВ. Главные пики поглощения находятся на уровне 11.8 эВ и соответствуют переходам 2p-электронов молекул воды решетки гидрата.

На следующем этапе работы были получены плотности электронных состояний $N(E)$ для кристаллических структур sI, sH, I_h , и I_{II} . Как видно на рис. 4а, распределение электронной плотности для льдов и незаполненных решеток гидратов имеют схожий вид и характеризуются ненулевой электронной плотностью в диапазоне $-19 \dots -17$ эВ, который соответствует s-электронам кислорода, ненулевой электронной плотностью в диапазоне $-6.6 \dots 0$ эВ, что соответствует валентной зоне (s-электроны водорода и p-электроны кислорода), а так же слабо заселенной зоной проводимости на уровнях 5.4–12 эВ. Запрещенная зона в гидратах и льдах составляет ≈ 5.5 эВ, что соответствует выраженным диэлектрикам. Плотность электронных состояний гидрата sI с включением молекулы метана в D- и Т-полости представлена на рис. 4б, для гидрата sI с включением молекулы углекислого газа в Т-полости на рис. 4в. На ука-

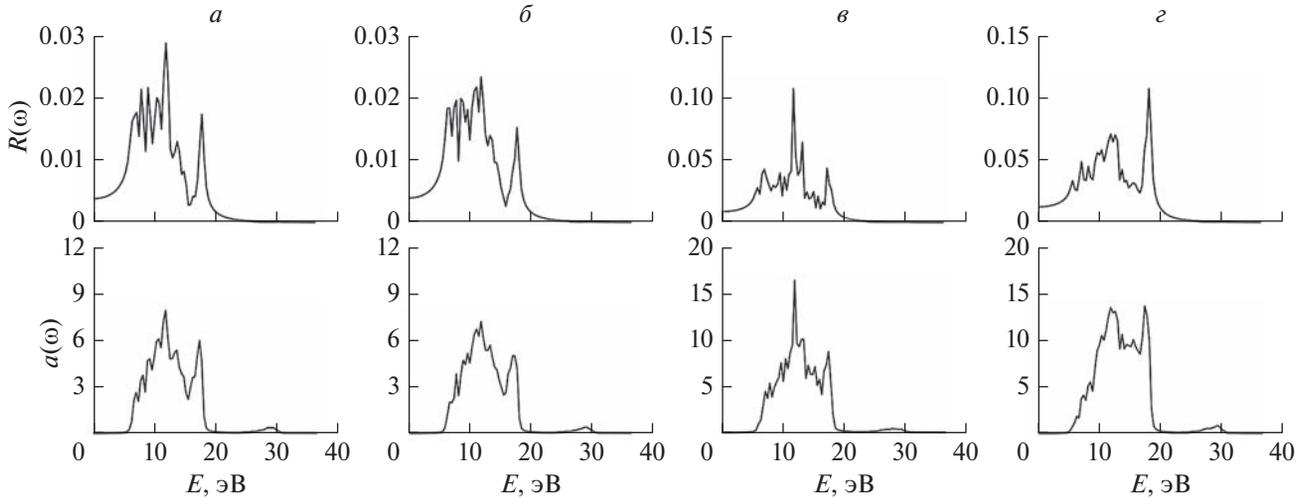


Рис. 3. Рассчитанные спектры отражения $R(\omega)$ и поглощения $a(\omega)$ для гидрата sH (а), гидрата sI (б), льда I_h (в), льда I_{II} (г).

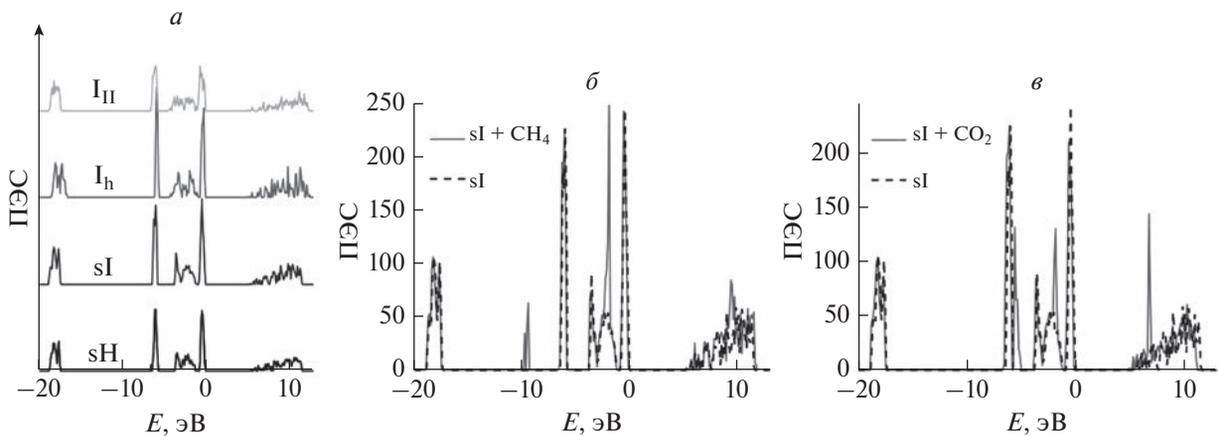


Рис. 4. Плотности электронных состояний (ПЭС) для льдов и решеток гидратов (а), для гидрата sI с содержанием метана (б) и гидрата sI с содержанием CO_2 (в).

занных графиках наблюдается пик электронной плотности на уровне 10 эВ, связанный с наличием атома углерода в полостях решетки. Кроме того, наблюдается смещение электронной плотности в сторону меньших энергий в присутствии гостевой молекулы, особенно этот эффект заметен при включении молекулы углекислого газа. Снижение энергии электронной подсистемы свидетельствует о стабилизации клатратного каркаса молекулами газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате серии квантовомеханических расчетов методом функционала плотности были получены статические диэлектрические тензоры ϵ_{ik} для льдов I_h , I_{II} , незаполненных решеток гидратов sI, sH, а также для гидратов sI с содержанием распространенных в природе гидратообразователей (Xe, H_2S , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8). Рассчитаны комплексные частотно-зависимые диэлектрические

функции $\epsilon(\omega)$ в диапазоне энергий $E \in [0; 40]$ эВ для льдов I_h и I_{II} и клатратных каркасов sI и sH. Диэлектрические функции были использованы для расчета спектров отражения $R(\omega)$ и поглощения $a(\omega)$. Показано, что в плане поглощения $a(\omega)$ и отражения $R(\omega)$ рассматриваемые кристаллы проявляют оптическую активность в области $E \in [5, 20]$ эВ. Главные пики поглощения находятся на уровне 11.8 эВ и соответствуют переходам $2p$ -электронов молекул воды решетке. Были получены плотности электронных состояний $N(E)$, которые для кристаллических структур sI, sH, I_h , и I_{II} имеют идентичный характер и имеют ширину запрещенной зоны ≈ 5.5 эВ. На графиках плотности электронных состояний гидрата sI с включением молекулы метана и углекислого газа наблюдается незначительное смещение электронной плотности в сторону меньших энергий, что свидетельствует о стабилизации клатратного каркаса молекулами газа. Полученные в данной работе электронные, диэлектрические и оптические характеристики гид-

ратов sI, sH и льдов I_h, I_{II} могут иметь как важное фундаментальное, так и практическое значение, способствуя развитию электромагнитных методов обнаружения и анализа газогидратных месторождений.

Крупномасштабные квантовомеханические расчеты выполнялись на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00508).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. CRC Press, 2007. 752 p.
2. Takeuchi F., Hiratsuka M., Ohmura R. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. No. 12. Art. No. 124504.
3. Makogon Y.F. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2010. No. 2. P. 45.
4. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. // Росс. хим. журн. 2003 Т. 47. № 3. С. 5.
5. Su F., Bray C.L., Carter B.O. et al. // Adv. Mater. 2009. V. 21. No. 23. Art. No. 2382.
6. Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. No. 515. P. 420.
7. Fortes A.D., Wood I.G., Brodholt J.P., Vocadlo L. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. No. 8. Art. No. 4567.
8. Жданов Р.К., Белослудов В.Р., Божко Ю.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. № 12. С. 821.
9. Киров М.В., Манаков А.Ю., Солодовников С.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 11. С. 1635; Kirov M.V., Manakov A.Y., Solodovnikov S.F. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. P. 1535.
10. Шибков А.А., Казаков А.А., Верченев А.А., Золотов А.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 12. С. 1699; Shibkov A.A., Kazakov A.A., Verchenov A.A., Zolotov A.E. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2007. V. 71. No. 12. P. 1656.
11. Van-der Waals J.H. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 184.
12. Монаков А.Ю., Дядин Ю.А. // Росс. хим. журн. 2003. Т. 47. № 3. С. 28.
13. Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 2. С. 308; Yunusov M.B., Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. // Phys. Solid State. 2021. V. 63. No. 2. P. 372.
14. Yunusov M.B., Khusnutdinoff R.M. // J. Phys. Conf. Ser. 2022. V. 2270. No. 1. Art. No. 012052.
15. Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 2. С. 328.
16. Jing J.E., Chen K., Deng M. et al. // J. Asian Earth Sci. 2019. V. 171. P. 201.
17. Wright J.F., Nixon F.M., Dallimore S.R. // Proc. ICGH-4 (Yokohama, 2002). P. 1.
18. Wang Z., Yang L., Deng R. et al. // arXiv:1902.10914. 2019.
19. Kang H., Jung S., Koh D.Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 587. P. 14.
20. Takeya K., Zhang C., Kawayama I. et al. // Appl. Phys. Exp. 2009. V. 2. No. 12. Art. No. 122303.
21. Takeya S., Ripmeester J.A. // Proc. ICGH-11 (Edinburgh, 2011). P. 1.
22. Kobayashi K. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. No. 21. P. 4317.
23. Артемов В.Г., Волков А.А., Сысоев Н.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 1. С. 67; Volkov A.A., Artemov V.G., Volkov A.A., Sysoev N.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. P. 59.
24. Волков А.А., Васин А.А., Волков А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1241; Volkov A.A., Vasin A.A., Volkov A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1053.
25. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
26. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 4A1133.
27. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. 1996. V. 54. No. 16. P. 11169.
28. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. 1999. V. 59. No. 3. P. 1758.
29. Perdew J.P. // In: Electronic Structures of Solids' 91. Berlin: Akademie Verlag, 1991.
30. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. No. 18. Art. No. 3865.
31. Pulay P. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. No. 2. P. 393.
32. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М: Физматлит, 2005. 652 с.
33. Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М. // Учен. зап. физ. фак-та. Моск. ун-та. 2022. № 4. С. 2240702.
34. Sun L., Zhao X., Li Y. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. No. 9. Art. No. 093519.

Dielectric and optical properties of gas hydrates and ice: *ab initio* simulation results

M. B. Yunusov^{a, *}, R. M. Khusnutdinoff^{a, b}

^aKazan (Volga region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

^bUdmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426068 Russia

*e-mail: mukhammadbek@mail.ru

The dielectric tensors $\epsilon_{ik}(\omega)$, optical absorption spectra $R(\omega)$, reflection spectra $a(\omega)$ and the density of electronic states $N(E)$ have been calculated for the lattices of gas hydrates with the structure sI and sH, as well as for ice I_h and I_{II}. The dependence of the dielectric permittivity on the type of guest molecules in the sI hydrate is considered.

УДК 538.955

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ Fe/Pt/Fe С УЧЕТОМ РЕЛАКСАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

© 2023 г. М. Ю. Макеев¹, *, М. В. Мамонова¹

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

*E-mail: mihailmaki603@gmail.com

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Численно изучено влияние поверхностной релаксации, а именно равновесного изменения межплоскостного расстояния, на значения магнитных и энергетических характеристик системы Fe/Pt/Fe. Исследован вклад спин-орбитального взаимодействия на величину энергии магнитной анизотропии в зависимости от толщины ферромагнитной пленки.

DOI: 10.31857/S0367676523702757, EDN: FPNWLH

ВВЕДЕНИЕ

Теория функционала спиновой плотности (SDFT) — это достаточно точный подход к статической электронной проблеме многих тел для равновесного электронного газа, который широко используется в огромном количестве исследований для описания различных свойств основного состояния, как магнитных, так и немагнитных твердых тел.

Одним из свойств, рассматриваемых в данной работе, является магнитокристаллическая анизотропия, т.е. стремление системы ориентировать свою намагниченность преимущественно в одном направлении по отношению к кристаллической решетке.

Такое свойство является одним из важнейших свойств магнитных материалов, а также привлекательно для технологического применения в приборостроении и информационных технологиях, а также в области спинтроники. Однако магнитокристаллическая анизотропия представляет интерес и для фундаментальной физики.

Ab initio расчеты энергии магнитной анизотропии E_{MA} представляют особую сложность. Во-первых, существуют большие технические трудности, так как получение E_{MA} означает, что нужно с большой точностью вычислить разность значений полной энергии для разных ориентаций намагниченности. Во-вторых, на расчетное значение E_{MA} могут влиять факторы, которые трудно контролировать, в том числе многочастичные эффекты, выходящие за рамки приближения локальной плотности (LDA) [1–3].

Последовательно чередующиеся проводящие слои ферромагнитных и немагнитных материалов многослойной структуры Fe/Pt/Fe позволяют добиться эффектов гигантского магнитосопротивления. Магнитные свойства ферромагнитных пленок Fe и поведение обменно-связанных структур на их основе интенсивно исследуются.

Исследование релаксации показывает, что наличие неоднородной картины межатомных расстояний вызывает заметное изменение величины E_{MA} и также, может являться причиной переориентации намагниченности в атомах. Работы других авторов подтверждают данное суждение. В работе [3] исследовалась роль релаксации на E_{MA} для кластеров с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой переходных металлов. В [4] изучали влияние релаксации на E_{MA} для проволоки Co на краю ступеньки Pt(111). В обеих работах наблюдается улучшение количественного описания E_{MA} при учете поверхностной релаксации.

Исследование пленки Fe на поверхности различных немагнитных металлов, в том числе и Pt вызывает большой интерес и у экспериментаторов, ведь чтобы исследовать основные структурные свойства и их связь с магнитными свойствами, полезно использовать эпитаксиальную пленку, поскольку кристаллографическая ориентация может контролироваться ориентацией подложки. Так в работах [4–8] на монокристаллических подложках были приготовлены эпитаксиальные пленки FePt. Исследование показало, что и толщина пленки, и выбор материала подложки, и ориентация поверхностной грани может оказывать влияние на преобладающий тип E_{MA} . В

работе [9] изучали пленку Fe на Au, в зависимости от толщины пленки, для грани (100), с помощью формализма Кона–Корринги–Ростокера (ККР). Так, например, для толщин пленок в монослой и два атомных слоя преобладает перпендикулярная анизотропия, при больших толщинах анизотропия становится плоскостной. Так же, на тип преобладающей анизотропии оказывает влияние и подложка, на которой располагается пленка. Исследования в работе [10] показали, что для пленки Fe на W(110) всегда преобладает плоскостная анизотропия, в то время как на Cr(110) для малых толщин пленки наблюдается анизотропия типа “легкая” ось, а свыше трех монослоев, преобладает плоскостная анизотропия. Расчеты, основанные на подходе функции Грина, полностью релятивистского метода ККР с приближением локальной плотности и идеализированной геометрии, воспроизводящей объемную структуру подложки, для монослоя Fe на поверхности Pt(111) показали преобладание плоскостной анизотропии [11].

В работе [1] для грани (100), с помощью теоретического подхода *ab-initio* изучалось влияние поверхностной релаксации на значение энергии магнитной анизотропии. Результаты показали, что поверхностная релаксация может оказать влияние не только на значение $E_{\text{МА}}$, но и на преобладающий тип анизотропии. Так, для системы Fe/Pt в случае без релаксации наблюдается плоскостная анизотропия, в тоже время, при учете релаксации преобладает перпендикулярная анизотропия.

Мы сосредоточились на исследовании влияния поверхностной релаксации на значение энергетической и магнитной составляющей с помощью формализма SDFT и расчета самосогласованной зонной структуры. Под поверхностной релаксацией, мы имеем ввиду изменение межплоскостного расстояния атомов. Форма и объем ячейки остаются неизменными.

Также было исследовано влияние толщины ферромагнитной пленки на значение энергии магнитной анизотропии. Изучен вклад спин-орбитального взаимодействия в значение энергии магнитной анизотропии. Были изучены все поверхностные грани с низким значением индекса Миллера.

В нашей работе уже исследовались эффекты анизотропии без учета релаксации [12]. Была показана зависимость $E_{\text{МА}}$ от толщины подложки и пленки. Также, был рассчитан параметр анизотропии, для дальнейшего применения в расчетах методом Монте-Карло [13]. В данной работе стояла задача углубиться в исследование эффектов анизотропии для трехслойной системы Fe/Pt/Fe, а также изучить воздействие поверхностной релаксации на эти эффекты.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Ab initio расчеты проводились с использованием теории функционала спиновой плотности, реализованной с помощью пакета VASP [14] с применением метода проекционных присоединенных волн (PAW) с Пердью–Берка–Эрнзерхофа (PBE) версией обобщенного градиентного приближения (GGA). Величина параметров сходимости выбиралась нами на основе наших исследований, представленных в работе [15].

Работа сфокусирована на исследовании влияния релаксации на значение энергии магнитной анизотропии $E_{\text{МА}}$ и значение магнитных моментов атомов при изменении толщины ферромагнитной пленки Fe, с фиксированной толщиной подложки Pt. Влияние толщины подложки на значение $E_{\text{МА}}$ уже изучалось нами в работе [12]. В данной работе, акцент делался на изменении толщины пленки от 1 монослоя до 7 атомных слоев, в то время как толщина подложки была фиксированной и составляла 3 атомных слоя. Были исследованы все поверхностные грани с низкими индексами Миллера. Для сохранения инверсионной симметрии ферромагнитная пленка располагалась с двух сторон. Величина постоянной решетки была получена нами ранее в результате расчетов с проведением полной оптимизации кристаллической структуры и составила $3.87125(3) \text{ \AA}$ [15].

Энергия магнитной анизотропии рассчитывалась как разность двух значений полной энергии системы с направлениями магнитных моментов перпендикулярно и параллельно плоскости $\Delta E_{\text{МА}} = E_{\perp} - E_{\parallel}$. При значении $\Delta E_{\text{МА}} > 0$ преобладает ориентация магнитных моментов параллельно плоскости, что соответствует плоскостной анизотропии. При $\Delta E_{\text{МА}} < 0$ энергетически более выгодна ориентация магнитных моментов перпендикулярно плоскости, что соответствует анизотропии типа “легкая” ось.

Для пленки Fe использовалась ГЦК структура подложки Pt. Использование в наших расчетах при задании суперъячейки одного атома в слое не позволяет отследить реконструкционный переход пленки Fe из структуры ГЦК в объемно-центрированную кубическую структуру (ОЦК) при больших толщинах пленки. Безусловно, при изучении $E_{\text{МА}}$ необходимо учитывать структурные аспекты. Необходимы расчеты, предполагающие одновременное, неограниченное изменение геометрии кристаллической структуры. Чтобы провести подобные расчеты, необходимо использовать несколько атомов в слое, однако использование даже одного атома в слое в случае неколлинеарных магнитных расчетов предполагает огромные вычислительные затраты. Например, уже для монослойной пленки, вычисления с учетом спин-орбитального взаимодействия, требуют 2.5 Гб памяти, приходящейся на ядро и 34 ч расчетов [15].

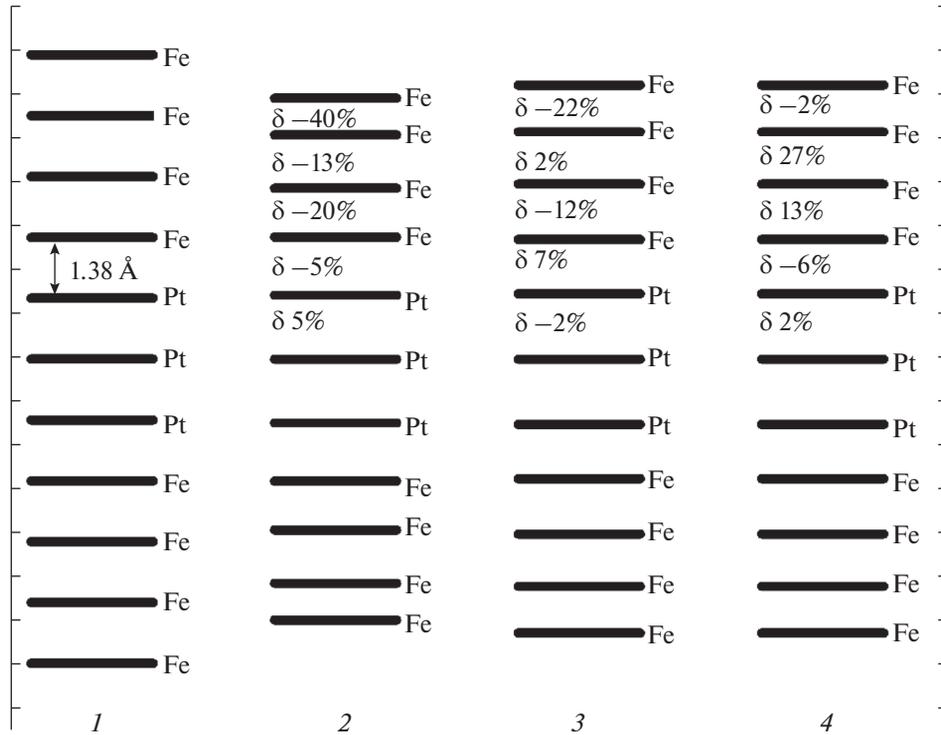


Рис. 1. Влияние поверхностной релаксации на положение атомных плоскостей в системе Fe/Pt/Fe; δ – параметр релаксации. Начальное положение атомов (1); релаксация немагнитной системы (2); релаксация магнитной системы с направлением вектора намагниченности в плоскости (3); релаксация магнитной системы с направлением вектора намагниченности перпендикулярно плоскости (4).

Учет релаксации проводился следующим образом. Сначала проводилась поверхностная релаксация немагнитной системы. То есть происходило изменение только позиций атомов. Размер и форма ячейки оставались неизменными. Затем, используя полученную отрелаксированную, немагнитную систему, было рассмотрено два случая. В первом случае проводились расчеты магнитной системы без учета релаксации с сохранением объема, формы ячейки и координат атомов. Во втором случае произведены расчеты магнитной системы с учетом поверхностной релаксации, то есть учитывалось изменение положений атомов.

На рис. 1 представлены расчеты влияния поверхностной релаксации на положение атомов в

системе. Вычислен параметр поверхностной релаксации δ представляющий собой относительное изменение межплоскостного расстояния в процентах. Видно, что межплоскостное расстояние после релаксации между атомами Fe меньше, чем между атомами Pt. Наибольшее сжатие произошло у атома, находящегося на поверхности. Направление магнитного момента оказывает существенное влияние на параметр релаксации, меняя не только значение, но и характер смещения.

Результаты расчетов значения полной энергии, приходящейся на атом, в зависимости от толщины ферромагнитной пленки железа представлены в табл. 1. Мы видим, что релаксация оказывает незначительное влияние на значение приведенной

Таблица 1. Рассчитанные значения энергии, приходящейся на атом, с учетом релаксации и без, для граней (100), (110), (111)

	(100)		(110)		(111)	
	E , мэВ/ат.	E , мэВ/ат. С релакс.	E , мэВ/ат.	E , мэВ/ат. С релакс.	E , мэВ/ат.	E , мэВ/ат. С релакс.
Fe ₁	-6.782	-6.817	-6.804	-6.830	-6.833	-6.860
Fe ₂	-7.163	-7.207	-7.025	-7.060	-7.208	-7.218
Fe ₃	-7.344	-7.446	-7.275	-7.329	-7.270	-7.405
Fe ₄	-7.498	-7.586	-7.388	-7.446	-7.495	-7.520
Fe ₅	-7.611	-7.685	-7.462	-7.685	-7.584	-7.599

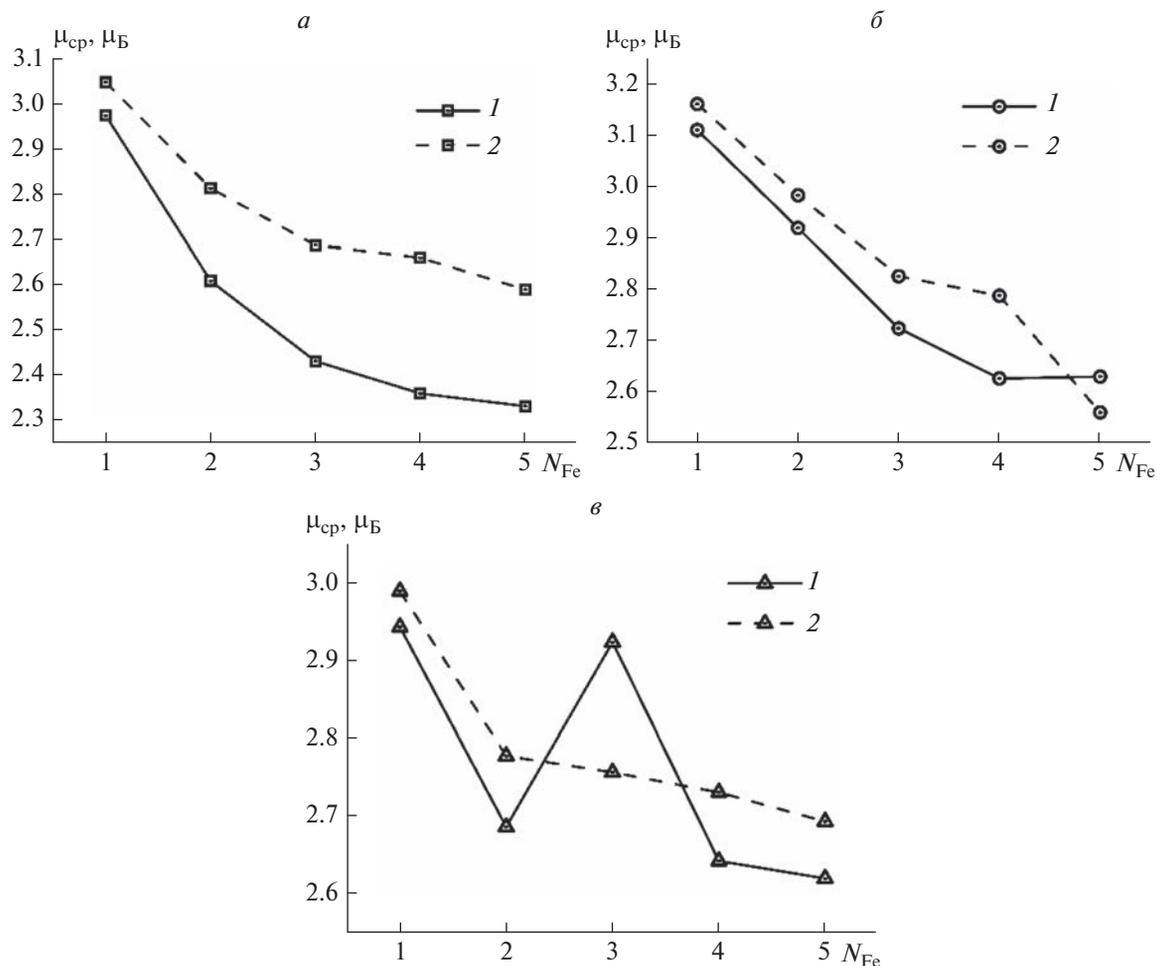


Рис. 2. Значение усредненного магнитного момента в зависимости от толщины пленки железа, для граней (100) (а), (110) (б), (111) (в); без релаксации (1), с релаксацией (2).

энергии. Минимальный вклад наблюдается для монослойной пленки. С увеличением толщины ферромагнитной пленки наблюдается увеличение влияния релаксации на приведенную энергию и уменьшение энергии, приходящей на атом.

На рис. 2а–2в представлено влияние релаксации на среднее значение намагниченности, с увеличением толщины пленки. Мы видим, что с увеличением толщины пленки, среднее значение намагниченности уменьшается. Также, для всех граней учет релаксации приводит к увеличению значений магнитного момента, кроме двух случаев: для грани (111) при толщине пленки 3 слоя и для грани (110) при толщине пленки в 5 моноатомных слоев. Именно для этих систем наблюдается смена типа анизотропии, под влиянием релаксации, которую можно наблюдать на рис. 3а–3в. На рисунке 3в, при толщине пленки в 3 моноатомных слоя наблюдается смена типа анизотропии. При расчетах без релаксации преобладает плоскостная анизотропия, в то время как, при учете релаксации

мы можем наблюдать анизотропию типа “легкая” ось. Подобный, хоть и менее амплитудный переход можно наблюдать для грани (100), при толщине пленки 5 слоев на рис. 3а. В этом случае, наоборот, при учете релаксации появилось преобладание плоскостной анизотропии.

Для грани (111) рис. 3в, с увеличением толщины пленки, независимо от влияния релаксации, прослеживается переход к преобладанию перпендикулярной анизотропии. Для граней (100), рис. 3а, с увеличением толщины пленки характерно осциллирующее поведение. Каждый новый слой пленки меняет тип анизотропии с перпендикулярной на плоскостную и обратно. Для грани (110), рис. 3б, такие сильные осцилляции, как для грани (100), не наблюдаются, однако при изменении толщин пленки от 1 до 2 и от 3 до 4 моноатомных слоя, происходит смена типа анизотропии.

Результаты наших расчетов коррелируют с расчетами одиночного монослоя Fe других авторов методом Корринги–Кона–Ростокера. В [16]

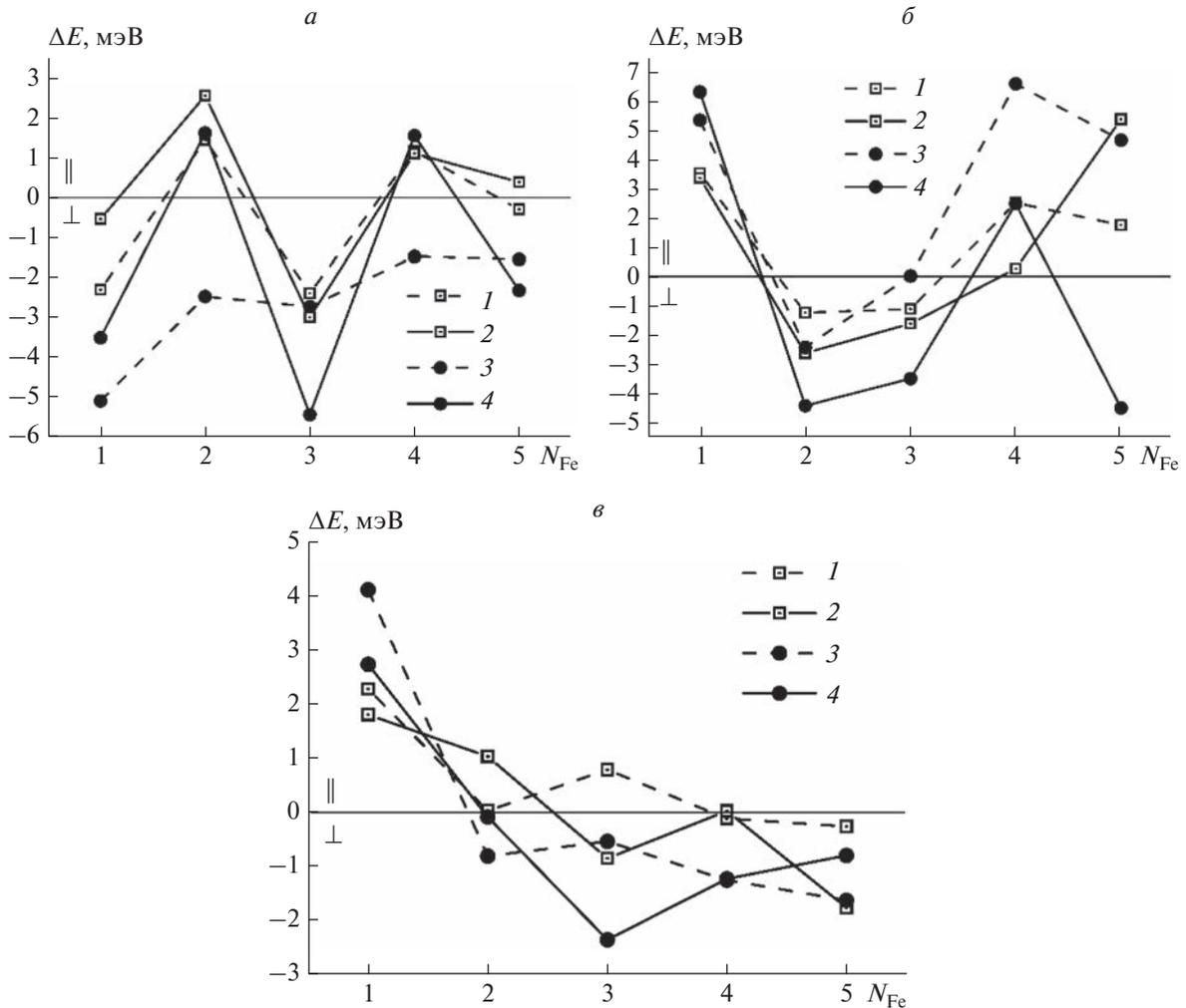


Рис. 3. Значение энергии магнитной анизотропии и ее спин-орбитальной составляющей гетероструктуры Fe/Pt/Fe при изменении толщины пленки железа. Для граней (100) (а), (110) (б), (111) (в); $\Delta E_{\text{МА}}$ без релаксации (1), $\Delta E_{\text{МА}}$ с релаксацией (2), ΔE_{SOC} без релаксации (3), ΔE_{SOC} с релаксацией (4).

для грани Pt(100) получена перпендикулярная магнитная анизотропия. В статье [11] расчеты на грани Pt(111) демонстрируют преимущество магнитной анизотропии в плоскости, со значением $E_{\text{МА}} = 0.71$ мэВ. Наши расчеты без релаксации дают $E_{\text{МА}} = 2.2$ мэВ, учет релаксации приводит к уменьшению до $E_{\text{МА}} = 1.8$ мэВ.

Исследование релаксации показывает, что наличие неоднородной картины межатомных расстояний вызывает заметное изменение величины $E_{\text{МА}}$ и также, может являться причиной переориентации намагниченности в атомах. Работы других авторов для других систем подтверждают данное суждение. В работе [17] исследовалась роль релаксации на $E_{\text{МА}}$ для кластеров ГЦК переходных металлов. В [18] изучали влияние релаксации на $E_{\text{МА}}$ для проволоки Со на краю ступеньки Pt(111). В обеих работах наблюдается улучшение

количественного описания $E_{\text{МА}}$ при учете поверхностной релаксации.

При подсчете энергии магнитной анизотропии, важно оценить, что именно вносит наибольший вклад в ее значение. Разобраться, откуда она берется. Для ответа на этот вопрос, мы оценили вклад спин-орбитальной составляющей на величину магнитной анизотропии. Включение спин-орбитальной связи (SOC) в DFT приводит к появлению дополнительного вклада $H_{\text{SOC}}^{\text{эф}} \propto \vec{\sigma} \cdot \vec{L}$ к гамильтониану, который связывает оператор спина Паули $\vec{\sigma}$ с оператором углового момента $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. В качестве релятивистской поправки SOC действует преимущественно в непосредственной близости от ядер, так что предполагается, что вклады H_{SOC} за пределами PAW сферы незначительны. Таким образом, VASP вычисляет

Таблица 2. Значения орбитального магнитного момента $\mu_{\text{орб}}$, $\mu_{\text{Б}}$ и спинового магнитного момента μ , $\mu_{\text{Б}}$, для каждого атома пленки в зависимости от толщины пленки

Атом	$N_{\text{Fe}} = 1, \mu_{\text{орб}}$	$N_{\text{Fe}} = 2, \mu$	$N_{\text{Fe}} = 2, \mu_{\text{орб}}$	$N_{\text{Fe}} = 2, \mu$	$N_{\text{Fe}} = 3, \mu_{\text{орб}}$	$N_{\text{Fe}} = 3, \mu$
Fe ₁	0.078	2.943	0.054	2.777	0.097	2.851
Fe ₂			0.072	2.779	0.083	2.587
Fe ₃					0.087	2.833

Таблица 3. Результаты расчетов E_{SOC} , мэВ для толщин магнитной пленки Fe в 5–3 монослоев и толщиной прослойки 3 монослоя грань (111)

E_{SOC} , мэВ						
Атом	$N_{\text{Fe}} = 5$	$N_{\text{Fe}} = 5$ С релакс.	$N_{\text{Fe}} = 4$	$N_{\text{Fe}} = 4$ С релакс.	$N_{\text{Fe}} = 3$	$N_{\text{Fe}} = 3$ С релакс.
Pt ₁	-749.6	-747.9	-751.1	-747.4	-751.9	-747.8
Pt ₂	-752.8	-751.1	-754.1	-750.4	-764.4	-750.5
Pt ₃	-749.6	-747.9	-751.1	-747.4	-751.9	-747.8
Fe ₁	-9.0	-9.2	-9.1	-9.2	-10.5	-9.1
Fe ₂	-11.9	-12.2	-12.1	-12.3	-12.5	-11.7
Fe ₃	-12.3	-12.1	-11.4	-11.6	-12.7	-12.9
Fe ₄	-11.4	-11.6	-12.4	-12.7		
Fe ₅	-12.5	-12.6				

матричные элементы H_{SOC} только для одноцентровых вкладов всех электронов.

$$E_{\text{SOC}}^{ij} = \delta_{R_i R_j} \delta_{l_i l_j} \sum_{n,k} w_k f_{nk} \times \sum_{\alpha, \beta} \langle \widetilde{\Psi}_{nk}^{\alpha} | \widetilde{\rho}_i \rangle \langle \Phi_i | H_{\text{SOC}}^{\alpha\beta} | \Phi_j \rangle \langle \widetilde{\rho}_j | \widetilde{\Psi}_{nk}^{\beta} \rangle. \quad (1)$$

Кристаллическая решетка оказывает влияние на орбитали, которые, в свою очередь, связаны со спинами в локализованном случае через спин-орбитальное взаимодействие. Для зонных материалов спин-орбитальное взаимодействие индуцирует орбитальный момент, который связывает полный магнитный момент с осями кристалла. Вычисленные значения орбитального и спинового магнитных моментов для каждого атома Fe в зависимости от толщины пленки приведены в табл. 2.

На основе этого вычисляется полная энергия, зависящая от ориентации намагниченности, оказывающей вклад в анизотропию. Поэтому спин-орбитальное взаимодействие является основным источником магнитокристаллической анизотропии. При отсутствии спин-орбитального взаимодействия направления спинов не имеют связи с кристаллической структурой, это значит, что система является инвариантной, относительно общего вращения всех спинов. Поэтому во всех наших расчетах, приведенных в данной работе, учитывалось спин-орбитальное взаимодействие.

На рис. 3а и 3б наряду с энергией магнитной анизотропии представлены значения ее спин-орбитальной составляющей для всех исследуемых граней. Анализируя поведение спин-орбитального взаимодействия, можно сделать вывод, что наибольший вклад в осциллирующее поведение $E_{\text{МА}}$ вносит именно энергия спин-орбитального взаимодействия.

Атомы Pt играют важную роль в магнитной анизотропии пленки Fe. Гибридизация с орбиталями Fe вызывает спиновую поляризацию на атоме Pt и, как следствие, усиливает $E_{\text{МА}}$ из-за большой спин-орбитальной связи в атоме Pt. Это наглядно видно по рассчитанным значениям E_{SOC} для отдельных атомов приведенных в табл. 3 в зависимости от толщины магнитной пленки для грани (111), и в табл. 4 уже в зависимости от ориентации грани для толщины пленки в 5 монослоев. Величина E_{SOC} для атомов платины почти в 70 раз больше, чем для атомов железа. Кроме атома Fe ближайшего к интерфейсу значение E_{SOC} для которого минимально энергия спин-орбитального взаимодействия слабо меняется с толщиной. Влияние релаксации и ориентации грани на E_{SOC} сравнимы по величине и не превышают 10%.

Таким образом в работе проведено исследование влияния релаксации с изменением толщины ферромагнитной пленки на значения $E_{\text{МА}}$ и магнитных моментов. Показано, что наибольшее сжатие происходит у приповерхностного атома, а

Таблица 4. Результаты E_{SOC} , мэВ для толщины магнитной пленки Fe в 5 монослоев, для разных ориентаций поверхностной грани, с учетом релаксации

Атом	(100)	(110)	(111)
Pt ₁	-749.0	-752.5	-747.9
Pt ₂	-767.9	-766.8	-751.1
Pt ₃	-750.1	-752.4	-747.9
Fe ₁	-8.8	-8.6	-9.2
Fe ₂	-11.7	-11.7	-12.2
Fe ₃	-11.7	-11.8	-12.1
Fe ₄	-11.7	-11.7	-11.6
Fe ₅	-12.5	-12.5	-12.6

направление магнитного момента оказывает существенное влияние на параметр релаксации, меняя как значение, так и характер смещения. Релаксация оказывает незначительное влияние на значение приведенной энергии. С увеличением толщины ферромагнитной пленки, наблюдается уменьшение энергии, приходящей на атом. Влияние релаксации приводит к увеличению значений магнитного момента, кроме двух случаев: для грани (111) при толщине пленки 3 слоя и для грани (110) при толщине пленки в 5 монослоев, для которых наблюдается смена типа анизотропии под влиянием релаксации. Для граней (100) и (110), при увеличении толщины пленки характерно осциллирующее поведение, в то время как для грани (111), виден переход к преобладанию перпендикулярной анизотропии. Было показано, что наибольший вклад в осциллирующее поведение E_{MA} вносит энергия спин-орбитального взаимодействия. Величина E_{SOC} для атомов платины почти в 70 раз больше, чем для атомов железа.

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. Yang I., Savrasov S.Y., Kotliar G. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. No. 21. Art. No. 216405.
2. Shick A.B., Mryasov O.N. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. No. 17. Art. No. 172407.
3. Savrasov S. Y., Toropova A., Katsnelson M.I. et al. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 473.
4. Ohtake M., Itabashi A., Futamoto M. et al. // IEEE Trans. Magn. 2014. V. 50. Art. No. 2104204.
5. Ohtake M., Itabashi A., Futamoto M. et al. // J. Magn. Soc. Japan. 2015. V. 39. P. 167.
6. Ravelosona D., Chappert C., Mathet V. // Appl. Phys. Lett. 2000 V. 76. P. 236.
7. Hsu Y.N., Jeong S., Lambeth D.N. // IEEE Trans. Magn. 2000. V. 36. P. 2945.
8. Shima T., Takanashi K., Takahashi Y.K. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 1050.
9. Mankovsky S., Ebert H. // Electron. Struct. 2022. V. 4. No. 3. Art. No. 034004.
10. Fritzsche H., Gradmann U. // MRS Proceedings. 1993. V. 313. P. 671.
11. Etz C., Zabloudil J., Weinberger P., Vedmedenko E.Y. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. No. 18. Art. No. 184425.
12. Makeev M.Yu., Mamonova M.V. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 488; Makeev M.Yu., Mamonova M.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 427.
13. Шляхтич М.А., Прудников П.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 440; Shlyakhtich M.A., Prudnikov P.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 389.
14. Kresse P.G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. Art. No. 11169.
15. Mamonova M.V., Makeev M.Yu., Kalinin D.S., Zenova A.A. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 11. С. 1787; Mamonova M.V., Makeev M.Y., Kalinin D.S., Zenova A.A. // Phys. Solid State. 2022. V. 63. No. 11. P. 1787.
16. Tsujikawa M., Hosokawa A., Oda T. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. Art. No. 054413.
17. Frantisek M., Alexander B., Peter M. // Czechoslov. J. Phys. 2006. P. 51.
18. Guirado-Lopez R. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. Art. No. 174420.

Ab initio calculations of the magnetic anisotropy of Fe/Pt/Fe heterostructures with surface relaxation included

M. Y. Makeev^{a,*}, M. V. Mamonova^a

^aOmsk State University, Omsk, 644077 Russia

*e-mail: mihailmaki603@gmail.com

A numerical study of the effect of surface relaxation, the equilibrium change in the interplanar distance, on the values of the magnetic and energy characteristics of the Fe/Pt/Fe system was carried out. The contribution of the spin-orbit interaction to the value of the magnetic anisotropy energy is studied as a function of the thickness of the ferromagnetic film.

Keywords: surface relaxation, magnetocrystalline anisotropy, spin-orbit coupling, ab-initio calculation

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

ВЫСОКОЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ И ОДНООСНОЕ СЖАТИЕ КАК ФАКТОРЫ ПРЕОДОЛЕНИЯ ТВЕРДОСЕЯННОСТИ У СОЛОДКИ

© 2023 г. Н. А. Кругликов¹*, А. Ю. Беляев², М. Г. Минин³, Г. А. Яковлев³

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 экологии растений и животных 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 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

В экспериментах по оценке последствий воздействия на твердые семена солодки уральской высокого гидростатического давления и одноосного сжатия этих семян установлен эффект преодоления твердосемянности: получены высокие значения доли нормально проросших семян от общего их количества твердых семян в исследуемом образце. Прочность семенной кожуры определяет максимальное усилие до разрушения семени при одноосном сжатии.

DOI: 10.31857/S0367676523702769, EDN: GFCOWO

ВВЕДЕНИЕ

В связи с изменением глобальной структуры хозяйственных отношений и ограничением перемещений сырьевых ресурсов насущными стали вопросы воспроизводства биоресурсов на своей территории, поиска технологий получения новых материалов, в том числе и природного происхождения, обладающих интересными комбинациями физических свойств. Методики испытаний и обработки новых объектов также представляют интерес как для материаловедения, биологии, так и для нужд легкой промышленности, сельского хозяйства [1–3].

Экспериментальные исследования последствий воздействия различных физических факторов (в том числе экстремальных) на растения, включая их семена, в последние два десятилетия значительно расширились [4–6]. Это обусловлено не только расширением фундаментальных исследований в области биофизики растений, но и возрастанием интереса к поисковым прикладным исследованиям на “стыках” наук для разработки новых технологических решений актуальных вопросов в агропромышленном комплексе, связанных, в частности, с предпосевной подготовкой семян новых культур. При этом современное техническое обеспечение этих исследований позволяет получить разностороннюю информацию об

изучаемых образцах (выборках) семян для последующего выявления их индикаторных характеристик (свойств). Это позволяет определить оптимальные параметры воздействия физических факторов на семена для улучшения их посевных качеств.

Солодка уральская (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.) вместе с другими видами солодки, содержащими в подземных органах глицирризин, является источником особо ценного лекарственно-технического сырья (корней и корневищ), имеющего широкое применение во всем мире. Потребности мирового рынка в этом сырье составляют десятки тысяч тонн ежегодно, природные запасы солодкового корня истощаются [7]. На территории России в настоящее время воспроизводство солодки в условиях культуры невелико, а закупка сырья в странах Средней Азии затруднена.

В связи с этим актуальна разработка технологий семенного размножения солодки в промышленных масштабах. Серьезной агротехнической проблемой при этом является твердосемянность: до 90% семян солодки (как и у многих других дикорастущих бобовых растений) не прорастает даже при благоприятных условиях в связи с особым строением очень прочной и непроницаемой для воды семенной кожуры. Это так называемые твердые семена, для прорастания им требуется

скарификация – повреждение семенной кожуры при сохранении целостности зародыша. Известны разнообразные методы скарификации, включающие, в частности, воздействия различных физических факторов на семена [8–11]. Достижение положительного эффекта при этом нередко сопровождается трудоемкими техническими процедурами, часть семян теряет жизнеспособность. Важен дальнейший поиск эффективных способов преодоления твердосемянности.

Авторы работы [2] выявили связь твердосемянности и твердости семян у разных сортов вигны, испытывая группы семян при помощи анализатора текстуры. В работе [12] приводятся сведения о результатах исследований, в которых показана положительная связь твердосемянности и твердости семян у сои. В целом решение проблемы твердосемянности для эффективного воспроизводства многих хозяйственно ценных бобовых растений связано с исследованиями структуры и механических свойств семян, в особенности их наружной оболочки [9, 10]. Для различных видов и сортов бобовых растений проводились прямые оценки микротвердости семян (и семенной кожуры) по Виккерсу [1]. С нашей точки зрения перспективным подходом в поиске эффективных способов преодоления твердосемянности может стать совместное использование ряда методов: измерение микротвердости и предельных значений одноосного сжатия семян, гидростатическое (всестороннее) сжатие и наноиндентирование. Кроме того, для оценки последствий указанных воздействий важная информация может быть получена с использованием растровой электронной микроскопии.

Еще в 1920-х годах Дэйвис [13, 14] впервые привел данные о существенном повышении всхожести семян люцерны и донника (с долей фракции твердых семян около 44 и 75%, соответственно) после воздействия на них высоким гидростатическим давлением (до 200 МПа). В наше время также сохраняется интерес к использованию высоких уровней гидростатического давления для улучшения прорастания семян и параметров развития проростков бобовых растений. Но эти исследования связаны, в основном, с решением вопросов производства пищевой продукции [15, 16]. В нашей предыдущей работе приведены данные, свидетельствующие о перспективности применения высокого гидростатического давления для преодоления твердосемянности у солодки [17]. Мы предположили, что расширение диапазона применяемых уровней давления и изменение режимов барообработки приведет к выявлению оптимальных вариантов воздействия гидростатическим давлением на твердые семена солодки для преодоления непроницаемости семенной кожуры (возникновения способности семян впитывать воду). Кроме того, испытание механической

прочности исследуемых семян при одноосном сжатии может дать ценную информацию для сравнительной оценки прочности семян солодки разных образцов, различающихся по видовой принадлежности, географическому происхождению или годам сбора. Одноосное сжатие может использоваться как метод нарушения целостности семенной кожуры для преодоления твердосемянности и последующего прорастивания семян. При этом точная оценка механической прочности семян солодки будет важна для селекционной работы с этим растением, разработки и применения эффективных методов очистки и предпосевной подготовки семян [3].

Цель данной работы: определить область оптимальных уровней и режимов воздействия высокого гидростатического давления и одноосного сжатия на семена солодки уральской для преодоления твердосемянности, а также оценить возможности использования методов современного материаловедения для изучения механических свойств семян солодки, связанных с твердосемянностью.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Лабораторные эксперименты проведены с семенами солодки уральской, собранными в 2012 г. в Республике Казахстан в одной из местных популяций. Семена хранились в лабораторных условиях при комнатной температуре и низкой относительной влажности воздуха. Для опытов использовали очищенные от механических примесей и вполне зрелые по внешним признакам (с оливковой окраской семенной кожуры) неповрежденные семена [18]. В нашей предыдущей статье [17], где приведено подробное описание оборудования и методики работы, использованных и в данном исследовании, сообщалось, что доля твердых семян в исследуемой выборке высокая (около 90%). Это дало возможность четко оценить эффект преодоления твердосемянности, обусловленный обработкой семян гидростатическим давлением. На семена солодки воздействовали гидростатическим давлением в диапазоне от 100 до 250 МПа в различных режимах с использованием лабораторного гидростата [19]. Благодаря жидкой передающей среде (дистиллированная вода) в гидростате обеспечивалась изотропность и однородность передачи давления на поверхность семян. Это исключало грубые механические повреждения семенной кожуры, характерные для большинства методов механической скарификации.

Использованы следующие варианты барообработки: однократно 100 МПа, трехкратно 100 МПа, двукратно 150 МПа, однократно 200 МПа, двукратно 250 МПа с добавочным воздействием 200 МПа. Барообработка семян проводилась также, как в нашей предыдущей работе: однократное или двукратное повышение давления до нужного

уровня, удержание его в течение 5 минут и последующий сброс в течение 1 с. Использован также один контрольный вариант (без барообработки). После барообработки семена просушивали, чтобы не допустить преждевременного впитывания влаги. Каждый вариант опыта включал три повторности по 50 семян в каждой. Семена опытных и контрольного вариантов проращивались в чашках Петри на влажной фильтровальной бумаге под люминесцентными лампами (12 ч освещение, 12 ч темнота) при 23°C в течение 17 сут. По ранее апробированной методике исследовали динамику набухания и прорастания семян. Долю набухших и проросших семян учитывали через 1, 3 и 10 сут после посева в чашки Петри. Окончательный подсчет количества набухших, загнивших и проросших семян проводили через 17 сут, оценивали долю проросших и твердых семян.

Изучение индивидуальной и групповой (пробы по 20 семян) механической прочности твердых семян солодки при одноосном сжатии проводили на машине для механических испытаний Shimadzu AGS-X. После сжатия семена проращивали в чашках Петри в тех же условиях. Измерения микротвердости семенной оболочки по Виккерсу проводили при помощи микротвердомера Shimadzu HVM-G31DT CE. При этом нагрузку выбирали таким образом, чтобы в деформировании участвовала только сама семенная оболочка. Подходящий уровень нагрузки составил 10–50 мН. Наноиндентирование проводили при помощи наноиндентора Hysitron Ti 750 UBI в 75 точках (массив 5 × 15 точек с шагом 10 мкм). Для наноиндентирования семенной оболочки использовали поперечное сечение семени, полученное шлифовкой на абразивной бумаге с номиналом 1000 зерен на квадратный дюйм с предварительной заливкой образца в слыв Вуда. Шлифовку осуществляли на автоматическом шлифовально-полировальном станке MODUL MP-1SZ при скорости вращения планшайбы 100 оборотов в минуту и скорости вращения держателя 50 оборотов в минуту при минимальном усилии (давление в пневматической системе 50 кПа). Шлифовку осуществляли в несколько приемов с контролем качества поверхности шлифа при помощи микроскопа Альтами MET 1Д оборудованного камерой U3ISPM18000KPA. Для записи данных и измерения расстояний использовали пакет Altami Studio 4.0. Для калибровки системы измерений расстояний использовали объект-микрометр “Альтами ОМ-У” с ценой деления 5 мкм. Исследования микро- и нанотвердости таких объектов сопряжены с определенными трудностями (кривизна и шероховатость поверхности). Поэтому для контроля поверхности после индентирования исследовали место испытания при помощи сканирующего электронного микроскопа FE-SEM Zeiss SIGMA VP.

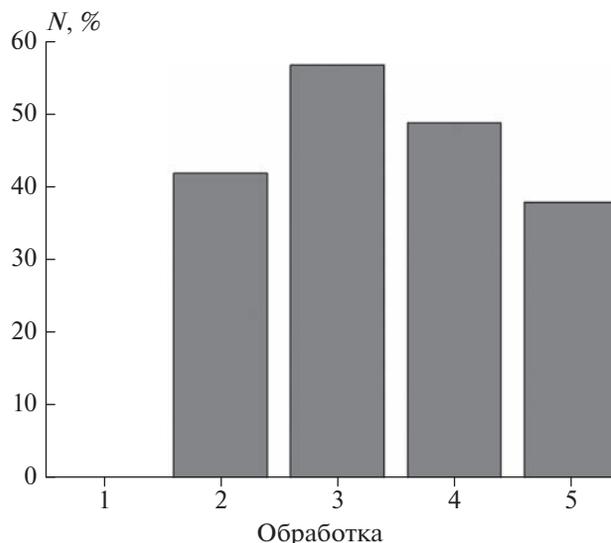


Рис. 1. Доля проросших семян солодки от общего количества твердых семян в исследованной выборке (N, %). По горизонтальной оси указан код обработки: 1 – Контроль (без обработки), 2 – 100 МПа; 3 – 100 МПа 3 раза; 4 – 150 МПа 2 раза; 5 – 200 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В эксперименте по обработке семян солодки высоким гидростатическим давлением получены следующие результаты. Набухание семян началось в первый день после начала проращивания и продолжалось в течение трех суток. Через 10 сут основная часть набухших семян (кроме загнивших) проросла. На 17 сут был достигнут максимум прорастания в каждом варианте опыта. Не набухшие и не проросшие за 17 сут семена рассматривали как твердые. Проращивание семян в контрольном варианте опыта показало отсутствие в исследуемом образце семян, способных к прорастанию без скарификации. Набухших семян в контрольном варианте оказалось немного, но они не проросли и загнили. В итоге доля твердых семян в контроле составила в среднем около 86%. После скарификации наждачной бумагой все твердые семена контрольного варианта нормально проросли, что подтвердило их жизнеспособность [18]. На рис. 1 представлены данные о прорастании семян солодки уральской после обработки давлением от 100 до 200 МПа в различных режимах. Однократное воздействие на твердые семена гидростатическим давлением 100 МПа обеспечило прорастание в среднем 42% таких семян. После трехкратного воздействия таким уровнем давления 57% твердых семян приобрели способность к прорастанию. При этом аномалий в развитии проростков не наблюдалось. То есть, повторные последовательные воздействия давлением 100 МПа привели к существенному увеличению (на 15%) доли проросших семян. Возрастание гидро-

Таблица 1. Результаты проращивания семян солодки уральской после индивидуального одноосного сжатия

Дата, время (2022 г.)	Состояние семян в двух чашках Петри (О1 и О2), поставленных на проращивание 08.02.2022			
	О1 (5 шт. семян)		О2 (5 шт. семян)	
	набухшие	проросшие	набухшие	проросшие
09.02, 15 ч	3	0	1	0
10.02, 15 ч	5	0	4	0
11.02, 15 ч	2	3	2	3
12.02, 16 ч	0	(2)* + 3	0	5
14.02, 16 ч	0	(2)* + 3	0	5
15.02, 16 ч, проращивание завершено	0	(2)* + 3	0	5

(n)* – аномальные проростки с поврежденным первичным корнем.

статического давления (дважды по 150 МПа и однократно 200 МПа) не привело к увеличению доли проросших семян. Более того, такие нагрузки вызвали появление значительного количества аномальных проростков с деформированным и в дальнейшем отмирающим первичным корнем. Двукратная обработка давлением 250 МПа с добавочным воздействием 200 МПа оказалась избыточной: более 90% семян погибло, немногочисленные проростки имели поврежденный первичный корень. Полученные данные свидетельствуют о том, что в исследованном диапазоне уровней гидростатического давления имеется область оптимальных значений и режимов воздействия этого фактора для преодоления твердосемянности у солодки. В отношении исследованного образца (выборки) семян солодки уральской среди испытанных вариантов барообработки наилучший результат был получен при последовательном трехкратном воздействии давлением 100 МПа. Вполне возможно, что следующие одно за другим повторные воздействия на твердые семена солодки умеренно высоким гидростатическим давлением нарушают водонепроницаемость семенной кожуры в наиболее уязвимых местах (в частности, в области рубчика), не вызывая при этом повреждений зародыша [10, 20]. При дальнейших исследованиях важным дополнительным фактором оптимизации воздействия гидростатическим давлением на твердые семена может оказаться температура [16].

Изменение состояния семян солодки уральской, подвергшихся индивидуально одноосному сжатию и поставленных на проращивание, демонстрируют данные табл. 1. Для проращивания после сжатия семена были размещены случайным образом в двух чашках Петри (О1 и О2) по 5 шт. для удобства наблюдения за их индивидуальным состоянием. При ежесуточном наблюдении за состоянием семян и проростков установлено, что набухание и прорастание семян в данном

эксперименте происходило достаточно быстро (сходно с динамикой прорастания после гидростатического сжатия). Это обусловлено, по всей видимости, появлением крупных трещин в семенной кожуре и быстрым поступлением через них воды к зародышу. У набухших семян были хорошо видны места разрыва семенной кожуры (расширившиеся трещины) поперек продольной оси семян. Они возникли при одноосном сжатии семени, лежащего на боковой поверхности, к которой прилегала наружная сторона одной из двух семядолей. На противоположную боковую поверхность и прилегающую к ней вторую семядолю также действовала нагрузка. У многих проростков в местах приложения нагрузки были видны участки повреждения семядолей, но это в большинстве случаев не отразилось на дальнейшем развитии проростков. Итоговая оценка состояния проростков в группах О1 и О2 (исходно составлявших одну группу семян) показала, что индивидуальное одноосное сжатие обеспечивает хорошую сохранность зародышей и нормальное развитие проростков 80% обработанных семян. Такая методика преодоления твердосемянности у солодки может найти применение при селекционных исследованиях, при отборе образцов (групп семян) от отдельных растений для сравнительной оценки их механической прочности [3].

Деформационные кривые для 10 семян, испытанных индивидуально, приведены на рис. 2. Необходимую нагрузку для первого семени подбирали ступенчато, постепенно увеличивая усилие с тем, чтобы не пропустить момент начала пластического деформирования, поэтому начало первой кривой не приведено на рисунке. Видно, что максимальное усилие до разрушения составляет от 85 до 130 Н. Используя методику из [3] при нормировании на миделевое сечение исследуемых семян в направлении сжатия (5 мм²) можно получить значение в единицах напряжения: 17–26 МПа. С уче-

том того, что основной вклад на начальном этапе деформирования вносит семенная оболочка и именно она обеспечивает прочность, имеет смысл в качестве делителя использовать площадь ее поперечного сечения. При этом участвует другое сечение (параллельное оси сжатия с минимальным диаметром) и разрушение происходит в условиях растягивающих напряжений. Толщина семенной оболочки меняется в разных частях семени, поэтому, возьмем минимальное значение, полученное в результате исследования в оптическом микроскопе – 74 мкм. Минимальный диаметр 1.8 мм. Таким образом, получаем площадь поперечного сечения оболочки 0.49 мм², а разрывающее напряжение 173–256 МПа. Такой уровень разрушающего напряжения сопоставим с прочностью малоуглеродистых сталей и некоторых цветных металлов, но вполне согласуется с прочностными свойствами природных волокон на основе целлюлозы [21].

В случае испытаний на групповую прочность максимальное усилие определялось прочностью семян, участвующих в деформировании на начальном этапе. Поэтому такой метод менее информативен, но позволяет быстрее провести испытания или скарификацию для большей группы семян. При этом семена, подвергнутые индивидуальным испытаниям со снятием нагрузки сразу после разрушения семенной оболочки, проросли более успешно. В то же время микротвердость семенной оболочки оказалась 85.6 HV при нагрузке 245 мН и времени измерения 10 с. Результаты наноиндентирования семенной оболочки приведены на рис. 3. Усредненная по 75 точкам нанотвердость составила 295 МПа, что существенно превышает значение микротвердости, но коррелирует со значением прочности оболочки. При этом минимальное значение составляет 19.5 МПа, а максимальное достигло 669 МПа. Заметно, что при измерении во внешней области семенной оболочки наблюдается резкое понижение нанотвердости, что, по всей видимости, связано с наличием большого количества микротрещин. Во внутренней части оболочки нанотвердость существенно выше. Если отбросить результаты измерений в области с явным отклонением за счет неоднородности структуры – то получим усредненную нанотвердость – 334.6 МПа. Таким образом, становится понятно, что отличие между значениями микро- и нанотвердости вызвано как особенностями структуры семенной оболочки, так и направлением в которых проводились измерения (нанотвердость измеряли в поперечном сечении оболочки, в то время как микротвердость в соответствии с методикой [1] оценивали, вдавливая индентор перпендикулярно поверхности семени). При этом прочность оболочки будет определяться именно внутренним, так называемым палисадным слоем [9, 10].

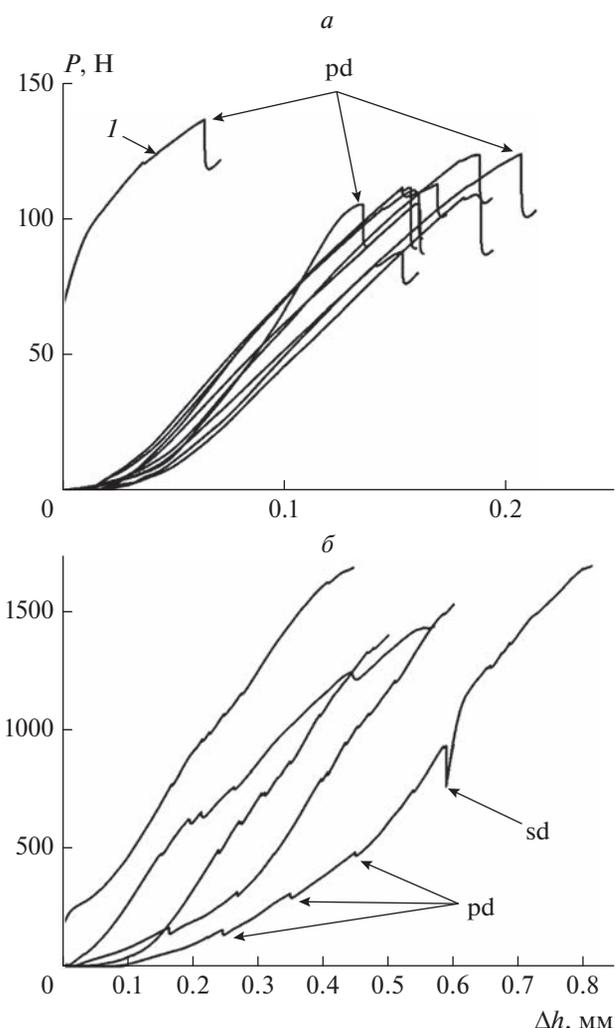


Рис. 2. Деформационные кривые в координатах нагрузка (P) от изменения высоты (Δh), полученные для семян солодки уральской при индивидуальных (a) и групповых (b) испытаниях на сжатие. pd – Момент разрушения семенной оболочки, sd – момент разрушение семядолей. Цифрой 1 на рис. $2a$ обозначен конечный участок первой кривой, полученной при подборе разрушающего усилия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований установлено, что среди пяти вариантов обработки твердых семян солодки уральской (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.) высоким гидростатическим давлением (в диапазоне от 100 до 250 МПа) после трехкратного воздействия давлением 100 МПа получено наибольшее количество нормально развитых проростков (57%) от общего количества обработанных твердых семян. По всей видимости, оптимальные уровни и режимы воздействия высокого гидростатического давления для преодоления твердосемянности у солодки уральской должны быть близки к этому варианту барообработки.

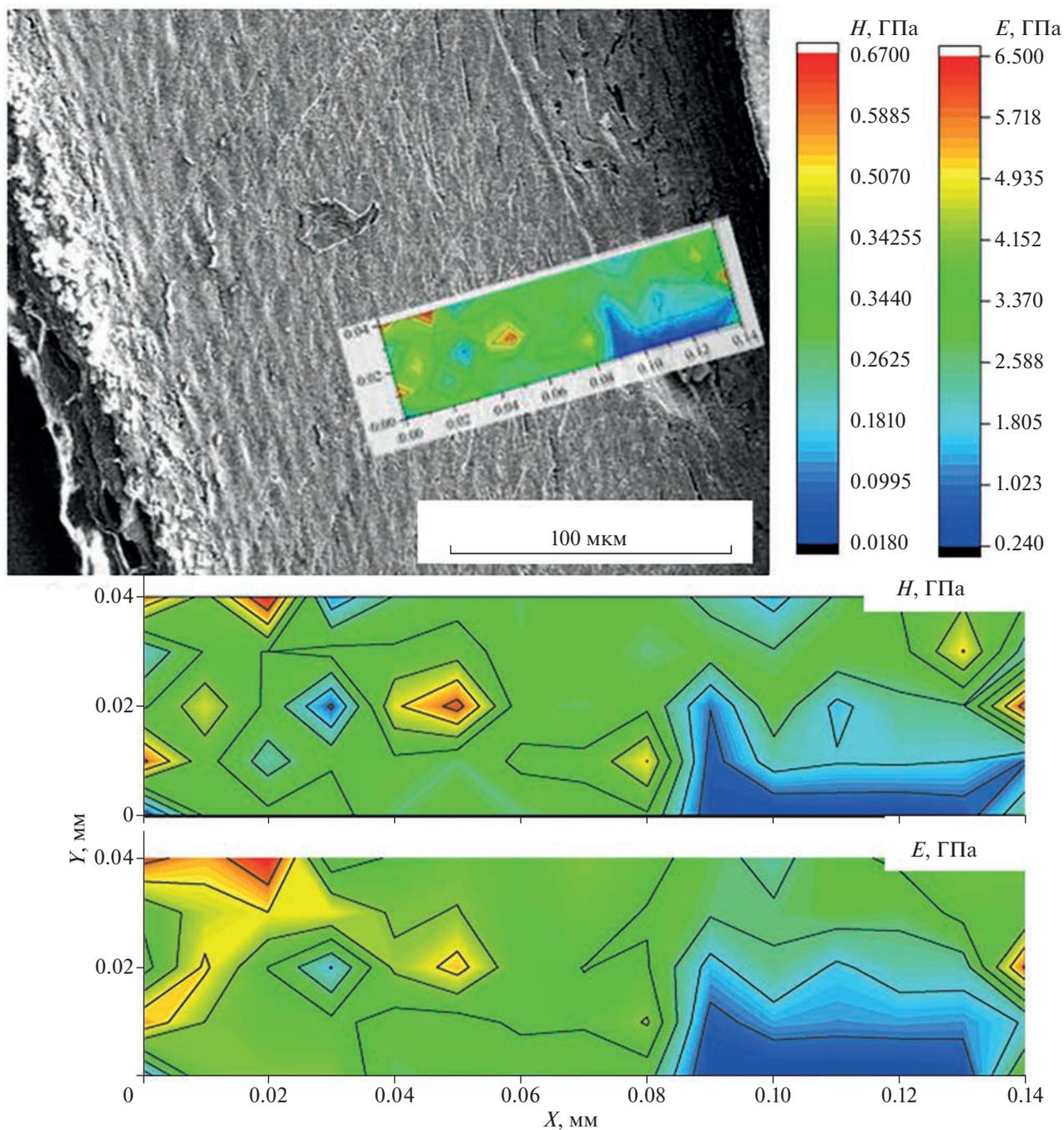


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение семенной оболочки солодки уральской с наложением распределения нанотвердости по ее сечению. На вставках карты распределения нанотвердости (H) и модуля Юнга (E) с более высоким разрешением и шкалы цветовой маркировки этих величин.

Индивидуальное одноосное сжатие твердых семян солодки уральской при максимальном усилии от 85 до 130 Н позволило разрушить семенную кожуру до образования первой трещины и обеспечило хорошую сохранность зародышей. В результате применения такого сжатия при проращивании семян наблюдалось нормальное развитие проростков 80% обработанных семян. То

есть, такой способ одноосного сжатия можно использовать как метод преодоления твердосемянности у солодки при исследовании небольших выборок семян с получением данных о механической прочности семян исследуемой группы.

Предложена методика исследования микроструктуры и механических свойств семенной кожуры у твердых семян солодки. Показано, что

именно эта часть семени определяет прочность. Выдвинуто предположение, что высокий предел прочности семенной оболочки (173–256 МПа) определяется содержанием волокон целлюлозы в стенках клеток палисадного слоя и для его приближенной оценки может быть использовано усредненное значение нанотвердости. В то же время продемонстрировано, что методики, предложенные в работах [1, 3], не могут быть использованы для оценивания прочностных свойств семян со значительной разницей прочности зародыша и семенной оболочки.

Результаты исследования можно использовать для разработки методик применения высокого гидростатического давления и одноосного сжатия для предпосевной подготовки семян солодки с высоким содержанием фракции твердых семян.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-26-00346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fraczek J., Hebda T., Slipek Z., Kurpaska S.* // *Can. Biosyst. Eng. / Genie biosyst. au Can.* 2005. V. 47. P. 4.1.
2. *Paul D., Chakrabarty S.K., Dikshit H.K., Jha S.K.* // *Seed Sci. Technol.* 2019. V. 47. No. 2. P. 155.
3. *Крылов О.Н., Дородов П.В., Мохов А.А.* // *Дост. науки и техн. АПК.* 2013. № 8. С. 61.
4. *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.
5. *Чуликова Н.С., Малюга А.А., Близняк У.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 12. С. 1817; *Chulikova N.S., Malyuga A.A., Bliznyuk U.A. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 12. P. 1549.
6. *Rifna E.J., Ratish Ramanan K., Mahendran R.* // *Trends Food Sci. Technol.* 2019. V. 86. P. 95.
7. *Толстиков Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П. и др.* Солодка: биоразнообразие, химия, применение в медицине. Новосибирск: Гео, 2007. 311 с.
8. *Худайбергенов Э.Б., Михайлова В.П.* // *Растит. рес.* 1972. Т. 8. № 2. С. 225.
9. *Николаева М.Г., Разумова М.В., Гладкова В.Н.* Справочник по проращиванию покоящихся семян. Л.: Наука, 1985. 348 с.
10. *Baskin J.M., Baskin C.C., Li X.* // *Plant Spec. Biology.* 2000. V. 15. No. 2. P. 139.
11. *Гранкина В.П., Надежина Т.П.* Солодка уральская. Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1991. 152 с.
12. *Zhang X., Zhao J., Bu Y. et al.* // *Plant Mol. Biol. Report.* 2018. V. 36. P. 605.
13. *Davies P.A.* // *J. Gen. Physiol.* 1926. V. 9. No. 6. P. 805.
14. *Davies P.A.* // *Amer. J. Botany.* 1928. V. 15. No. 2. P. 149.
15. *Alexandre E.M.C., Carvalho A.M., Saraiva J.A.* // *High Press. Res.* 2014. V. 34. No. 1. P. 133.
16. *Penas E., Gomez R., Frias J., Vidal-Valverde C.* // *Food Control.* 2008. V. 19. P. 698.
17. *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.
18. *Международные правила анализа семян.* М.: Колос, 1984. 310 с.
19. *Логонов Ю.Н., Каменецкий Б.И., Булычев Д.К.* Гидростат. Пат. СССР. № 95992. 1982.
20. *Sun Q., Zhu L., Zhang W. et al.* // *Legume Res.* 2018. V. 41. No. 3. P. 441.
21. *Bledzki A.K., Gassan J.* // *Prog. Polym. Sci.* 1999. V. 24. P. 221.

High hydrostatic pressure and uniaxial compression as factors of overcoming hardseededness in licorice

N. A. Kruglikov^{a,*}, A. Yu. Belyaev^b, M. G. Minin^c, G. A. Yakovlev^c

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

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

^c*Ural Federal University, Yekaterinburg, 620202 Russia*

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

In laboratory experiments, when assessing the effects of exposure to licorice seeds of high hydrostatic pressure and uniaxial compression of these seeds, the effect of overcoming hardseededness was established, which was confirmed by high values of the proportion of normally germinated seeds from the total number of hard seeds in the sample under study. The strength of the seed coat determines the maximum force before the destruction of the seed under uniaxial compression.

УДК 539.25

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. Н. С. Чикунова¹*, А. В. Столбовский¹, С. А. Мурзинова¹,
Р. М. Фалахутдинов¹, 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 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Предложен подход, позволяющий проводить качественный и количественный анализ зеренной структуры ультрамелкозернистого никеля по поверхности электрохимического травления. Выполнен анализ данных о рельефе травления ультрамелкозернистого никеля, полученных с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Выявлена бимодальность структуры, что было подтверждено статистическим анализом.

DOI: 10.31857/S0367676523702770, EDN: FQKWHG

ВВЕДЕНИЕ

Изучение объемных металлических материалов с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой представляет большой интерес в связи с их исключительными свойствами. Материалы с УМЗ структурой обычно демонстрируют улучшенные механические характеристики, такие как прочность, вязкость, способность к демпфированию по сравнению с их крупнозернистыми аналогами [1–3]. Предполагается, что малый размер зерна в сочетании с высокой плотностью дислокаций и других дефектов, возникающих при деформации, а также “неравновесное” (деформационно-модифицированное) состояние границ зерен (ГЗ) [4] обуславливают особые свойства таких материалов. Одним из основных способов формирования УМЗ структуры в металлических материалах является использование методов интенсивной пластической деформации (ИПД) [1–4]. Предполагается, что деформационно-модифицированное состояние ГЗ [5], образующихся при ИПД, характеризуется более высокой средней избыточной энергией [4, 5] по сравнению с границами, образующимися при рекристаллизации. Кроме того, установлено, что энергия ГЗ в УМЗ материалах, полученных методом ИПД, примерно на 30% выше средней энергии ГЗ в хорошо отожженных крупнозернистых поликристаллах, что показывает неразрывную связь размерных параметров структуры, состояния ГЗ и формирующихся за

счет этого уникальных свойств таких материалов [6]. Более того, значительно большее общее количество ГЗ в материалах, подвергнутых ИПД, по сравнению с крупнозернистыми материалами, открывает перспективу для зернограничной инженерии [7–9].

Однако образование ГЗ с избыточной энергией снижает термическую стабильность против роста зерен [1, 5, 9–11]. Более того, релаксационные изменения в деформированной УМЗ структуре материалов могут происходить даже без дополнительного термического воздействия [12], что является существенной проблемой объемных металлических УМЗ материалов, полученных методом ИПД. Поэтому изучение релаксационных процессов, происходящих в металлах при ИПД [10–14], представляет значительный интерес, и анализ параметров как зеренной структуры, так и состояния ГЗ привлекает повышенное внимание [4–9].

В настоящее время наиболее используемыми методами исследования зеренной структуры и характеристики состояния ГЗ являются просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [15], сканирующая электронная микроскопия с дифракцией обратного рассеяния электронов (EBSD) [16]. Существует также метод как количественной оценки энергии ГЗ, так и характеристики размерных параметров зеренной структуры, основанный на анализе формы тепловой канавки ГЗ с помощью сканирующей атомно-силовой

микроскопии (АСМ) [17]. Метод основан на том, что скорость травления зависит от плотности структурных дефектов, т.е. участки с повышенной дефектностью создают рельеф на поверхности зеркала после травления. Это позволяет не только определить наличие ГЗ в структуре, но и численно оценить относительную энергию ГЗ. Однако использование термического травления для изучения ГЗ в УМЗ материалах, полученных методом ИПД, невозможно без неизбежного огрубления структуры [18]. Кроме того, АСМ имеет ограничение по разрешению, которое зависит от свертки кончика атомно-силового микроскопа и формы канавки [19], что значительно снижает возможности АСМ при исследовании структуры ИПД. Поэтому в работе [20] был предложен альтернативный подход, основанный на использовании химического травления и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), которые позволяют преодолеть объективные ограничения термического травления. Кроме того, в [20] была продемонстрирована высокая чувствительность метода СТМ при исследовании УМЗ материалов, подвергнутых ИПД. Однако используемые методики в СТМ позволяют проводить только качественный анализ структуры.

В то же время, имеющиеся исследования показывают, что формирующаяся при ИПД структура является неоднородной [21–24]. При этом все больше внимания исследователей уделяется статистическому анализу формирующихся при ИПД зеренных структур [24]. Более того, предложены методы выделения отдельных распределений зерен на основе методов статистического анализа [14, 25].

Поэтому в настоящей работе ставилась задача изучить возможности применения и предложить методы анализа поверхности травления с использованием электрохимического травления и СТМ в качестве альтернативного подхода методам просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и EBSD методу, используемым для характеристики зеренной структуры ультрамелкозернистых материалов, полученных ИПД.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве материала для исследования был выбран монокристаллический никель. Образцы подготавливали методом кручения под высоким давлением (КВД) в наковальне Бриджмена в течение 5 оборотов под давлением 4 ГПа при комнатной температуре. После деформации подготовка поверхности образцов включала многоступенчатую абразивную полировку с конечным размером абразива около 1 мкм и последующую электрополировку в 70% H_2SO_4 при 3.5 В в течение 3 мин. Рельеф травления был получен электрохимическим методом в том же растворе при снижении

напряжения для перехода из режима электрополировки в режим травления.

Для аттестации структуры монокристаллического никеля был проведен анализ снимков с просвечивающей электронной микроскопии с использованием просвечивающего микроскопа JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 кВ. При этом из-за градиента деформации, возникающего при ИПД методом КВД, все исследования локальной структуры как с помощью ПЭМ, так и СТМ проводились в областях, примерно соответствующих половине радиуса образца.

СТМ-карты были получены на микроскопе SMM-2000 с использованием резаной платиновой иглы в режиме постоянного тока при $I \approx 2-6$ нА и $U \approx 250-500$ мВ. Для удаления шумов на СТМ-изображениях использовалась предварительно обученная нейросеть с архитектурой U-Net [26].

Определение размеров зерен и статистический анализ проводились с помощью специально разработанного программного обеспечения на основе алгоритма Watershed [27] для определения размеров зерен и Expectation-maximization (EM) алгоритма [28] для анализа распределений зерен по размерам. Для того, чтобы свести к минимуму вероятность неправильного результата подгонки, каждый вариант модели с набором компонентов от 1 до 5 был подогнан 100 раз со случайным выбором начальных точек и последующим выбором наилучшего варианта с наибольшим значением логарифмического правдоподобия [28].

Численную оценку адекватности выбора модели проводили с использованием критерия Хи-квадрат Пирсона [29] путем сопоставления экспериментальных распределений и данных модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уже имеющиеся исследования чистого никеля показали, что при деформации никеля на стадии сформированной УМЗ структуры преобладающим процессом является динамическое восстановление, в результате которого как значения твердости никеля, так и средний размер элементов его структуры не изменяются [30]. Поэтому на начальном этапе были проведены исследования ПЭМ. Было установлено, что в образцах после деформации формируется неоднородная структура, как и в работе [30]. Это позволяет с достаточной уверенностью утверждать, что при деформации на 5 оборотов КВД достигается состояние “насыщения” структуры, и возможная ее неоднородность уже не будет связана с недостаточной деформацией.

Сканирующая туннельная микроскопия, в отличие от как металлографического анализа, так и сканирующей электронной микроскопии, где рельеф поверхности формирует потемнение на

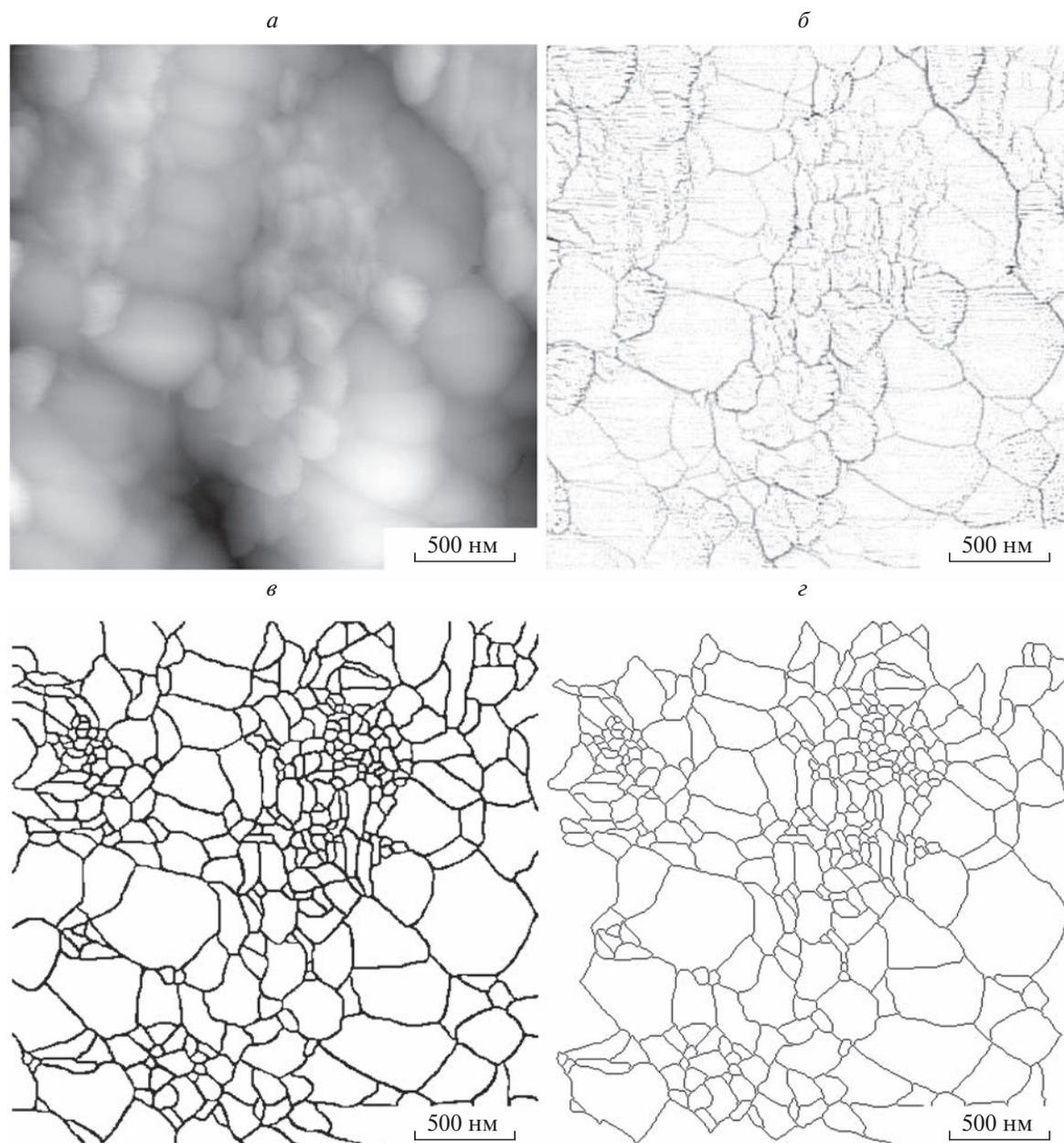


Рис. 1. СТМ-изображение поверхности после химического травления, полученное на образцах никеля, подвергнутых КВД за 5 оборотов при комнатной температуре (а); Инvertированное изображение, полученное путем фильтрации изображения оператором Лапласа с апертурой 3×3 (б); Изображение восстановленных границ после процедуры удаления шума (в); “Модель” зеренной структуры, полученная обработкой изображения восстановленных границ алгоритмом Watershed (г).

изображении за счет рассеяния излучения, позволяет получать данные о рельефе в виде точной карты поверхности с высоким разрешением как по вертикальной оси, так и в горизонтальной плоскости. При этом получаемые карты наиболее удобно представлять в виде растрового изображения с различным затемнением в зависимости от глубины поверхности.

На рис. 1а показано СТМ-изображение поверхности травления, на котором рельеф представлен

участками в градациях серого цвета в зависимости от глубины. Интенсивность потемнения зависит от глубины канавки. Поскольку границы зерен представляют собой канавки (интенсивность пикселя показывает “падение”, за которым следует “скачок” с большим изменением интенсивности), то есть характеризуются минимумом, изображение было обработано оператором Лапласа (вторая производная) для идентификации границ независимо от их глубины (рис. 1б). Ла-

пласиан вычислялся путем фильтрации изображения с апертурой 3×3 [31]. Затем обработанное изображение инвертировалось для более удобного анализа (черные границы на белом поле) подобно изображениям зернистых структур, полученных методом оптической металлографии. Можно увидеть, что обработанный таким способом массив данных рельефа позволяет четко выделить наиболее дефектные области, представляющие собой сетку границ зерен, однако на изображении присутствует “шум”, который не удастся полностью подавить. При этом для дальнейшего анализа он не является препятствием. Тем не менее, его характер в виде полос позволяет его отделить от остального изображения как ручной обработкой, так и с помощью автоматизированной обработки изображений.

На рис. 1в продемонстрировано изображение восстановленных границ с помощью специально разработанного программного обеспечения, учитывающего корректировку шумов на основе алгоритмов нейросети. Для автоматизированного удаления шумов была выбрана архитектура U-Net [26] как наиболее часто используемая в задачах сегментации изображений, имеющих тонкие границы.

Полученные изображения представляют собой замкнутую сеть границ и позволяют однозначно идентифицировать отдельные кристаллиты, что дает возможность определить их размер. Использование обработки с применением алгоритма Watershed [27] формирует “модельное представление” в виде массива отдельных сегментов изображения, отделенных границами (рис. 1г).

Определение размеров выделенных кристаллитов было произведено по принципу статистического диаметра Ферета [32]. Полученные данные позволяют охарактеризовать структуру посредством определения среднего размера зерна, однако было показано [24, 33], что средний размер как основная характеристика структуры не позволяет охарактеризовать наблюдаемую неоднородность структуры, и предлагается концепция в виде “двухфазной модели”, где часть кристаллитов можно представить как “рекристаллизованные зерна”, выделяя их в отдельное распределение. В работе [14] было предложено рассматривать экспериментальные распределения размеров зерен в материалах, подвергнутых КВД, как смесь нескольких логнормальных распределений с различными значениями среднего и стандартного отклонения. А для разложения экспериментальных данных на набор популяций зерен предлагается использовать кластерный анализ [25], основанный на применении моделей ограниченных смесей с использованием алгоритма максимизации ожиданий (EM-алгоритм). В результате обработки экспериментальные данные можно

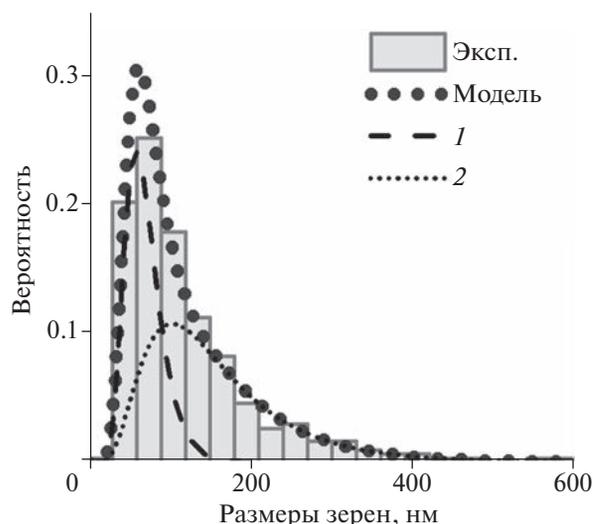


Рис. 2. Гистограммы распределения размеров зерен в Ni после КВД на 5 оборотов с результатами аппроксимации; 1, 2 – популяции зерен.

представить в виде гистограммы и ее “модельного” описания — кривых логнормального распределения, соответствующих выделенным кластерным анализом популяциям кристаллитов (рис. 2).

В то же время, в имеющихся работах [24, 33] количество популяций модели задается априорно. Такой подход имеет недостаток, поскольку количество компонентов модели может варьироваться, и в данной работе также ставилась задача обосновать количество компонентов, составляющих экспериментальное распределение.

Кроме того, способ группировки экспериментальных данных (разбивка на интервалы при построении гистограммы) влияет на значение статистики критерия Пирсона при оценке качества описания моделью. Поэтому для оценки качества подгонки значение Хи-квадрат вычисляли для различных вариантов деления экспериментальной гистограммы на интервалы, которые изменяли от 15 до 20.

В результате обработки экспериментальных данных были получены зависимости значения статистики Хи-квадрат для различного количества компонентов модели при разном количестве интервалов, используемых для построения экспериментальной гистограммы. Также необходимо отметить, что критерии оценки адекватного выбора количества компонентов модели в смеси являются очень сложной проблемой, которая в настоящее время не имеет общепринятого решения, и для каждого конкретного случая рекомендуется подбирать подходящий критерий опытным путем [34]. Поэтому, предлагается критерий выбора, сочетающий наилучшее соответствие модели экспериментальному распределению (минималь-

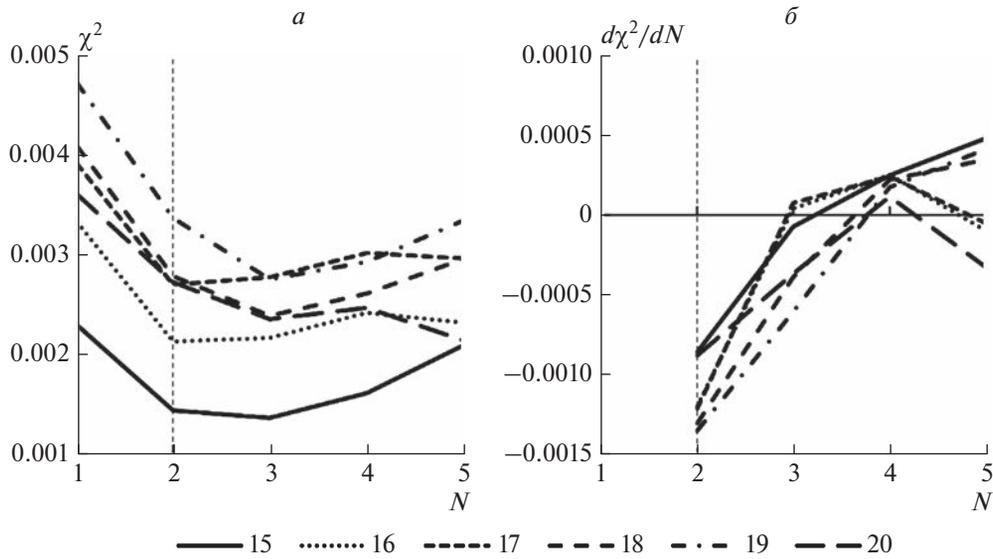


Рис. 3. Зависимости значений статистики Хи-квадрат (*a*) и скорости ее изменения (*б*) от количества компонентов модели N для различного количества интервалов разбиения, использованных для построения экспериментальных распределений. Вертикальной линией обозначено количество компонентов модели, соответствующее критерию.

ное значение статистики Хи-квадрат) при минимальном количестве компонентов модели. Для его реализации выполняются расчеты с последовательным увеличением количества компонентов модели, начиная с 1. И если увеличение количества компонентов модели до $N + 1$ уже не приводит к снижению значения статистики Хи-квадрат, то такое количество компонентов предлагается считать избыточным, и за адекватное описание принять модель с N компонентами.

На рис. 3*a* представлены зависимости значения статистики Хи-квадрат от количества компонентов модели (от 1 до 5) и различного количества интервалов разбиения экспериментальных распределений (от 15 до 20). А для анализа динамики изменения статистики на рис. 3*б* представлены их производные по количеству компонентов модели. Можно увидеть, что с увеличением количества популяций N наблюдается снижение значения статистики до некоторого минимального значения с последующими флуктуациями вблизи этого значения (рис. 3*a*). Также на рис. 3*б* видно, что увеличение количества компонентов модели до 3 не дает улучшения статистики как на предыдущем шаге, и поэтому является избыточ-

ным. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что модель, включающая именно две популяции, является наиболее адекватным описанием экспериментального распределения. Численные значения рассчитанных параметров моделей на одну и две популяции представлены в табл. 1.

Установлено, что общий средний размер зерен в УМЗ никеле при описании моделью с одной компонентой составляет ~ 122 нм. Полученное значение согласуется с результатами работы [35], где средний размер кристаллитов составлял ~ 110 и ~ 130 нм по данным работы [30]. При этом некоторое отклонение измеренного по результатам СТМ среднего значения можно объяснить как разницей в чистоте исследуемых материалов, так и в методиках оценки. Меньшая площадь ПЭМ-изображения структуры в сравнении со снимками СТМ может приводить к “обрезке” крупных кристаллитов, а, следовательно, и их исключению из расчетов и снижению среднего значения размера зерна, а исключение мелких кристаллитов при “ручной” обработке ПЭМ-изображений к увеличению среднего размера зерна.

Таблица 1. Числовые характеристики выделенных популяций зерен, полученные в результате статистического анализа данных о размерах зерен никеля, подвергнутого КВД на 5 оборотов

Количество популяций	Номер популяции	Средний размер зерна, нм	Стандартное отклонение, нм	Доля
1	1	122	78.75	1.00
	2	70	23.74	0.42
2	1	161	94.05	0.58
	2			

В случае описания экспериментального распределения моделью в виде суммы двух распределений средние размеры популяций зерен составили ~70 и ~161 нм. Такое существенное отличие размеров выделенных популяций хорошо согласуется с концепцией “двухфазной” структуры [24, 33], когда популяция с большим размером кристаллитов (популяция 2), как предполагается, является следствием протекания релаксационных процессов во время деформации. Более того, значение среднего размера зерна популяции 1, равное 70 нм, очень близко к среднему значению размеров зерен, равному 80 нм, полученному в исследовании никеля, подвергнутого КВД в жидком азоте, когда релаксационные процессы значительно подавлены [36] и к 74 нм в случае метода обработки поверхности механическим шлифованием при температуре жидкого азота [37], что также поддерживает концепцию описания структуры при ИПД как смесь релаксированных и нерелаксированных кристаллитов. При этом, если учесть, что исследуемый материал был деформирован при комнатной температуре, а доли популяций в общем распределении составили около 42% для популяции с меньшим размером зерна и 58% для популяции с большим размером зерна, то увеличение доли популяции с “релаксированными” зернами есть следствие более интенсивного протекания релаксационных процессов при ИПД в условиях комнатной температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенный метод анализа УМЗ структуры с использованием СТМ-изображений поверхности травления позволяет провести не только качественный анализ, но и количественную оценку зеренной структуры. Кроме того, анализ рельефа травления представляется более удобным способом характеристики УМЗ структуры по сравнению с методом ПЭМ, где возможны “потери” крупных зерен из-за меньшей площади и более сложного анализа изображений, и EBSD-анализом из-за ограничений метода, связанных с высокой плотностью структурных дефектов в УМЗ материалах. А использование математических алгоритмических методов обработки СТМ-карт позволяет свести к минимуму ручную обработку изображений, что является дополнительным преимуществом в сравнении с методом численной характеристики структуры по снимкам ПЭМ, где ручная обработка пока является безальтернативной.

Предложен подход статистической обработки и критерий, позволяющие обосновать выбор количества компонентов модели (популяций кристаллитов), составляющих экспериментальное распределение, и установлено, что распределения размеров зерен в УМЗ никеле описываются

именно как суперпозиция двух распределений с меньшим и большим размером кристаллитов. Оцененные размеры зерен находятся в диапазоне 70–161 нм, что согласуется со значениями, полученными в других работах, и соответствует концепции описания зеренной структуры, формирующейся при ИПД как “смесь” кристаллитов, не подвергшихся релаксационным процессам (меньший размер), и кристаллитов с большим средним размером, сформированных в результате протекания релаксационных процессов.

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Функция”, гос. рег. № 122021000035-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // Prog. 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. Divinski S.V. // Diff. Found. 2015. V. 5. P. 57.
6. Wilde G., Divinski S. // Mater. Trans. 2019. V. 60. No. 7. P. 1302.
7. Watanabe T. // Res. Mech. 1984. V. 11. No. 1. P. 47.
8. Watanabe T., Tsurekawa S. // Acta Mater. 1999. V. 47. No. 15. P. 4171.
9. Emeis F., Peterlechner M., Divinski S.V., Wilde G. // Acta Mater. 2018. V. 150. P. 262.
10. Detor A.J., Schuh C.A. // J. Mater. Res. 2007. V. 22. No. 11. P. 3233.
11. Gertsman V. Yu., Birringer R. // Scripta Metall. Mater. 1994. V. 30. No. 5. P. 577.
12. Popov V.V., Stolbovsky A.V., Popova E.N., Pilyugin V.P. // Def. Diff. Forum. 2010. V. 297–301. P. 1312.
13. Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чашухина Т.И. // ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 600; Voronova L.M., Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I. // Phys. Met. Metallogr. 2021. V. 122. No. 6. P. 559.
14. Stolbovsky A. // Mater. Today. Proc. 2021. V. 38. No. 4. P. 1817.
15. Liu X., Choi D., Beladi H. et al. // Scr. Mater. 2013. V. 69. No. 5. P. 413.
16. Rohrer G.S., Saylor D.M., El-Dasher B. et al. // Zeitschrift Fur Met. 2004. V. 95. No. 4. P. 197.
17. Amouyal Y., Rabkin E. // Acta Mater. 2007. V. 55. No. 20. P. 6681.
18. Zimmerman J., Sharma A., Divinski S.V., Rabkin E. // Scr. Mater. 2020. V. 182. P. 90.
19. Saylor D., Rohrer G. // J. Amer. Ceram. Soc. 1999. V. 82. No. 6. P. 1529.

20. Кузнецов П.В., Рахматулина Т.В., Беляева И.В., Корзников А.В. // ФММ. 2017. Т. 118. № 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.
21. Соловьёва 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.
22. Кодиров И.С., Рааб Г.И., Алешин 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.
23. Соловьёв А.Н., Старенченко С.В., Соловьёва Ю.В., Старенченко В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 806; Solov'ev A.N., Starenchenko S.V., Solov'eva Yu.V., Starenchenko V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 733.
24. Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Глезер А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 9. С. 1226; Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Glezer A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 9. P. 1113.
25. Stolbovsky A. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 969. No. 1. Art. No. 012084.
26. Ronneberger O., Fischer P., Brox T. // Lect. Notes Comput. Sci. 2015. V. 9351. P. 234.
27. Meyer F. // 1992 Int. Conf. Image Proc. Appl. 1992. V. 354. P. 303.
28. Dempster A.P., Laird N.M., Rubin D.B. // J. Royal Stat. Soc. B. 1977. V. 39. No. 1. P. 1.
29. Bock D., Velleman P., De Veaux R., Bullard F. Stats: Modeling the World. 5th ed. Pearson, 2019. 864 p.
30. Voronova L.M., Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 639. P. 155.
31. Woods J.W. Multidimensional signal, image, and video processing and coding. 2nd ed. Elsevier Inc., 2011. 616 p.
32. Walton W. // Nature. 1948. V. 162. P. 329.
33. Glezer A.M., Tomchuk A.A., Sundeev R.V., Gorshenkov M.V. // Mater. Lett. 2015. V. 161. P. 360.
34. McLachlan G., Peel D. Finite mixture models. John Wiley & Sons Inc., 2000. 456 p.
35. Осинников Е.В., Мурзинова С.А., Истомина А.Ю. и др. // ФММ. 2021. Т. 122. № 10. С. 1049; Osinnikov E.V., Murzinova S.A., Istomina A.Yu. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2021. V. 122. No. 10. P. 976.
36. Попов В.В., Попова Е.Н., Кузнецов Д.Д. и др. // ФММ. 2014. Т. 115. № 7. С. 727; Popov V.V., Popova E.N., Kuznetsov D.D. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2014. V. 115. No. 7. P. 682.
37. Guo X.K., Dong H.L., Luo Z.P. et al. // Scr. Mater. 2022. V. 214. Art. No. 114656.

Study of electrochemical etching surface of ultrafine-grained nickel using scanning tunneling microscopy

N. S. Chikunova^a*, A. V. Stolbovsky^a, S. A. Murzinova^a, R. M. Falahutdinov^a, I. V. Blinov^a

^aMikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620137 Russia

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

An approach that allows a qualitative and quantitative analysis of the grain structure of ultrafine grained nickel by electrochemical etching surface is proposed. The data on the etching relief of ultrafine grained nickel obtained by scanning tunneling microscopy have been analyzed. The bimodality of the structure was revealed, which was confirmed by statistical analysis.

Keywords: nanostructure, severe plastic deformation, grain boundaries, scanning tunneling microscopy, statistical analysis

УДК 541.621.22:547.62

ПРОЦЕССЫ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ФУЛЛЕРЕНОВЫХ СМЕСЯХ

© 2023 г. Р. Р. Хайруллина^{1, *}, Р. М. Хуснутдинов^{1, 2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук”, Ижевск, Россия

*E-mail: raniya-art@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Изучены локальные структурные особенности фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) для широкой области температур, с целью выяснения механизма формирования икосаэдрического ближнего порядка в бинарных молекулярных жидкостях. Выявлено наличие икосаэдрических кластеров в фазе переохлажденного расплава и определена критическая температура стеклования.

DOI: 10.31857/S0367676523702782, EDN: GFLTWW

ВВЕДЕНИЕ

Заметным событием в области химии углерода стало открытие в 20 веке новой аллотропной модификации углерода – фуллеренов [1]. Фуллерены – это устойчивые молекулярные формы углерода, которые состоят из 20 и более углеродных атомов [2]. В последнее время большое число работ посвящено изучению свойств конденсированных однокомпонентных фуллереновых систем – фуллеритов C_n ($n \in [20, 720]$) [3, 4]. Наиболее изученными здесь являются системы, состоящие из молекул C_{60} и C_{70} [5, 6]. В то время как исследования конденсированных фаз высших фуллеренов и их смесей затруднены сложностью их получения [7, 22].

В последнее время особый интерес у исследователей вызывают изучение полиаморфных переходов в однокомпонентных и бинарных фуллереновых системах, которые происходят при изменении термодинамических параметров: температуры, давления, а также при облучении [8–11, 23]. В отличие от полиморфных превращений в кристаллических системах, в которых переходы обусловлены прежде всего изменением удельного объема и энтропии, полиаморфные переходы связаны в первую очередь с изменением ближнего структурного порядка (типа связи, координации ближайших соседей и т.п.). В настоящей работе исследуются локальные структурные особенности равновесного и переохлажденного расплава фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) с целью выяснения механизма формирования

икосаэдрического ближнего порядка в бинарных молекулярных жидкостях.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Молекулярно-динамическое моделирование расплава фуллереновой смеси выполнялось в NpГ-ансамбле при давлении $p^* = 0.07$ ($p = 3.5$ МПа) в температурном диапазоне $T^* = [0.10–0.60]$ ($T = [309–1856]$ К)¹. Исследуемая система состояла из 32000 молекул (6400 и 25600 молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} соответственно), расположенные в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между молекулами задавалось с помощью эффективного потенциала межмолекулярного взаимодействия сферического типа – потенциала Жирифалько [12–14]:

$$U_{\alpha\beta}(r) = -\frac{\eta_{\alpha\beta}}{s_{\alpha\beta}} \left[\frac{1}{(s_{\alpha\beta} - 1)^3} + \frac{1}{(s_{\alpha\beta} + 1)^3} - \frac{1}{(s_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta})^3} - \frac{1}{(s_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\beta})^3} \right] + \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{s_{\alpha\beta}} \left[\frac{1}{(s_{\alpha\beta} - 1)^9} + \frac{1}{(s_{\alpha\beta} + 1)^9} - \frac{1}{(s_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta})^9} - \frac{1}{(s_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\beta})^9} \right]. \quad (1)$$

Здесь $s_{\alpha\beta} = r/\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\beta} = (a_\alpha + a_\beta)/2$ – есть среднее межмолекулярное расстояние, $\delta_{\alpha\beta} = (a_\alpha - a_\beta)/(a_\alpha +$

¹ Здесь и далее по тексту плотность и температура представлены в приведенных единицах.

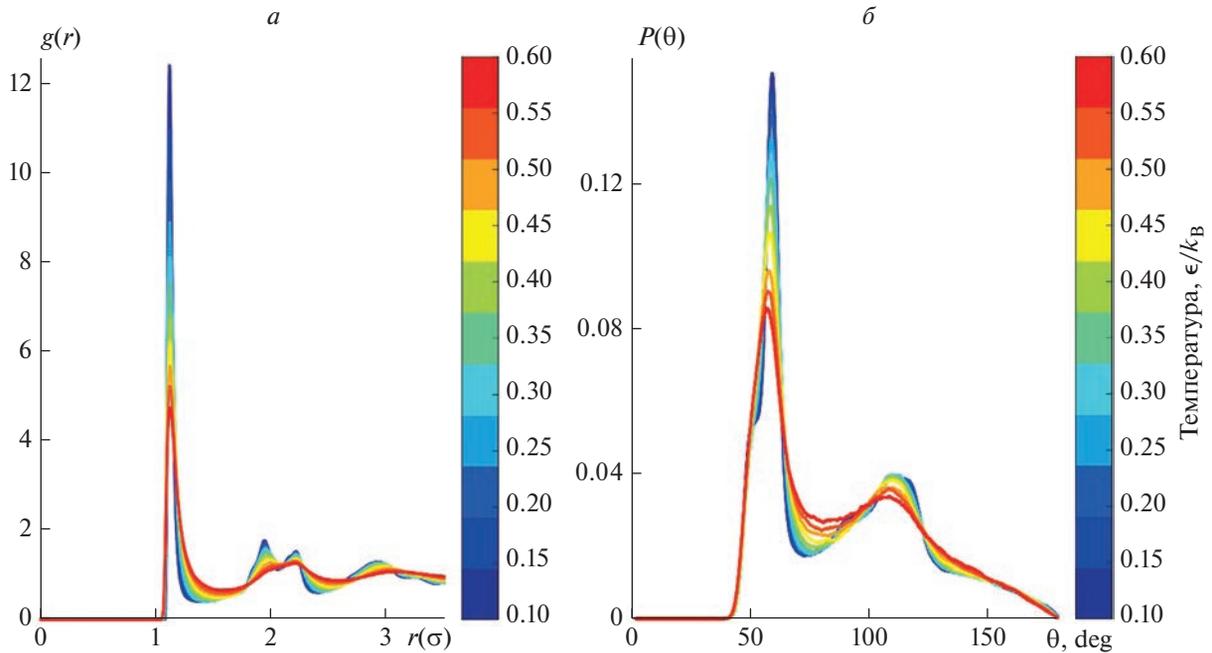


Рис. 1. Функции радиального $g(r)$ (а) и углового $P(\theta)$ распределений (б) ближайших соседей в расплаве фуллереновой смеси при различных температурах.

+ a_β), коэффициенты $\eta_{\alpha\beta}$ и $\lambda_{\alpha\beta}$ определяются выражениями:

$$\eta_{\alpha\beta} = \frac{C_{\alpha\beta}}{48a_\alpha a_\beta (a_\alpha + a_\beta)^4}, \quad \lambda_{\alpha\beta} = \frac{D_{\alpha\beta}}{36a_\alpha a_\beta (a_\alpha + a_\beta)^{10}}, \quad (2)$$

где $C_{\alpha\beta}$ и $D_{\alpha\beta}$ есть размерные постоянные, a_n – размер молекулы фуллерена C_n , определяемый как $a_n = a_{60}\sqrt{n/60}$, a_{60} есть размер молекулы C_{60} [14]. Для удобства все величины будут измеряться в приведенных единицах: длины в единицах $\sigma = 0.959$ нм, энергия – в единицах $\epsilon = 0.444 \cdot 10^{-19}$ Дж, температура – в k_B/ϵ , плотность – в σ^3 , время – в единицах $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$, где m – масса молекулы фуллерена C_{60} , k_B – постоянная Больцмана. Амфорная фаза расплава была получена процедурой быстрого охлаждения со скоростью $\gamma^* = 0.0016$ ($\gamma = 10^{12}$ К/с). Интегрирование уравнений движения молекул выполнялось с помощью алгоритма Верлэ в скоростной форме с временным шагом $\tau^* = 0.001$ ($\tau = 5.0$ фс). Для приведения системы в состояние термодинамического равновесия программой было выполнено 10^6 временных шагов и 10^5 шагов для вычисления структурных характеристик и функций распределения, а также для выполнения кластерного анализа. Для сокращения времени вычислений взаимодействие частиц на расстояниях $r_{\text{cut}} \geq 2.5\sigma$ не учитывалось.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 представлены функции радиального $g(r)$

$$g(r) = \sum_{\alpha=\beta} W_{\alpha,\beta} g_{\alpha,\beta}(r) + 2 \sum_{\alpha \neq \beta} W_{\alpha,\beta} g_{\alpha,\beta}(r) \quad (3)$$

и углового $P(\theta)$ распределений ближайших соседей

$$P(\theta) = \frac{V}{N(N-1)(N-2)} \times \left\langle \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N \delta(\theta - \theta_{ijk}) \right\rangle \quad (4)$$

в расплаве фуллереновой смеси при различных температурах. Здесь δ есть функция Дирака, $g_{\alpha\beta}(r)$ – парциальные компоненты радиальной функции распределения молекул

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{L^3}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{n_{j\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad \alpha, \beta \in \{C_{60}, C_{70}\}, \quad (5)$$

определяющие плотность вероятности расположения пары молекул в диапазоне от r до $r + \Delta r$. Величина $n_{j\beta}(r)$ определяет число молекул сорта β в сферическом слое толщиной Δr на расстоянии r от j -ой молекулы, L – длина ребра моделируемой ячейки, N_α и N_β число молекул сорта α и β соответственно. Величины $W_{\alpha,\beta} = x_\alpha x_\beta f_\alpha f_\beta / (x_i f_i^2)$ есть весовые факторы, x_i и f_i есть концентрации и длины рассеяния молекул фуллеренов соответ-

ственно. Длину рассеяния f_n рассматриваем как величину, соизмеримую с размером молекулы фуллерена C_n . Из рисунка видно, что с уменьшением температуры пики в функции радиального распределения становятся более выраженными, наблюдается расщепление второго пика. Как известно, такие особенности в поведении радиальной функции свидетельствуют о формировании локальных структур и характерны для аморфных материалов [15]. Тот факт, что ближний порядок изменяется при охлаждении системы, подтверждается видом функции углового распределения $P(\theta)$ при различных температурах. Как видно из рисунка, переохлажденный расплав характеризуется более выраженными максимумами в функции распределения $P(\theta)$, а также дополнительным плечом при $\theta = 150^\circ$, который указывает на сложный политетраэдрический порядок [16].

С целью выявления изменений в ближнем порядке в бинарной молекулярной жидкости были рассчитаны температурные зависимости параметров трансляционного [17]

$$\rho = \frac{1}{r_{\max}} \int_0^{r_{\max}} |g(r) - 1| dr, \quad (6)$$

и ориентационного порядков [18, 19]

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \frac{\sum_{m=-l}^{m=l} \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) \right|^2}{\sum_{i=1}^N N_b(i)} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Здесь $N_b(i)$ – число ближайших соседей для i -той молекулы, $Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ – сферические гармоники, а θ_{ij} и φ_{ij} – полярные и азимутальные углы, соответственно. Следует отметить, что каждый тип кристаллической решетки характеризуется уникальным набором значений параметров ориентационного порядка Q_l (где $l = 4, 6, 8, \dots$). Так, сравнивая рассчитанные значения Q_l , со значениями Q_l^{id} для идеальных решеток, можно определить наличие упорядоченных структур. Для идентификации кристаллической структуры обычно используются вращательные инварианты второго рода (Q_4, Q_6), которые легко вычисляются для идеальных кристаллов. Указанные инварианты для разных типов решеток приведены в табл. 1. Для жидкости значения представленных параметров близки к нулю.

Для оценки температуры перехода из жидкого состояния в аморфную фазу был рассчитан параметр порядка Вендта–Абрахама [20] $R^{\text{WA}} = g_{\min}/g_{\max}$. Здесь g_{\max} и g_{\min} представляют значения первого максимума и первого минимума ра-

Таблица 1. Параметры ориентационного порядка для гранецентрированной кубической (ГЦК), гексагональной плотноупакованной (ГПУ), простой кубической (ПК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) и икосаэдрической (ИКО) кристаллических структур

Кристаллическая симметрия	Q_4	Q_6
ГЦК	0.190	0.574
ГПУ	0.097	0.484
ПК	0.763	0.353
ОЦК	0.082	0.500
ИКО	0	0.663

диальной функции распределения частиц соответственно.

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров трансляционного (а) и ориентационного (б) порядков. Во вставке к рис. 2 представлена температурная зависимость параметра Вендта–Абрахама. По пересечению интерполяционных линий была определена критическая температура стеклования системы, которая составила $T_c^* = 0.40 \pm 0.01$ ($T_c \approx 1238$ К). Как видно из рис. 2 с уменьшением температуры наблюдается заметное увеличение трансляционного порядка и уменьшение ориентационного порядка, что свидетельствует о формировании в системе ближнего икосаэдрического порядка.

Детальный анализ ближнего порядка в переохлажденной фуллереновой смеси был выполнен в рамках кластерного анализа, основанного на методе многогранников Вороного [21, 22]. Метод многогранников Вороного представляет собой разбиение плоскости некоторого конечного множества точек на многоугольники. Иногда многогранники Вороного сопоставляются с многоугольниками Дирихле и ячейками Вигнера–Зейтца. Многогранник Вороного описывается индексами $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$. Здесь величина n_i обозначает количество граней с i ребрами, сумма же значений n_i определяет координационное число системы, т.е. $z = \sum_i n_i$. Преимуществом метода многогранников Вороного по сравнению с другими методами структурного и кластерного анализов заключается в способности выявлять в системе как идеальные, так и искаженные кристаллические структуры. Так, например, идеальный икосаэдрический кластер с пятилучевой симметрией описывается индексом Вороного $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, в то время как искаженные ИКО-кластеры обозначаются индексами $\langle 0, 1, 10, x \rangle$, $\langle 0, 2, 8, x \rangle$, (где $x = 1, 2, 3, 4$). Стоит отметить, что традиционный метод Вороного не способен различить идеальные или почти идеальные кристаллические структуры с ГЦК и ГПУ симметриями. Так, для обоих типов

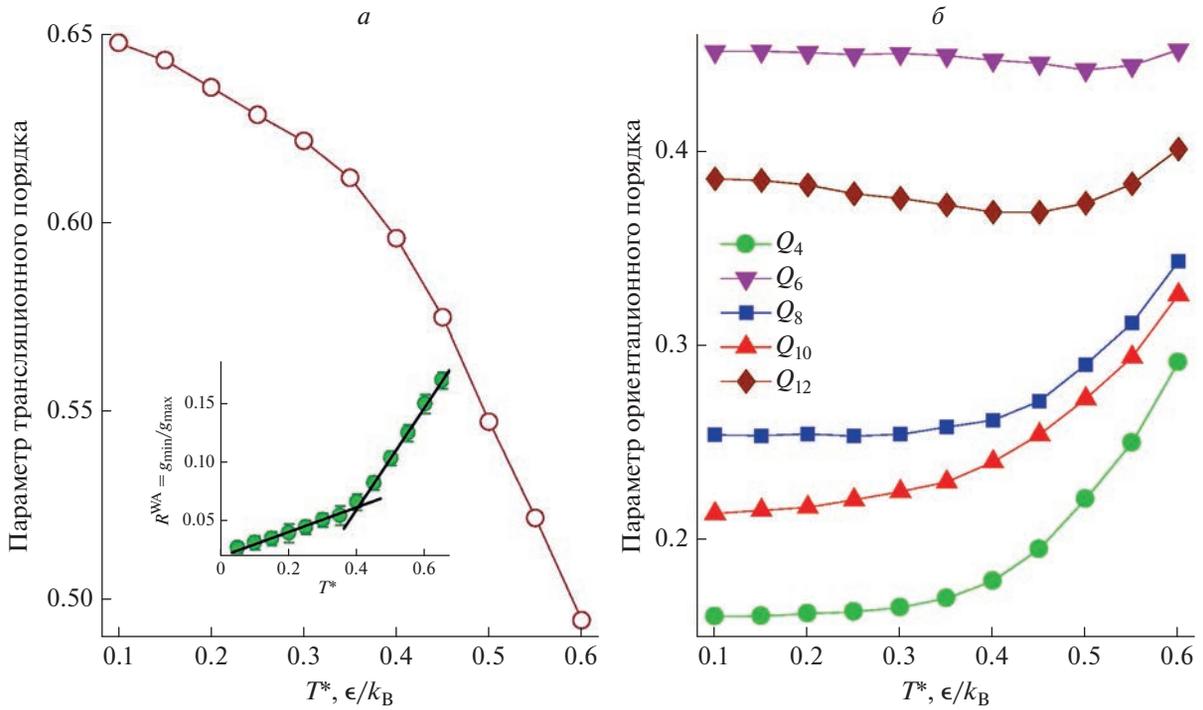


Рис. 2. Температурные зависимости параметров трансляционного (а) и ориентационного (б) порядков. Вставка: Температурная зависимость параметра Вендта–Абрахама. Пересечение интерполяционных линий определяет критическую температуру стеклования системы, которая составляет $T_c^* = 0.40 \pm 0.01$ ($T_c \approx 1238$ К).

кристаллических структур (ГЦК и ГПУ) индексы Вороного принимают значения равные $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$. Для различных типов симметрии кристаллов индексы Вороного представлены в табл. 2.

На рис. 3 представлено распределение параметров ориентационного порядка на диаграмме (Q_4, Q_6) для расплава фуллереновой смеси при различных температурах (зеленые и красные точки отмечены при температурах $T^* = 0.60$ и $T^* = 0.10$ соот-

ветственно) (левая колонка) и распределение основных кластеров Вороного при тех же температурах (правая колонка). Как видно из рисунка, оба метода кластерного анализа, основанные на вычислении вращательных инвариантов и расчете многогранников Вороного демонстрируют наличие икосаэдрических кластеров в фазе переохлажденного расплава фуллереновой смеси. Так, в переохлажденном расплаве фуллереновой смеси ближ-

Таблица 2. Индексы Вороного для различных типов кристаллических симметрий

Кристаллическая симметрия	Индексы Вороного	Комментарии
ГЦК	$\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$	Идеальный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 3, 6, 5 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
	$\langle 0, 4, 4, 7 \rangle$	Искаженный ГЦК-многогранник
ГПУ	$\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$	Идеальный ГПУ-многогранник
ОЦК	$\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$	Идеальный ОЦК-многогранник
ИКО	$\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$	Идеальный ИКО-многогранник
	$\langle 0, 1, 10, x \rangle$, $x = 1, 2, 3, 4$	Искаженный ИКО-многогранник
	$\langle 0, 2, 8, x \rangle$, $x = 1, 2, 3, 4$	Искаженный ИКО-многогранник

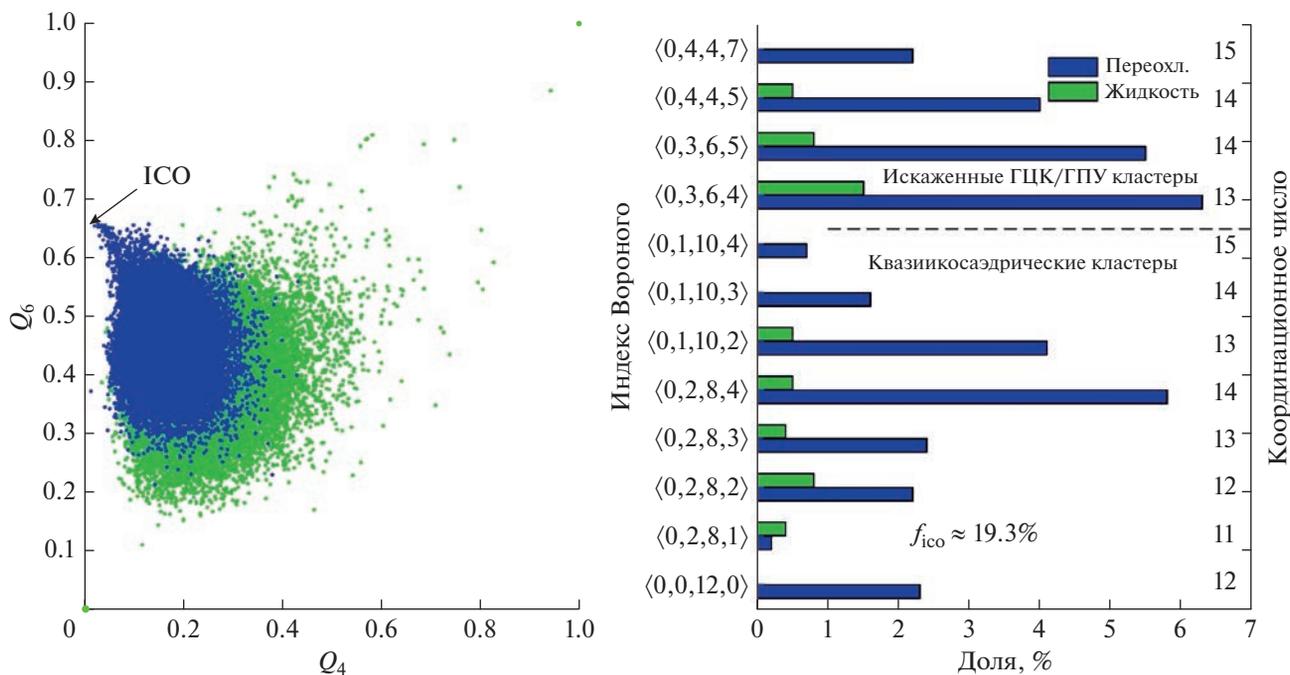


Рис. 3. Распределение параметров ориентационного порядка на диаграмме (Q_4 , Q_6) для расплава фуллереновой смеси при различных температурах (зеленые и красные точки отмечены при температурах $T^* = 0.60$ и 0.10 соответственно) (левая колонка) и распределение основных кластеров Вороного при тех же температурах (правая колонка).

ний икосаэдрический порядок образован незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров ($\sim 2.3\%$) и некоторым набором искаженных икосаэдрических кластеров ($\sim 17\%$), обозначенных индексами Вороного: $\langle 0, 1, 10, x \rangle$ и $\langle 0, 2, 8, x \rangle$, где $x = 1, 2, 3$ и 4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлены результаты структурного и кластерного анализа на основе данных моделирования молекулярной динамики фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A = C_{60}$ и $B = C_{70}$) для широкой области температур, включающее равновесное жидкое состояние и фазу переохлажденного расплава. Показано, что с уменьшением температуры наблюдается рост значений параметра трансляционного порядка, в то время как значения параметра ориентационного порядка уменьшается. Это свидетельствует о формировании ближнего икосаэдрического порядка в переохлажденной фазе бинарной фуллереновой смеси [23, 24]. Установлено, что структура переохлажденной бинарной молекулярной жидкости характеризуется наличием в основном искаженными икосаэдрическими кластерами (включающие фрагменты и квази-икосаэдрические кластеры), а также незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров ($\sim 2.3\%$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00508). Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова и на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 11. С. 1094; Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. No. 11. P. 981.
2. Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 5. С. 28.
3. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
4. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
5. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Ляпин С.Г. и др. // УФН. 1997. Т. 167. С. 1019; Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Lyapin S.G. // Phys. Usp. 1997. V. 40. No. 6. P. 969.
6. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. С. 977; Eletskiy A.V., Smirnov B.M. // Phys. Usp. 1995. V. 38. P. 965.
7. Бражкин В.В., Ляпин А.Г. // УФН. 1996. Т. 166. С. 893; Brazhkin V.V., Lyapin A.G. // Phys. Usp. 1996. V. 39. No. 6. P. 837.

8. Агафонов С.С., Глазков В.П., Кокин И.Ф., Соменков В.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 6. С. 1245; Agafonov S.S., Glazkov V.P., Kokin I.F., Somenkov V.A. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. No. 6. P. 1329.
9. Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V., Somenkov V.A., Filonenko V.P. // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 83. P. 104.
10. Хуснутдинов Р.М., Мошкин А.В., Тахавиев И.Д. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 2. С. 393; Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V., Takhaviev I.D. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. No. 2. P. 412.
11. Хуснутдинов Р.М., Хайруллина Р.Р. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 1. С. 164.
12. Girifalco L.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 5370.
13. Kniáz K., Fischer J.E., Girifalco L.A. et al. // Solid State Commun. 1995. V. 96. P. 739.
14. Zubov V.I., Zubov I.V. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 14627.
15. Хуснутдинов Р.М., Мошкин А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 5. С. 677; Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 5. P. 640.
16. Jakse N., Le Bacq O., Pasturel A. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. Art. No. 174203.
17. Yan Z., Buldyrev S.V., Kumar P. et al. // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. Art. No. 051201.
18. Steinhart P.J., Nelson D.R., Ronchetti M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 784.
19. Lechner W., Dellago C. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. Art. No. 114707.
20. Хуснутдинов Р.М., Хайруллина Р.Р., Юнусов М.Б. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 2. С. 339.
21. Wang C.C., Dong K.J., Yu A.B. // AIP Conf. Proc. 2013. V. 1542. P. 353.
22. Pan S.-P., Feng S.-D., Qiao J.-W. et al. // Sci. Reports. 2015. V. 5. P. 16956.
23. Блантер М.С., Бражкин В.В., Филоненко В.П., Борисова П.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 9. С. 1207; Blanter M.S., Brazhkin V.V., Filonenko V.P., Borisova P.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 9. P. 1096.
24. Борисова П.А., Блантер М.С., Бражкин В.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 9. С. 990; Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. P. 765.

Glass formation processes in fullerene mixtures

R. R. Khairullina^{a, *}, R. M. Khusnutdinoff^{a, b}

^aKazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

^bUdmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426068 Russia

*e-mail: raniya-art@mail.ru

The local structural features of the $A_{20}B_{80}$ fullerene mixture (where $A = C_{60}$ and $B = C_{70}$) are studied by the molecular dynamics simulations for a wide temperature range, including the phase of an equilibrium liquid phase and a supercooled melt, in order to elucidate the mechanism of formation of the icosahedral short-range order in binary molecular liquids. Structural and cluster analyzes revealed the presence of icosahedral clusters in the supercooled melt phase and determined the critical glass transition temperature.

Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства

Редактор тематического выпуска

А. В. Осипов

УДК 621.373.8

ОПТИЧЕСКАЯ НАКАЧКА ИЗОТОПОВ РУБИДИЯ ИЗЛУЧЕНИЕМ $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ЛАЗЕРА

© 2023 г. А. А. Антипов¹, *, А. Г. Путилов¹, А. Е. Шепелев¹

¹Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН –
филиал Федерального государственного учреждения “Федеральный научно-исследовательский центр
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Шатура, Россия

*E-mail: antiplit@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Рассмотрено применение $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$ -лазера, работающего в режиме свободной генерации, в качестве источника излучения оптической накачки паров щелочного металла рубидия. Использование дисперсионных элементов в составе резонатора лазера позволяет осуществлять плавную перестройку длины волны излучения и реализовать генерацию на длинах волн, соответствующих линиям D_1 и D_2 изотопов ^{85}Rb и ^{87}Rb . Экспериментально реализована оптическая накачка изотопов рубидия лазерным излучением с длинами волн 795 и 780 нм соответственно, демонстрируется их флуоресценция. Обсуждается вопрос применения перестраиваемого по длине волны генерации лазера в методе спин-обменной оптической накачки благородных газов.

DOI: 10.31857/S0367676523702794, EDN: FQSUVV

ВВЕДЕНИЕ

Изотопы благородных газов, например, такие как ^3He и ^{129}Xe могут использоваться в обычном состоянии в качестве контрастных веществ в МРТ диагностике. Однако их применение в медицинских исследованиях ограничено, что в основном связано с небольшой степенью поляризации ядер при обычных условиях. Одним из перспективных методов получения благородных газов в спин-поляризованном состоянии с высокой степенью поляризации (гиперполяризованное состояние) является метод оптической накачки щелочных атомов и последующий столкновительный спиновый обмен с изотопами благородных газов [1, 2].

Область применения поляризованного атомарного газа: это и приложения МРТ в части диагностики патологий дыхательных путей [3–5] и исследования сыпучих материалов, а также поверхностных структур [6].

Степень поляризации благородных газов в определенной степени зависит от эффективности возбуждения паров щелочных металлов оптической накачкой. Непосредственно процесс гиперполяризации благородных газов в результате взаимодействия их ядер с возбужденными парами щелочных металлов достаточно подробно описан в ряде работ [7–12].

Нами реализована оптическая накачка паров щелочного металла рубидия. При нагревании выше температуры плавления – 39°C металл рубидий преобразуется в пар, который преимущественно

состоит из изотопов ^{85}Rb и ^{87}Rb . Естественная смесь изотопов составляет ^{87}Rb – 28%, ^{85}Rb – 72%.

Обычно оптической накачке подвергается изотоп, имеющий наибольшую концентрацию, а именно, ^{85}Rb с линией перехода D_1 (рис. 1) [7]. Данная линия перехода соответствует области оптического спектра 795 ± 0.3 нм [13].

В качестве источников накачки Rb в настоящее время используют лазеры, генерирующие циркулярно поляризованное излучение на частоте перехода D_1 со средней мощностью несколько десятков Вт. Перспективными источниками сегодня являются мощные диодные лазеры, а также, в основном, диодные лазерные решетки, средняя мощность излучения которых более 100 Вт.

Использование лазерного излучения с высокой средней мощностью позволяет накачивать пары Rb с высокой концентрацией. Это в свою очередь повышает скорость и эффективность поляризации благородных газов вследствие увеличения количества спин-обменных столкновений.

Однако эффективность применения лазерных диодов и линеек лазерных диодов в качестве источников излучения накачки в задачах гиперполяризации благородных газов весьма ограничена. Это в большей степени связано с несовершенством спектральных и пространственных параметров и характеристик излучения данных источников. В частности, излучение диодных лазеров характеризуется высокой пространственной неоднородностью распределения плотности мощ-

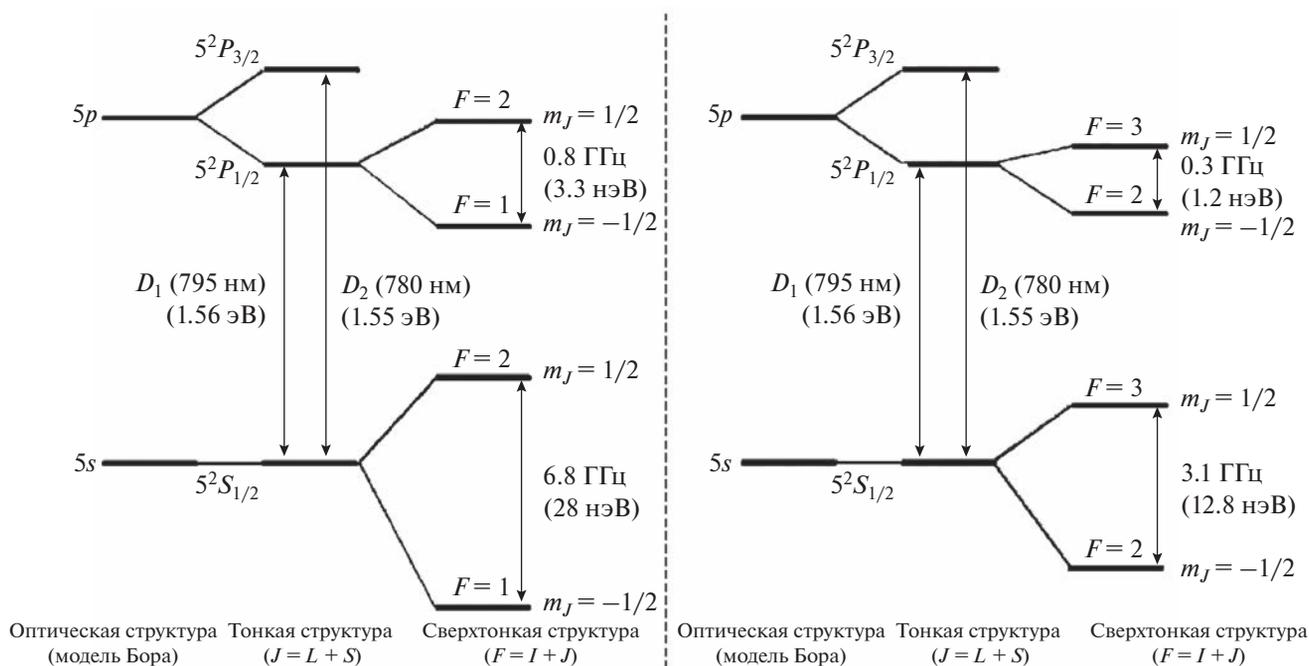


Рис. 1. Структура уровней D -линии ^{87}Rb и ^{85}Rb , используемых для оптической накачки, в отсутствие внешнего магнитного поля. Сверхтонкое расщепление второго возмущенного уровня $5^2P_{3/2}$ не показано. Масштаб по энергиям не соблюден [7].

ности по сечению пучка, высокими углами расходимости (десятки градусов) и эллиптичностью пучка [14]. Все эти факторы требуют использования дополнительных оптических систем, в том числе асферических, для формирования и доставки излучения в зону оптической накачки.

Ширина спектра излучения диодных лазеров составляет 2–3 нм, что значительно превышает ширину соответствующей линии поглощения Rb [15, 16]. В связи с этим необходимо использовать дополнительные оптические элементы для уменьшения ширины спектра, например дифракционные решетки и объемные голографические решетки [17, 18].

Дополнительное использование сложных оптических элементов в составе лазера ухудшает его конструктивные и массогабаритные характеристики, а также приводит к увеличению его стоимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы предлагаем использовать в качестве источника накачки паров щелочного металла рубидия лазер на основе кристалла александрита ($\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$). Оптическая схема лазера представлена на рис. 2. В качестве активного элемента лазера нами использовался стержень из кристалла александрита длиной 100 мм и диаметром 6.3 мм. Концентрация ионов Cr^{3+} в кристалле составляла 0.13 ат. %. Торцы стержня параллельны и просветлены в диапазоне рабочих длин волн от 700 до 850 нм [19]. Накачка активного элемента производилась импульсной лампой ИНП 6/90А.

Лампа и активный элемент помещались в квантрон К301В. Моноблочный эллиптический отражатель из цветного кварца (КЛЖ-3) с отражающим серебряным покрытием обеспечивал фильтрацию УФ спектра падающего на активный элемент излучения накачки [20].

Перестройка спектра излучения кристаллов с широкой полосой усиления обеспечивают резонаторы, в которых дисперсионные элементы, такие как призмы, дифракционные решетки, интерференционно-поляризационные фильтры являются селекторами длин волн. Для перестройки длины волны генерации кристалла александрита в диапазоне от 700 до 800 нм нами была выбрана трехгранная призма из стекла N-SF11 (SCHOTT) с преломляющим углом 60° . Призма устанавливалась в резонатор под углом к оптической оси излучения. Настройка на определенную длину волны осуществлялась вращением призмы или глухого зеркала. К основным видам неселективных потерь в призмном резонаторе относятся как поглощение в самой призме, так и отражение от ее граней. Для уменьшения потерь схема юстировалась с минимальной длиной оптического пути в призме и минимальным отклонением падающего поляризованного излучения на грань призмы, находящейся под углом, близким к углу Брюстера. Для дополнительной поляризации лазерного излучения в оптическую схему резонатора устанавливалась призма Глана [21].

Поворот дисперсионной призмы обеспечивал плавную перестройку спектра излучения лазера в

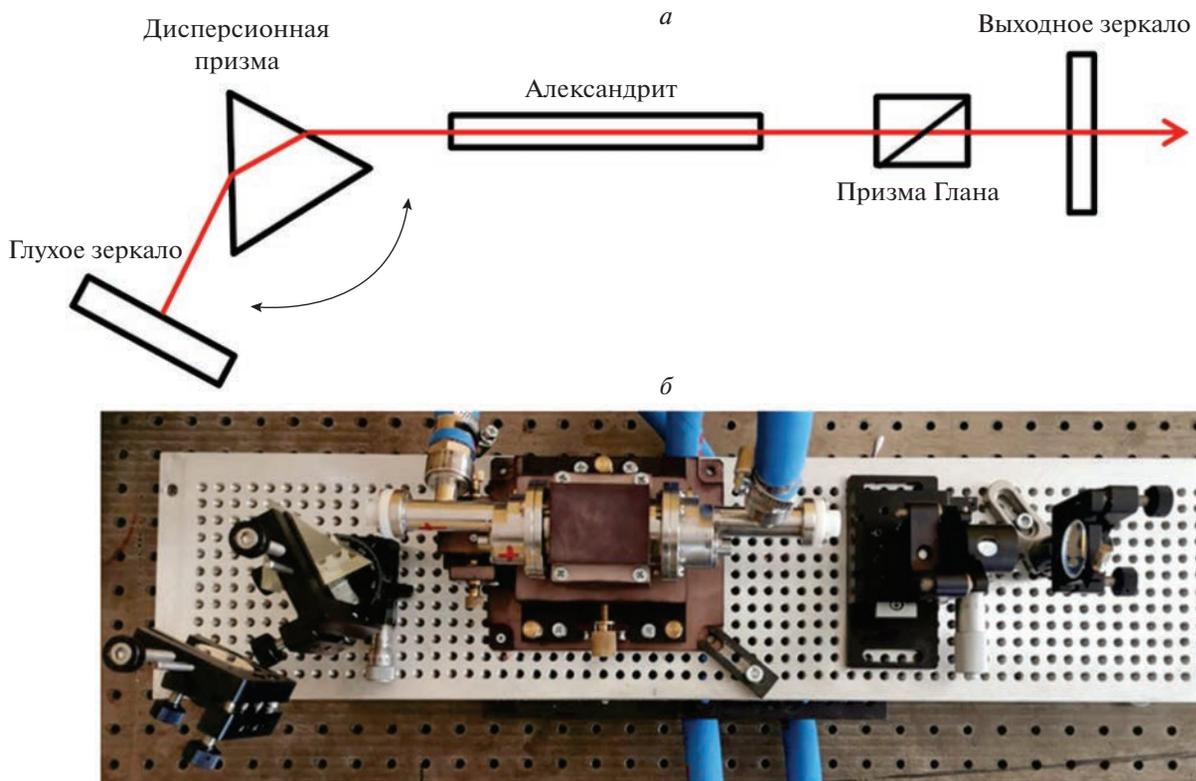


Рис. 2. Оптическая схема лазера на александрите с дисперсионной призмой (а), внешний вид лазера (б).

диапазоне 705–800 нм (рис. 3). Энергия излучения на длине волны 780 нм составляла 633 мДж, а на 795 нм – 193 мДж. Частота повторения импульсов тока накачки 10 Гц.

В эксперименте использовались перестраиваемый лазер на александрите, стеклянная ячейка с рубидием (масса ≈ 0.04 г) и система регистрации. Длина волны излучения лазера поочередно настраивалась на значения 795 и 780 нм, что позво-

ляло осуществлять накачку на частотах переходов D1 и D2 соответственно. Ячейка с рубидием (рис. 4) представляла собой цилиндрическую стек-

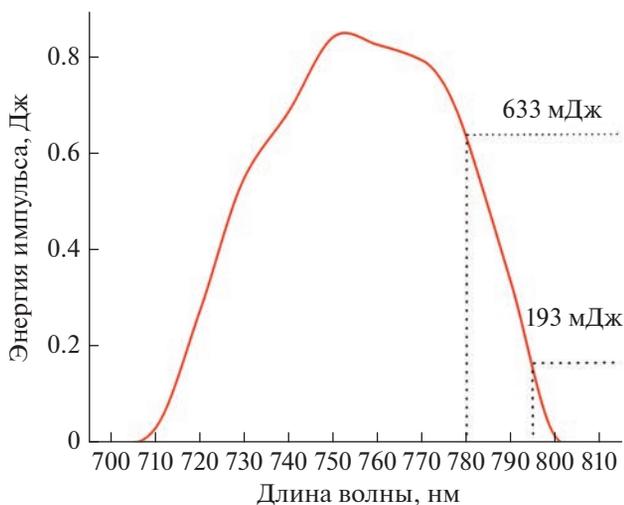


Рис. 3. Спектр перестройки лазера на александрите.

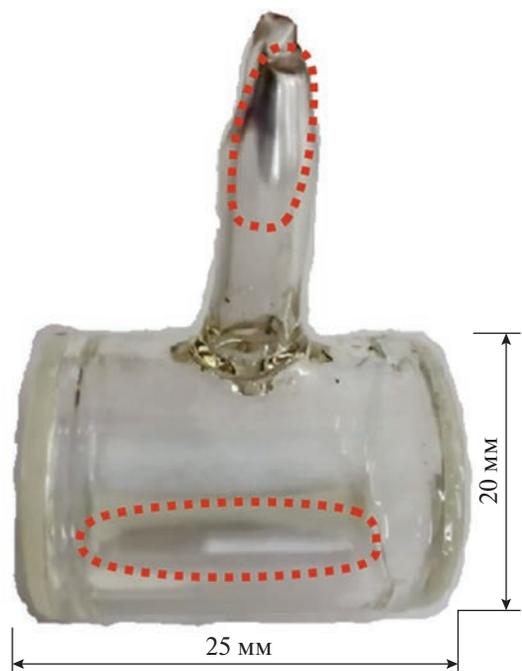


Рис. 4. Внешний вид используемой ячейки для проведения эксперимента по оптической накачке паров щелочного металла рубидия.

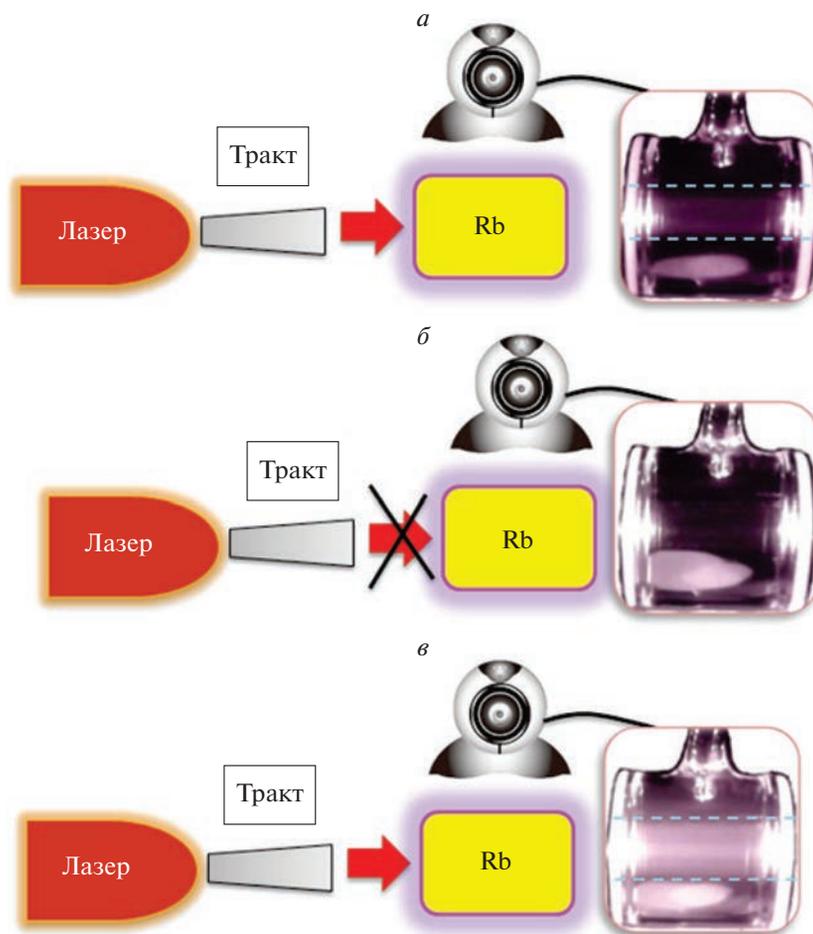


Рис. 5. Схематическое устройство оптической накачки паров Rb. Rb находится в оптической ячейке и при облучении начинает флуоресцировать: оптическая накачка на линии D1 (а), оптическая накачка на линии D2 (в). Данная флуоресценция наблюдается с помощью камеры. Область флуоресценции отмечена пунктирной линией. Отсутствие флуоресценции при отстройке дины волны накачки или выключения лазера (б).

лянную кювету диаметром 20 мм, длиной 25 мм. Области, где осел рубидий, показаны пунктирной линией. В качестве системы регистрации была использована цифровая телевизионная камера.

Лазерное излучение направлялось в оптическую ячейку с рубидием. Для формирования паров щелочного металла оптическая ячейка нагревалась до температуры порядка 120°C. При достижении данной температуры концентрация паров щелочного металла увеличивалась [22, 23], что способствовало повышению эффективности оптической накачки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При воздействии на пары рубидия излучением с длиной волны 795 нм наблюдался процесс флуоресценции (рис. 5а). При перестройке длины волны излучения на 1 нм флуоресценция не наблюдалась, аналогичная картина была и при выключении генерации лазера (рис. 5б). При

перестройке длины волны излучения на 780 нм (соответствует линии поглощения рубидия D2) флуоресценция наблюдалась на большей области рубидия (рис. 5б), чем при облучении длиной волны 795 нм. Предположительно это связано с тем, что средняя мощность излучения с длиной волны 795 нм составляла 1.9 Вт, что в 3 раза меньше средней мощности излучения с длиной волны 780 нм – 6.3 Вт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, продемонстрирована возможность использования лазера на александрите, работающего в режиме свободной генерации, в качестве источника излучения оптической накачки паров щелочного металла рубидия. При помощи дисперсионных элементов, используемых в составе резонатора лазера, получена генерация излучения на длинах 795 и 780 нм, что соответствует линиям поглощения рубидия D1 и D2. Прове-

монстрировано наличие флюоресценции рубидия при поочередном воздействии излучения с длинами волн, соответствующим линиям D1 и D2. Качественно установлено, что эффективность флюоресценции при воздействии излучением с длиной волны 780 нм выше, чем при воздействии излучением с длиной волны 795 нм. Это объясняется тем, что средняя мощность излучения с длиной волны 795 нм в 3 раза меньше средней мощности излучения с длиной волны 780 нм.

Таким образом, в работе экспериментально продемонстрирована возможность накачки паров рубидия импульсно-периодическим лазерным излучением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-10022) и в рамках темы государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (в части создания лазерного источника). Исследования проводились с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного пользования перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям развития и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (соглашение № 075-15-2021-692 от 5 августа 2021 года).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 5. С. 3.
2. Panayiotis N., Coffey A.M., Ranta K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. No. 18. P. 4809.
3. Rohan S., John C., Wang Z. et al. // Sci. Reports. 2020. V. 10. P. 1.
4. Albert M.S., Cates G.D., Driehuyst B. et al. // Lett. Nature. 1994. V. 370. P. 199.
5. Roos J., Mcadams H.P., Kaushik S.S. et al. // Magn. Res. Imaging Clin. North Amer. 2015. V. 23. No. 2. P. 217.
6. Gaede H.C., Song Y.Q., Taylor R.E. et al. // Appl. Magn. Res. 1995. V. 8. P. 373.
7. Григорьев Г.Ю., Лагутин А.С. // ЖТТ. 2022. Т. 92. № 9. С. 1277; Grigoriev G.Y., Lagutin A.S. // Tech. Phys. 2022. V. 67. No. 9. P. 1089.
8. Happer W., Miron E., Schaefer S. et al. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. P. 3092.
9. Appelt S., Ben-Amar Baranga A., Erickson C. et al. // Phys. Rev. A. 1998. V. 58. No. 2. P. 1412.
10. Kelley M., Branca R. // Appl. Phys. 2021. V. 129. Art. No. 154901.
11. Walker T., Happer W. // Rev. Mod. Phys. 1997. V. 69. No. 2. P. 629.
12. Driehuys B., Cates G.D. et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 1668.
13. Nikolaou P., Whiting N., Eschmann N.A. et al. // J. Magn. Res. 2009. 197. P. 249.
14. Демкин В., Демкин А., Шадрин М. // Фотоника. 2012. № 3. С. 33.
15. Siddons P., Adams C.S., Ge C., Hughes I.G. // J. Physics B. 2008. V. 41. No. 15. Art. No. 155004.
16. Banerjee A., Das D., Natarajan V. // Europhys. Lett. 2004. V. 65. No. 2. P. 172.
17. Volodin B.L., Dolgy S.V., Melnik E.D., Downs E. // Opt. Lett. 2004. V. 29. No. 16. P. 1891.
18. Whiting N., Nikolaou P., Eschmann N.A. et al. // Appl. Phys. B. 2012. V. 106. No. 4. P. 775.
19. Антипов А.А., Путилов А.Г., Осипов А.В., Шепелев А.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1593; Antipov A.A., Putilov A.G., Osipov A.V., Shepelev A.E. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. P. 1359.
20. Putilov A.G., Antipov A.A., Shepelev A.E. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1822. Art. No. 012016.
21. Putilov A.G., Antipov A.A., Shepelev A.E. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1331. Art. No. 012016.
22. <https://steck.us/alkalidata/rubidium85numbers.pdf>.
23. <https://steck.us/alkalidata/rubidium87numbers.pdf>.

Optical pumping of rubidium isotopes by Cr³⁺:BeAl₂O₄ laser radiation

A. A. Antipov^a, *, A. G. Putilov^a, A. E. Shepelev^a

^aInstitute on Laser and Information Technologies of the Federal Scientific Research Centre “Crystallography and photonics” of Russian Academy of Sciences, Shatura, 140700 Russia

*e-mail: antiplit@yandex.ru

We consider the use of a Cr³⁺:BeAl₂O₄ laser in free-running operating as a source of emission for optical pumping rubidium alkali metal vapors. The use of dispersive elements in the composition of the laser cavity makes it possible to smoothly tune lasing wavelength and to realize generation at wavelengths corresponding to the D₁ and D₂ lines of the ⁸⁵Rb and ⁸⁷Rb isotopes. Optical pumping of rubidium isotopes by laser emission with wavelengths of 795 and 780 nm, respectively, is experimentally implemented, and their fluorescence is demonstrated. The question of using a wavelength-tunable laser in the method of spin-exchange optical pumping of noble gases is discussed.

УДК 004.94

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СИСТЕМ НАНОКЛАСТЕРОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

© 2023 г. Д. Н. Бухаров¹ *, А. В. Осипов¹, А. О. Кучерик¹, С. М. Аракелян¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Владимирский государственный университет имени Николая Григорьевича и Александра Григорьевича Столетовых”, Владимир, Россия

*E-mail: buharovdn@gmail.com

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Предложена модель конвективного течения жидкой фазы коллоидного раствора глицерина и наночастиц благородных металлов (Ag, Au, Ag/Au), около подложки. Для описания процесса формирования систем нанокластеров на подложке использовано диффузионное приближение. Модель диффузионно-ограниченной агрегации была реализована путем применения клеточного автомата в окрестности Неймана. Разнообразная структура модельных систем нанокластеров, достаточно адекватно описывающая структурные особенности экспериментальных образцов, была получена за счет варьирования параметра вероятности агрегации. Предложенные модели могут быть полезны для калибровки параметров экспериментального получения систем нанокластеров благородных металлов, а также описания в первом приближении процессов, оказывающих определяющие влияние на нанокластерные структуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702800, EDN: FTAUZO

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня новые уникальные материалы на основе систем нанокластеров благородных металлов используются в качестве новой элементной базы для устройств современной наноэлектроники и фотоники [1, 2]. Их применение обусловлено появлением новых уникальных свойств, по сравнению с массивными образцами, которые проявляются при переходе на наномасштабы. Их свойства могут быть заданы заранее, за счет возможности синтеза требуемого рельефа поверхности, получаемого при использовании управляемого лазерного воздействия на подложки, помещенные в коллоидные растворы [3]. Основными процессами, возникающими при лазерном осаждении наночастиц из коллоидного раствора на подложку, которые оказывают определяющее влияние на результирующую структуру, являются тепловая конвекция и тепловая диффузия. Линия тока конвективного течения жидкой фазы коллоидного раствора из области лазерного воздействия и диффузии частиц в области нагрева и на подложке обладают противоположными направлениями. Конкуренция этих двух процессов позволяет формировать кластерные покрытия на подложке. Предварительную оценку влияния

этих процессов на итоговые осажденные нанокластерные структуры удобно производить с использованием возможностей математического/компьютерного моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО СИНТЕЗУ СИСТЕМ НАНОКЛАСТЕРОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследуемые образцы нанокластерных структур благородных металлов были получены методом лазерного синтеза, реализованного через осаждение наночастиц благородных металлов (Ag, Au, смеси Ag/Au) из коллоидного раствора глицерина [4].

Осаждение наночастиц из предварительно подготовленного коллоидного раствора [5] происходило на стеклянную подложку после нескольких сканирований YAG:Nd³⁺-лазера с длиной волны $\lambda = 1.06$ мкм и диаметром пучка 50 мкм, а также мощностью излучения 2.5 Вт. Варьирование скоростей движения от 0.4 до 5 мм/с, а также количества сканирований от 5 до 20 позволило синтезировать образцы с различной структурой. На рис. 1 приведены изображения образцов после 15 (рис. 1а) и 20 (рис. 1б) проходов лазерного пучка.

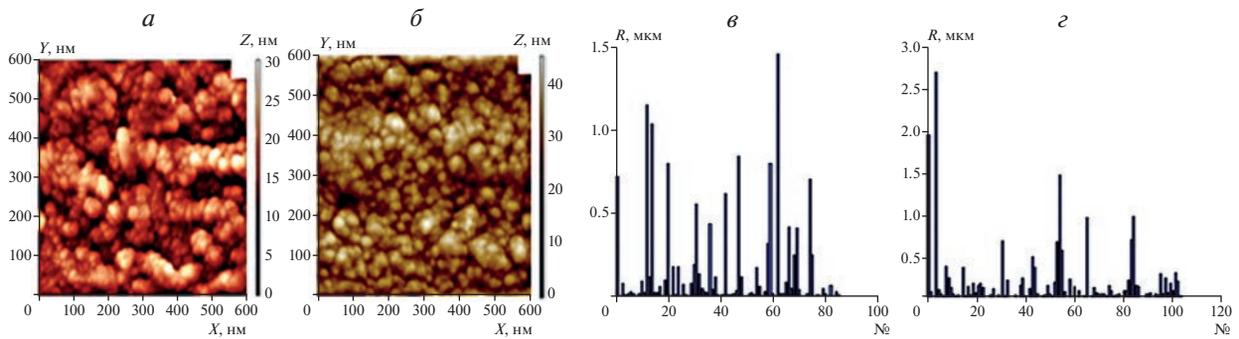


Рис. 1. АСМ-изображения биметаллических (Ag/Au) систем нанокластеров при скорости сканирования 1.2 мм/с после 15 (а) и 20 (б) проходов, распределение размеров объектов из образцов: для рис. 1а (в), для рис. 1б (з).

Таким образом, можно утверждать, что параметры лазерного излучения значительно влияют на результирующую структуру полученных образцов. Кроме этого, на наш взгляд, значительное влияние на структуру осажденных на подложку нанокластеров оказали тепловые и гидродинамические процессы в жидкой фазе коллоидного раствора, совместно с диффузионными процессами около и на подложке, протекавшими во время лазерного воздействия. Так, процессы, оказывающие влияние на итоговые структуры, можно описать как конкуренцию конвективного течения в нагретую область с меньшей вязкостью и диффузию частиц из области нагрева.

Исследование структурных особенностей АСМ-изображений полученных образцов производилось с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 и 3D-зондовой нанолaborатории Интегра-Аура. Изучение рельефа образцов, проведенное с использованием возможностей MATLAB Image Processing Toolbox [6] позволило выявить кластерный характер структуры синтезированных образцов. Так, в системе нанокластеров были хорошо заметны агломераты с размерами от 1 до 3 мкм и средними высотами от 10 до 40 нм (рис. 1в и 1з). При осаждении из однокомпонентных коллоидных растворов (Ag или Au) структура итоговых образцов формировалась из изолированных друг от друга нанокластеров-дендритов. Таким образом, образцы обладали несвязной топологией поверхности. На их изображениях были хорошо заметны объекты величиной 10–300 нм. Величины этих объектов превосходили размеры наночастиц в исходной системе (5–20 нм). Этот факт свидетельствовал о термодиффузионном характере формирования систем нанокластеров, когда в коллоидном растворе еще до осаждения на подложку происходила агрегация нанообъектов.

При формировании систем нанокластеров из двухкомпонентного коллоидного раствора (Au/Ag в соотношении 50 : 50) образовывались образцы с более неоднородной, разреженной структурой. Их

структура носила кластерный характер, причем образующие кластеры были объединены в единую систему со связной топологией поверхности. Такая картина свидетельствовала о протекании процесса плавления нанообъектов во время их агрегации в единый кластер. Для определения типа образующих кластеров была произведена оценка фрактальных размерностей по методу boxcounting [7]. Полученные значения подтвердили предположения об их дендритном характере. Так, например, фрактальная размерность образца на рис. 1а составила величину $D = 1.898$, а образца на рис. 1б – величину $D = 1.922$. Таким образом, полученные величины размерностей достаточно адекватны оценкам фрактальных размерностей для дендритных структур [8].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ВО ВРЕМЯ ФОРМИРОВАНИЯ СИСТЕМ НАНОКЛАСТЕРОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Для описания конвективного течения в нагретой области использовалась стандартная модель Релея–Бенара (в случае расположения точечного нагревателя снизу) для плоской геометрии в приближении Буссинеска [9] с учетом поворота расчетной области на угол π :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \nabla u = -\nabla p + \theta \hat{z} + \sqrt{\frac{\text{Pr}}{\text{Ra}}} \nabla^2 u, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + u \nabla \theta = u_z + \frac{1}{\sqrt{\text{PrRa}}} \nabla^2 \theta, \quad (2)$$

$$\nabla u = 0, \quad (3)$$

$$\theta = \frac{\theta(x, z, t)}{\Delta T} = \frac{T(x, z, t) - T_{\text{H}} - \frac{\Delta T}{H} z}{\Delta T}, \quad (4)$$

$$\Delta T = T_{\text{H}} - T_{\text{B}},$$

где $\vec{u} = (u_x; u_z)$, p – относительные скорость и возмущение давления, \hat{z} – единичный вектор в на-

правлении оси z , Ra – число Рэлея, Pr – число Прандтля, θ – безразмерная температура, отклонение профиля температуры от среднего, T_n, T_b – температуры нижней и верхней границы соответственно, H – ширина расчетной области.

В рамках такого приближения на твердых границах для скоростей задавалось условие прилипания. Нижняя и боковые границы полагались изотермическими стоками тепла с температурой T_n . Верхняя граница рассматривалась теплоизолированной всюду, кроме точки в середине с температурой T_b .

Система (1)–(4) рассматривалась в переменных для функции тока и вихря [10]:

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \bar{v} \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial \omega \partial \psi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial \omega \partial \psi}{\partial y \partial x} - G \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \bar{\chi} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial T \partial \psi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial T \partial \psi}{\partial y \partial x}, \quad (6)$$

$$\omega = - \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right), \quad \omega(0) = 0, \quad (7)$$

$$\psi(0) = 0, \quad T(0) = T_0,$$

где T – температура, $\bar{v}, \bar{\chi}$ – относительные коэффициенты кинематической вязкости и температуропроводности, $G = g\beta$, где g – ускорение свободного падения, β – температурный коэффициент расширения, T_0 – начальная температура.

На границах для ω задавалось условие Тома [11]: $\omega_r = \frac{2\Psi_r}{h^2}$, где h шаг сетки по пространству. Также полагалось: $\psi_r = 0, T_r = T_0$,

Уравнения (5)–(7) дискретизировались на 5-точечном шаблоне на регулярной сетке [11]:

$$\begin{aligned} \Psi_{i,j} &= \frac{\Psi_{i-1,j} + \Psi_{i+1,j} + \Psi_{i,j-1} + \Psi_{i,j+1}}{4} - \omega_{ij} \frac{h^2}{4}, \\ \omega_{i,j} &= \omega_{i,j} - (\Psi_{i,j+1} - \Psi_{i,j-1})(\omega_{i+1,j} - \omega_{i-1,j}) \times \\ &\times \frac{\tau}{4h} - (\Psi_{i+1,j} - \Psi_{i-1,j})(\omega_{i,j+1} - \omega_{i,j-1}) \frac{\tau}{4h} + \\ &+ \bar{v} (\omega_{i-1,j} - 4\omega_{i,j} + \omega_{i+1,j} + \omega_{i,j-1} + \omega_{i,j+1}) \frac{\tau}{h^2} + \\ &+ G(T_{i+1,j} - T_{i-1,j}), \\ T_{i,j} &= T_{i,j} + \bar{\chi} (T_{i-1,j} - T_{i+1,j} + T_{i,j-1}) \frac{\tau}{h^2} - \\ &- (\Psi_{i,j+1} - \Psi_{i,j-1})(T_{i+1,j} - T_{i-1,j}) \frac{\tau}{4h} + \\ &+ (\Psi_{i+1,j} - \Psi_{i-1,j})(T_{i,j+1} - T_{i,j-1}) \frac{\tau}{4h}, \end{aligned} \quad (8)$$

где h и τ – шаги сетки по пространству и времени,

$$\bar{v} = \frac{\tau}{h^2} \sqrt{\frac{Pr}{Ra}}, \quad \bar{\chi} = \frac{\tau}{h^2} \sqrt{\frac{1}{Pr \cdot Ra}}, \quad (9)$$

где

$$Pr = \frac{\nu}{\chi}, \quad Ra = \frac{gH^3\beta\Delta T}{\nu\chi}, \quad (10)$$

ν – абсолютный коэффициент кинематической вязкости, β – абсолютный температурный коэффициент объемного расширения теплоносителя, χ – абсолютный коэффициент температуропроводности, H – ширина расчетной области, g – ускорение свободного падения, $\Delta T = T_n - T_b$, T_n, T_b – температуры нижней и верхней границы соответственно

Для описания формирования агрегатов кластеров на подложке было выбрано диффузионное приближение, основанное на решении уравнения диффузии модельных частиц на двумерной расчетной области:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = DV^2C + I, \quad C(0) = C_0, \quad (11)$$

где C – концентрация блуждающих частиц, D – нормированный коэффициент диффузии для блуждающей частицы, I – нормированный источник частиц, вводимых в расчетную область, C_0 – начальная концентрация частиц.

Для решения уравнения (11) в дискретном виде была выбран подход диффузионно-ограниченной агрегации (DLA) [12, 13], позволяющий построить решение в виде фрактальной фигуры.

Алгоритм построения модельной структуры в приближении DLA был реализован методом клеточного автомата и состоял из нескольких этапов (рис. 2):

- 1) в расчетной области с наложенной равномерной сеткой определялась стартовая структура, выполнявшая роль центров агрегации
- 2) в область R_p вносилась очередная частица, выполнявшая роль нанобъекта коллоидного раствора;
- 3) она выполняла единичные случайные блуждания по расчетной области с единичными относительными смещениями;
- 4) если частица попадала в окрестность фон Неймана [15] уже занятой клетки, то с заданной вероятностью могла прилипнуть, и клетка, в которой она находилась на текущем шаге блуждания, становилась занятой;
- 5) если частица уходила достаточно из области R_e , то она уничтожалась;
- 6) после прилипания или уничтожения в расчетную область производился ввод очередной частицы.

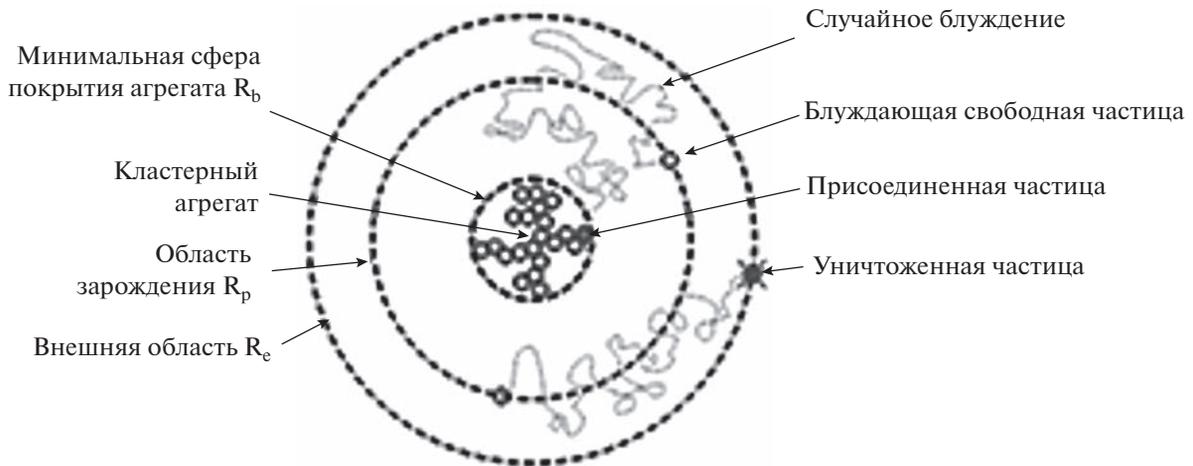


Рис. 2. Схема DLA для двумерного случая [14].

Влияние поверхностного натяжения жидкой фазы коллоида и температуры на поверхности подложки учитывалось в параметре вероятности прилипания (s). Он полагался пропорциональным относительному коэффициенту поверхностного натяжения (σ) [16]:

$$s = \sigma = \frac{Q_h}{\bar{k}} \left(1 - \frac{T}{T_k} \right), \quad \bar{k} = 1 / \left(\frac{N}{L^2} - \frac{L-1}{2L} \right), \quad (12)$$

где Q_h — относительная скрытая теплота, \bar{k} — кривизна фронта кристаллизации в дискретном виде, T — текущая температура, T_k — критическая температура, равная температуре кипения, N — количество занятых ячеек в окрестности клеточного автомата со стороной длины L . Так, в дискретном виде величина кривизны фронта кристаллизации для окрестности фон Неймана при $L = 3$ и $N = 4$ была равна $\bar{k} = 9$. Для моделирования систем нанокластеров, образованных из системы нанобъектов Ag/Au дополнительно учитывалась вероятность частицы быть Ag или Au, которая была пропорционально концентрации в исходном коллоидном растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕН

Указанные выше модели были реализованы в среде MATLAB. Предложенная модель на основе уравнений Релея—Бенара использовалась для моделирования конвективного течения и поля температуры для жидкой фазы коллоидной системы. Так, для определения температуры нагревателя в первом приближении можно использовать тот факт, что во время лазерного воздействия в коллоидном растворе наблюдались вспышки без его кипения. Исходя из этого, температуру нагревателя в первом приближении можно положить равной 150°C , а температуру жидкой фазы — в 25°C . Для средних значений температуры, $H \sim 1$ см, $\beta \sim$

$\sim 53 \cdot 10^{-5} \text{C}^{-1}$ можно оценить $\text{Pr} = 267.526$ и $\text{Ra} = 2.427 \cdot 10^3$. На рис. 3 приведены результаты расчета поля температуры и функции тока при $\tau = 0.005$, $h = 1/2$, обеспечивающих устойчивость схемы ($\tau/h < 1$) и $\bar{v} = 0.06$, $\bar{\chi} = 2.482 \cdot 10^{-5}$ отн. ед.

В этом случае расчетной области формировался слабовытянутый вниз плюм округлой формы (рис. 3а), а поле скоростей показывало наличие двух разнонаправленных замедляющихся по направлению от своего центра вихрей (рис. 3б). Таким образом, в области между вихрями сталкиваются частицы с противоположным направлением движения, агрегируют, значительно замедляют свое движение и оседают на подложку. В связи с этим из этой области наиболее вероятно осаждение нанобъектов на подложку.

Несколько иные изображения формировались при моделировании в областях, близких к подложке, когда размеры источника составляли величины порядка десятков мкм). В таком случае при $H = 20$ мкм рассматривался не точечный, а протяженный источник (рис. 4). Так, для указанных выше параметров число Нуссельта оценивалось как 2.865, так что в пристеночной области реализовывалась картина достаточно слабой конвекции. В этом случае в расчетной области локализовалась система узких вытянутых вниз плюмов (рис. 4а). Поле скоростей в центре расчетной области представляло систему вытянутых вихрей с относительно высокими скоростями. Около горизонтальных границ располагалась совокупность меньших по величине и более медленных вихрей.

Полученные модельные картины не противоречат наблюдаемым результатам эксперимента. В эксперименте формирование нанокластерных покрытий реализуется за счет сравнительно не высоких характерных скоростей течения жидкой фазы коллоидного раствора. Моделирование

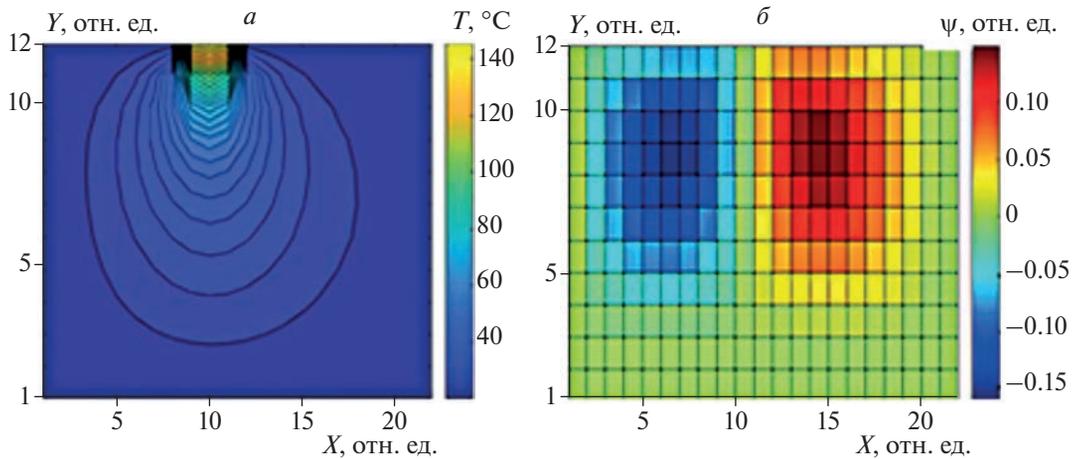


Рис. 3. Поле температур от точечного источника (а), линии тока от точечного источника (б).

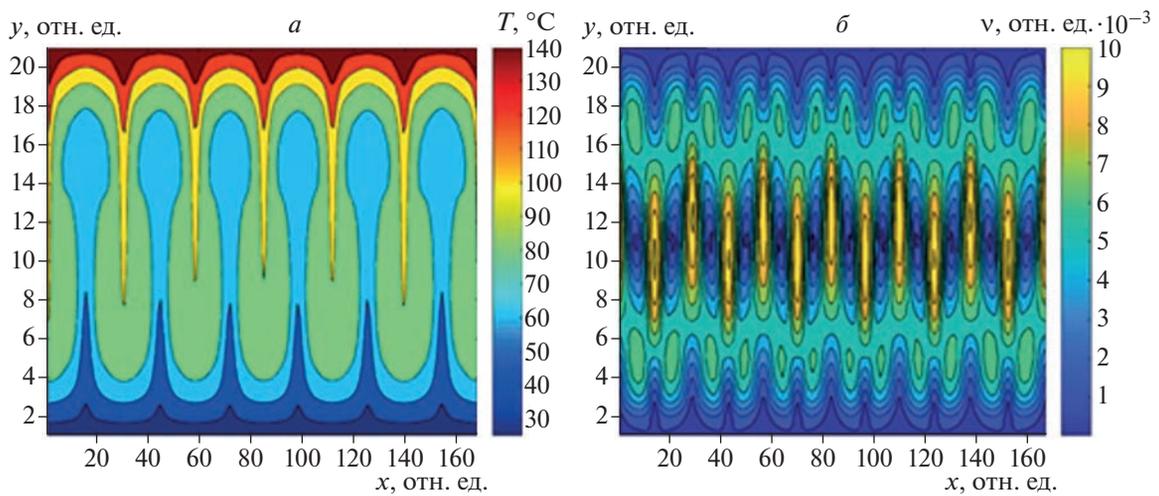


Рис. 4. Поле температур от протяженного источника (а), поле скоростей от протяженного источника (б).

структуры нанокластеров, сформированной на подложке за счет диффузии было проведено в рамках модели DLA. Так для оценки величины вероятности прилипания (s) в области фокусировки лазерного пучка по формуле (15) необходимо определить температуру. В этой области во время лазерного воздействия наблюдались вспышки глицерина, поэтому температуру можно определить как величину порядка 150°C , а температура кипения глицерина положить 290°C . Тогда по формуле (12) при $Q_h \sim 1$ вероятность прилипания можно оценить как $s = 0.054$. Для такой величины вероятности прилипания на рис. 5 приведена модель биметаллической структуры Ag/Au с с концентрацией 50 : 50. На рис. 5а показано начальное распределение модельных частиц-центров агрегации, на рис. 5б – итоговая смоделированная структура.

Полученная модель может быть соотнесена с образцом, изображенным на рис. 1а. Для оценки адекватности производилось сравнение фрактальных размерностей, причем их разница не

превосходила величину порядка 0.01. Также оценивалась погрешность модели на основе сравнения времени синтеза структуры (время 15 сканирований порядка) и абсолютного расчетного. Масштабный коэффициент по пространству выбирался 6 нм, по времени – $3.3 \cdot 10^{-9}$ с. Относительная величина погрешности составила значение 7.5%, что свидетельствует об адекватности выбранного приближения и его параметров. Варьирование величины вероятности прилипания позволили смоделировать дендритные структуры разнообразной формы (рис. 6), имеющие перспективу как модели различных образцов кластерных структур. Так, в случае малых значений вероятности прилипания моделировались хорошо заполненные достаточно однородные кластеры со сглаженной границей, обладавшие фрактальной размерностью (D) порядка 1.85–2.02 (рис. 6а). В случае больших значений вероятности прилипания формировались неоднородные кластеры с сильно изрезанной границей, обладавшие меньшей фрактальной размерностью (D)

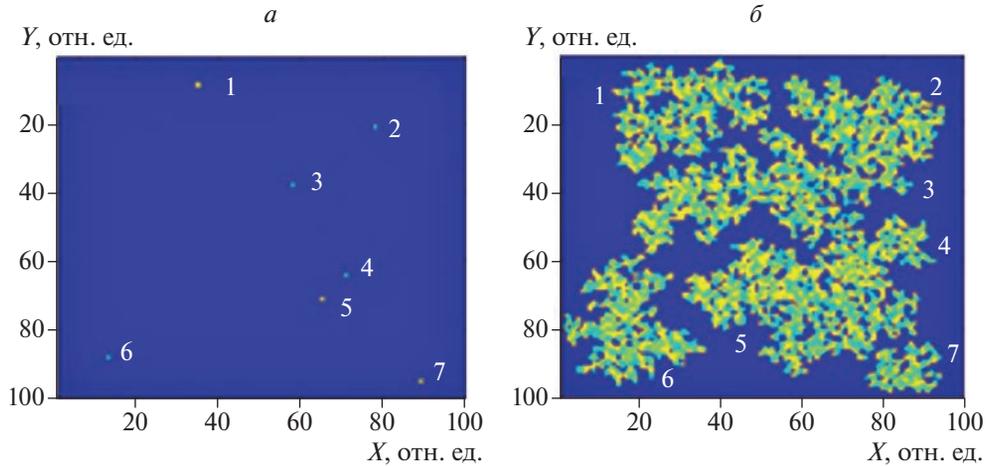


Рис. 5. Модель системы Ag/Au нанокластеров (синие частицы – Ag, желтые – Au): начальное распределение центров агрегации (а), итоговая структура (б).

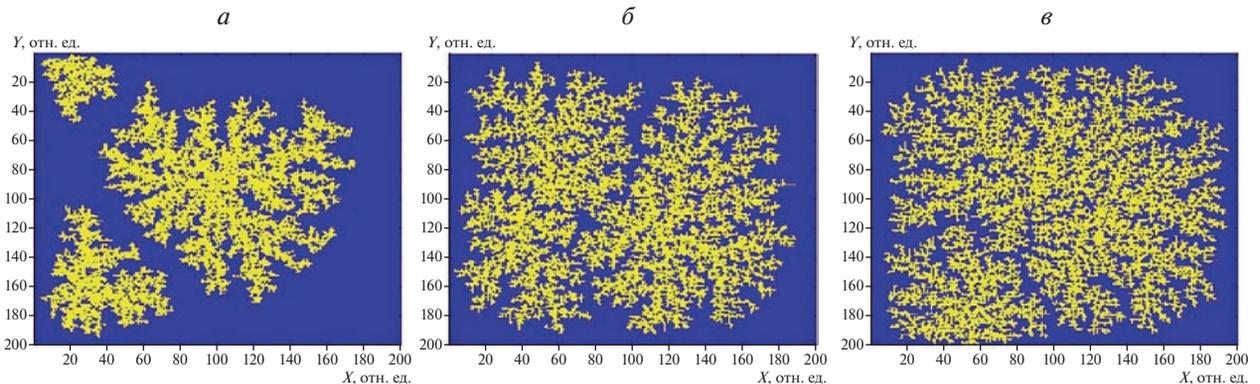


Рис. 6. Многообразие фрактальных структур, генерируемые за счет варьирования вероятности прилипания (s), в случае 3 центров начальной агрегации: при $s = 0.1$ и $D = 1.85$ (а), $s = 0.5$ и $D = 1.8$ (б), $s = 1$ и $D = 1.1779$.

порядка 1.7–1.85 (рис. 6б и 6в). Так, например, модель из рис. 10а может быть соотнесена с некоторыми элементами системы золотых нанокластеров. В этом случае в качестве критерия сравнения образца и модели можно рассматривать сходство топологий на качественном уровне.

Проведенное моделирование может быть использовано для уточнения некоторых управляющих параметров и условий экспериментального синтеза. Так, например, скорость течения жидкой фазы коллоида (u), полученная из расчетов конвективного течения, может быть соотнесена с мощностью излучения P и радиусом лазерного пучка r_0 , например, как [17]:

$$u = \frac{\sqrt{P}}{\sqrt{2\pi r_0}} \left(\frac{\sigma}{\rho C v} \right)^{1/3} A P^{1/2}, \quad (13)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, ρ – плотность, C – теплоемкость, A – коэффициент пропорциональности.

Также может быть определена зависимость толщины области около подложки (δ), использу-

емая в модели конвекции около подложки в случае протяженного источника тепла, от мощности лазерного излучения P [18]:

$$\delta = r_0 \left(\frac{2\pi\rho C v^3}{\sigma P} \right)^{1/4}. \quad (14)$$

Тогда в нашем случае для глицерина (при $P = 2.5$ Вт, $r_0 = 25$ мкм) получаем $\delta \sim 10$ мкм. Эта величина достаточно адекватно соответствует высоте области около подложке, оцениваемой в эксперименте.

Таким образом, варьируя параметры, используемые в схеме лазерного синтеза (мощность, радиус пучка, скорость его движения) можно получить сравнительно небольшие величины скоростей течения жидкой фазы коллоидного раствора (порядка 10^{-2} – 10^{-3} м/с). Таким же образом достигаются небольшие величины скоростей диффузии (порядка 10^{-6} м/с). Такие величины скоростей позволяют формировать упорядоченные по направлению движения лазерного луча нанокластерные агломераты различной структуры и топологии, зависящей от температуры системы.

Оценка температуры для модели конвекции может быть задана как [18]:

$$T = \frac{P^{3/4}}{(2\pi)^{3/4}} \left(\frac{\sigma}{\gamma C^3 \nu} \right)^{1/4} \sim BP^{3/4}, \quad (15)$$

где $\gamma = \frac{\delta\sigma}{\delta T}$, B – коэффициент пропорциональности.

Значение, полученное на основе такого соотношения, может быть использовано при оценке коэффициента поверхностного натяжения как параметра модели DLA, определяющего структуру смоделированного кластера.

Подставляя соотношение (15) в формулу (12) при $B = 75.4$ получаем $s = 0.054$, соответствующее соотношению (12) при $T = 150^\circ\text{C}$. Таким образом, предложенные соотношения не противоречат экспериментальным оценкам и могут быть применимы в первом приближении для связи параметров экспериментальной схемы синтеза и модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенные модели позволяют в первом приближении описать характер конвективных течений и тепловых факторов, влияющих на структуру системы нанокластеров, осажденных из коллоидной системы. Полученные картины не противоречат теоретическим положениям. Предложенные фрактальные модели достаточно адекватно описывают образцы, полученные в ходе экспериментов. Предлагаемые модели конвекции и DLA дополняют друг друга и позволяют в первом приближении проводить численные эксперименты по моделированию структуры систем нанокластеров с учетом требуемой структуры (на основе соотношения фрактальных размерностей) с параметрами, аналогичными величинам из натуральных экспериментов.

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2020-0013, государственное задание ВлГУ) с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного пользо-

вания перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям развития и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (соглашение № 075-15-2021-692 от 5 августа 2021 года).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аракелян С.М., Бухаров Д.Н., Кучерик А.О., Худайбергенов Т.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 834; Arakelian S.M., Bukharov D.N., Kucherik A.O., Khudaiberganov T.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 701.
2. Гулякович Г.Н., Северцев В.Н., Шурчков И.О. // Инж. вестн. Дона. 2012. Т. 2. № 20. С. 315.
3. Антипов А.А., Аракелян С.М., Кутровская С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 6. С. 690; Antipov A.A., Arakelyan S.M., Kutrovskaya S.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 6. P. 611.
4. Антипов А.А., Аракелян С.М., Бухаров Д.Н. и др. // Хим. физ. и мезоскоп. 2012. Т. 14. № 3. С. 401.
5. Kucherik A.O., Arakelyan S.M., Kutrovskaya S.V. et al. // J. Nanomaterials. 2017. V. 2017. Art. No. 8068560.
6. Гонсалес Р., Вудс Р., Эддингс С. Цифровая обработка изображений в среде MATLAB. М.: Техносфера, 2006. 616 с.
7. Gonzato G.A. // Comput. Geosci. 1998. V. 24. P. 95.
8. Рыжикова Ю.В., Рыжиков С.Б. // Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та. 2018. № 5. С. 1850401.
9. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. М.: URSS, 2020. 784 с.
10. Роуч П. Вычислительная гидродинамика. М.: Мир, 1980. 618 с.
11. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.
12. Kucherik, A., Samyshkin V., Prusov E. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. No. 4. P. 1043.
13. Bukharov D.N., Arakelyan S.M., Kucherik A.O. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1439. Art. No. 012050.
14. Mroczka J., Woźniak M., Onofri F.R.A. // Metrol. Meas. Syst. 2012. V. 19. No. 3. P. 459.
15. Zaitsev D.A. // Theor. Comp. Sci. 2017. V. 666. P. 21.
16. Vakili S., Steinbach I., Varnik F. // Proc. Comput. Sci. 2017. V. 108. P. 1852.
17. Гурин А.М., Ковалев О.Б. // Теплофиз. и аэромех. 2013. Т. 20. № 2. С. 229.16
18. Гладуш Г.Г., Дробязко С.В., Лиханский В.В. и др. // Квант. электрон. 1998. Т. 25. № 5. С. 439.

Simulation of noble metal nanocluster systems formation during deposition from a colloid solution

D. N. Bukharov^{a, *}, A. V. Osipov^a, A. O. Kucherik^a, S. M. Arakelian^a

^aVladimir State University, Vladimir, 600000 Russia

*e-mail: buharovdn@gmail.com

A model was proposed for the convective flow of the liquid phase of a colloidal solution of glycerol and noble metal nanoparticles (Ag, Au, Ag/Au) near the substrate. The diffusion approximation is used to describe the formation of nanocluster systems on a substrate. The diffusion-limited aggregation model was implemented by applying a cellular automaton in the Neumann neighborhood. A diverse structure of model systems of nanoclusters, which adequately describes the structural features of the experimental samples, was obtained by varying the aggregation probability parameter. The proposed models can be useful for calibrating the parameters of the experimental production of systems of noble metal nanoclusters, as well as describing in the first approximation the processes that have a decisive effect on nanocluster structures.

УДК 621.6.076

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ В ПОКРЫТИИ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

© 2023 г. Н. С. Довбыш¹ *, Д. И. Гаврилов¹, А. В. Жданов¹, В. В. Морозов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Владимирский государственный университет имени Николая Григорьевича и Александра Григорьевича Столетовых”, Владимир, Россия

*E-mail: Nickita863@gmail.com

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Изнучена микротвердость износостойкого покрытия, полученного методом лазерной порошковой наплавки на поверхности нержавеющей стали марки 20X13. Установлены зависимости между режимом обработки, полученной твердостью и геометрией покрытия. Определено, что при подаче общего равномерного напряжения на все диоды, генерируемое излучение не обеспечивает равномерного проплавления основы, и как следствие, формирования равномерного покрытия, как с точки зрения геометрии, так и с точки зрения общей поверхностной твердости. Получены значения твердости как отдельных твердых частиц карбидов вольфрама, так и общей поверхности зоны термического влияния.

DOI: 10.31857/S0367676523702812, EDN: FEEWHV

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые условия эксплуатации трубопроводных узлов в газопроводной и нефтедобывающей промышленности накладывают весьма жесткие требования на периодичность технического обслуживания наиболее уязвимых участков системы. На постоянный износ арматуры влияют отчасти агрессивные рабочие среды, так и циклические действия по перекрытию потоков. Интенсивно изнашиваемыми элементами, несомненно, являются те составляющие узлов, которые подвержены комбинированному эффекту износа от механического движения в циклах открытия/закрытия, а также от химического и абразивного эффекта потоков рабочих сред. Применительно к шаровым кранам, особое внимание следует уделять паре седло/шар, так как при их активном взаимном перемещении может образоваться пробой герметичности, который весьма трудно устранить, не прибегая к изоляции сектора трубопровода [1].

На данный момент предложено внушительное количество конструктивных и технологических решений крайне интенсивного износа трубопроводной арматуры, к примеру предлагается в качестве материала задвижек использовать керамические кольца, которые способны выдерживать куда более продолжительные абразивные воздействия

[2]. Другим возможным вариантом решения является нанесение защитных покрытий на рабочие поверхности пары шар/седло. При этом, для достижения герметичности соединения и требуемой шероховатости проводят операцию механической притирки. Проводятся эксперименты с различными способами нанесения покрытий, в их число входят: электроннолучевая наплавка [3, 4], плазменное напыление [5], высокоскоростное газопорошковое напыление [6], порошковая наплавка [7, 8], а также лазерная порошковая наплавка, изучению которой посвящена данная работа.

Материалами, выступающими в роли армирующих элементов, могут выступать различные износостойкие элементы по типу никелевых сплавов, сплавов на основе кобальта (стеллиты), сплавов с высоким содержанием карбидов и боридов, а также хромоникелевые сплавы.

В настоящей работе представлены результаты изучения микротвердости покрытия с высоким содержанием керамических включений, которое было получено методом лазерной порошковой наплавки. В качестве порошкового состава использовалась композиция на основе никелевой матрицы с добавлением 60% карбидов вольфрама, а подложкой выступала нержавеющая сталь марки 20X13. Была построена карта микротвердости поперечного шлифа в направлении от нане-

Таблица 1. Режимы обработки стали 20X13

Марка стали (хим. состав композиции)	Номер образца	Режим обработки			Твердость, HRC
		мощность излучения W , кВт	скорость сканирования поверхности V , мм/с	фокусное расстояние F , мм	
20X13 (NiCrWc)	1	5	8	30	68.4
	2		9	30	64.4
	3		10	35	63.3
	4		11	35	70.5

сенного слоя в сторону основного металла подложки, построен график распределения твердости по глубине и ширине покрытия. Установлена зависимость между полученной геометрией покрытия и выбранным режимом лазерной обработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве материалов данной работы были использованы округлые образцы нержавеющей стали марки 20X13 в количестве четырех штук диаметром 35 мм. Выбранная марка стали является распространенной в сфере проектирования трубопроводной арматуры, так как обладает высоким сопротивлением к коррозии, хорошей пластичностью и стойкостью. Кроме того, данная сталь мартенситного класса является жаропрочной, что позволяет ей упрочняться при термических воздействиях, к примеру при лазерном излучении.

Порошковая композиция, из которой в результате формировалось покрытие, выбиралась на основании отраслевых требований. Никелевая матрица с 60% содержанием частиц карбида вольфрама, в качестве покрытия, способна обеспечить требуемые значения износостойкости и сопротивления коррозии, а в сочетании со способом нанесения обеспечить высокую степень адгезии между подложкой и покрытием.

Нанесение дорожек производилось на гибридном лазерном комплексе с источником излучения, в основе которого лежит 40 самостоятельных диодов, формирующих общий пучок, а перенос излучения производится за счет оптического волокна. Длина волны при этом равна 780 нм, а максимальная мощность 5 кВт. Используемые режимы обработки образцов приведены в табл. 1.

Как видно, мощность излучения на всех образцах оставалась неизменной, а варьируемыми параметрами являлись скорость и фокусное расстояние. На основании 5 независимых измерений твердости методом Роквелла по шкале С, был сде-

лан вывод о том, что образец под номером 4 обладает более высокой твердостью, сравнительно с остальными образцами выборки, поэтому было решено более детально изучить природу возникновения таких высоких значений. Для этого образец 4 был разрезан на две равные половины, а его поперечное сечение тщательно отполировано до зеркального блеска, с целью выполнения точечных измерений микротвердости.

Одной из основных задач исследования являлся анализ равномерности распределения твердости в направлении от покрытия вглубь к основе. Для этого была проведена серия из 40 равноудаленных измерений, результаты которой продемонстрировали очевидную тенденцию к снижению твердости по направлению вглубь металла. На рис. 1 изображено направление индентирования, а цветами выделены зоны стабильности значений: красный – значения имеют тенденцию к снижению, зеленый – значения вышли на плато. Следует отметить, что некоторые значения выбиваются из общего ряда, что связано с попаданием индентора в упрочненную фазу и карбидные частицы в наплавке. На рис. 2 приведен график, построенный по результатам этой серии измерений.

Для изучения продольного распределения твердости была выполнена вторая серия измерений, включающая в себя уже 100 равномерно распределенных точечных измерений. По результатам этой серии измерений был сделан вывод о возникновении “просадок”, сконцентрированных по краям дорожки. Снижение значений твердости при этом наблюдалось по обеим сторонам дорожки. Построенный, на основании полученных значений график (рис. 3) свидетельствует о том, что твердость по краям значительно проседает по сравнению со значениями в середине, а его форма напоминает распределение по закону Гаусса (нормальное распределение).

Твердость армирующих частиц в нанесенном покрытии представляла не меньший интерес, чем твердость материала в зоне термического влия-

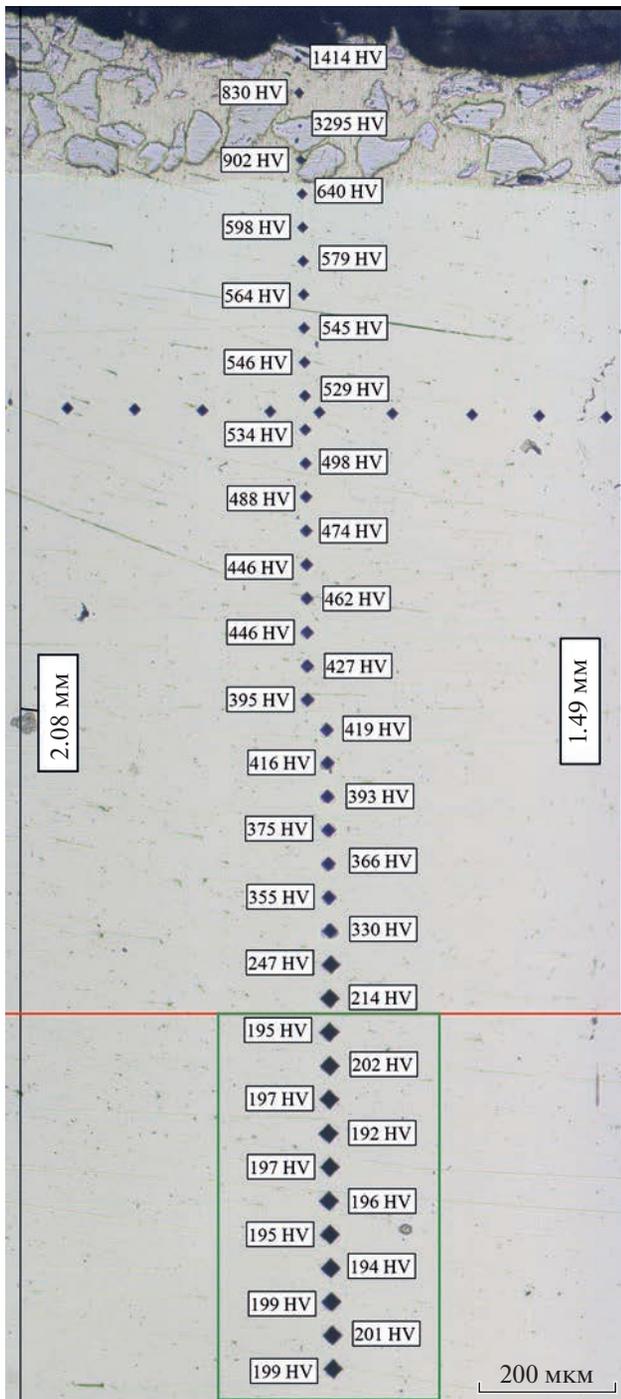


Рис. 1. Значения микротвердости при измерении в направлении к основному металлу.

ния. Были выбраны три пограничные зоны, в которых точно выполнены измерения твердых частиц карбидов. В каждой зоне было выполнено по 10 измерений, по одному на отдельный карбид. Таким образом, была сформирована картина, изображенная на рис. 4. Средняя твердость кар-

бидов в двух крайних зонах была гораздо ниже, чем твердость карбидов в средней зоне. Отсюда можно сделать вывод о том, что тугоплавкие армирующие частицы карбида вольфрама при поглощении разной степени излучения могут формировать различную поверхностную твердость покрытия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе формирования покрытия, на конечные физико-механические свойства влияет множество параметров, которые зачастую весьма трудно подвергнуть прямому контролю. Лазерная порошковая наплавка позволяет контролировать целое множество параметров, таких как мощность излучения, скорость сканирования, скорость подачи порошковой композиции в зону обработки, фокусное расстояние и т.д. Все вышеперечисленные параметры могут напрямую влиять на формирование геометрически равномерного и равномерно распределенного по твердости покрытия. Как показали результаты представленного исследования, не всегда удается добиться равномерного распределения твердости в покрытии и этому, предположительно, есть несколько объяснений.

Опираясь на полученные значения твердости по краям дорожки, можно предположить, что в процессе излучения наиболее интенсивно подвергаются проплавлению те объекты, которые попадают в центральную область пятна, что влечет за собой перепады в геометрии дорожки и значениях твердости. Связано это, предположительно, с неравномерностью интенсивности излучения крайних диодов, которые формируют внешнюю окружность пятна. Еще одним предположением здесь может являться некорректная установка фокусного расстояния, при котором пятно на поверхности было сформировано недостаточно четко, что повлекло за собой расфокусировку излучения и отсутствие стабильного результата.

На основании полученных результатов выработаны следующие рекомендации к дальнейшей работе по теме:

1. Использование расширенной выборки режимов лазерной обработки, включающей варьирование по мощности в сторону уменьшения значений, а также фокусировку пятна с учетом диаметра перетяжки линзы для формирования равномерного пятна на поверхности подложки;
2. Формирование нескольких дорожек с ободным перекрытием и наложением друг на друга с целью нивелировать эффект нормального распределения излучения;
3. Включение в выборку нескольких образцов, обработанных на разных режимах.

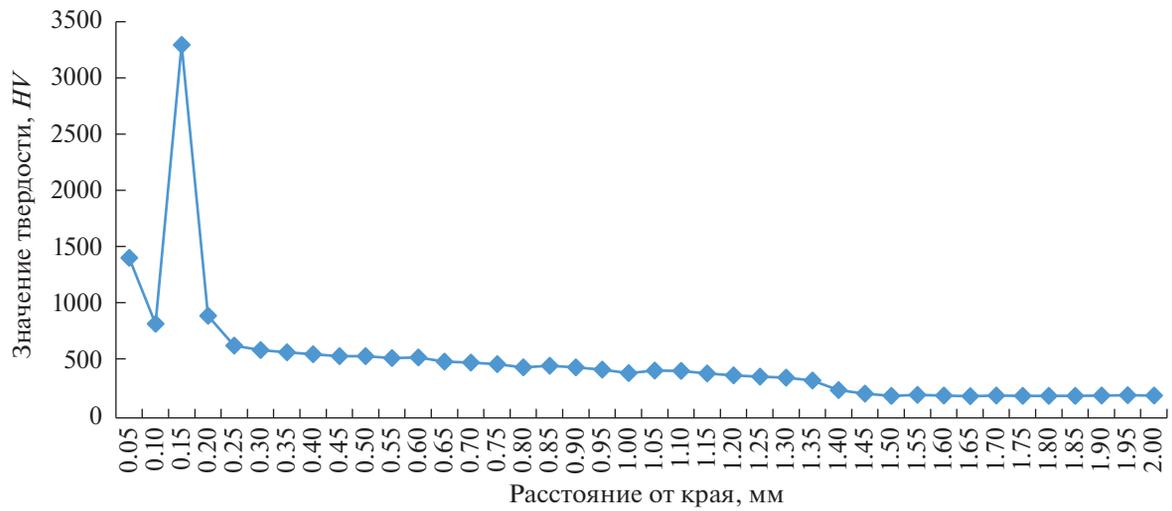


Рис. 2. Тенденция распределения твердости в глубину.

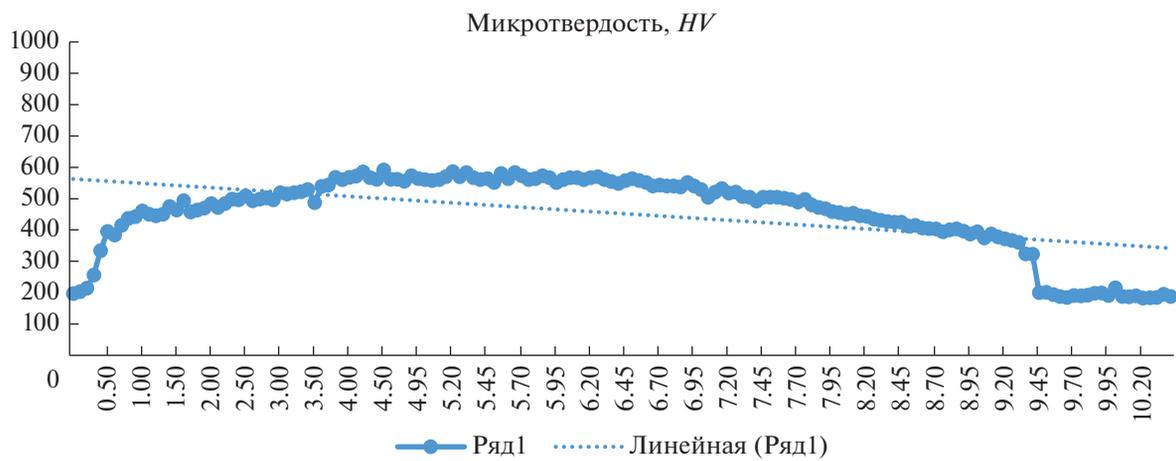


Рис. 3. Значения продольного измерения твердости с просадкой по краям.

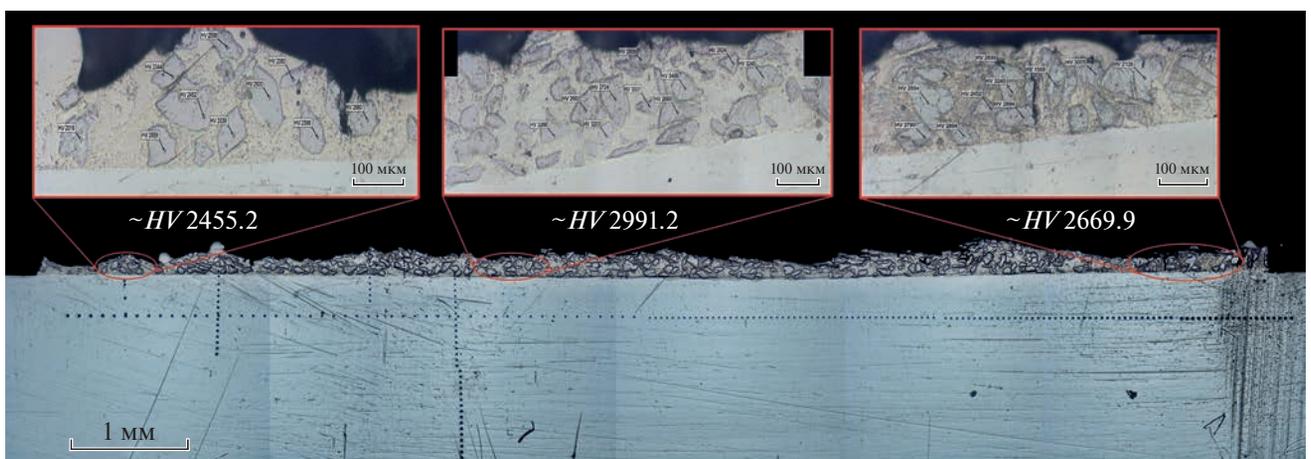


Рис. 4. Панорамный снимок проведенной работы по индентированию в продольном направлении покрытия с указанием зон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были определены дальнейшие шаги в изучении влияния лазерного излучения на формирование геометрии и распределение твердости в покрытии и подложке. Представленные результаты позволяют глубже понимать механизмы взаимодействия лазерного излучения с металлическими и керамическими объектами, а также демонстрируют важность подбора режимов обработки при лазерной порошковой наплавке. В дальнейших работах планируется уделить внимание аспекту корректного подбора режимов лазерной обработки, исходя из задачи получения равномерного износостойкого покрытия.

Проведен ряд измерений твердости в направлении подложки с целью определения глубины влияния лазерного излучения. Определено расстояние в 1.49 мм от поверхности образца, на котором значения выходят на стабильное плато. Проведен ряд измерений твердости в продольном сечении образца на уровне зоны термического влияния. Выяснено, что значения твердости распределены нестабильно и имеют значительные равномерные снижения при отдалении от центральной области. Разница в значениях при этом достигает почти 400 HRC. Показатели твердости карбидных частиц продемонстрировали схожую тенденцию к неравномерному поглощению излучения. Так, крайние зоны с карбидами формиру-

ют менее прочную структуру со средними значениями твердости в 2455 HV и 2660 HV, в то время как карбиды, находящиеся в центре, демонстрируют среднюю величину в 2990 HV.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хорохордин И.С.* // Пробл. геол. и осв. недр. 2019. Т. 2. С. 526.
2. *Шегельман И.Р., Васильев А.С., Ключев Г.В.* // Научн. иссл.: от теор. к практ. 2015. № 1(2). С. 198.
3. *Радченко М.В., Радченко Ю.О., Шевцов Т.Б.* // 7 междунар. научн.-практ. конф. "Инновации в машиностроении – 2015" (Кемерово, 2015). С. 405.
4. *Шевцов Ю.О., Радченко М.В.* // Инновации в топливно-энергетическом комплексе и машиностроении, 2019. С. 119.
5. *Лантева И.А., Сариллов М.Ю., Коннова Г.В.* // Междунар. научн.-техн. конф. "Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2018" (Севастополь, 2018). С. 206.
6. *Екубов Т.Д., Фоменко Р.Н.* // Сб. научн. статей "Наука и инновации – современные концепции" (Москва, 2021). С. 210.
7. *Бородихин С.А., Лосев А.С., Еремин Е.Н.* // Россия молодая: передовые технол. – в промышленность. 2017. № 1. С. 8.
8. *Полосков С.С.* // Персп. иннов. и разр. 2019. Т. 1. С. 243.

Study of the microhardness distribution in a coating based on tungsten carbides obtained by laser surfacing on a stainless steel surface

N. S. Dovbysh^a, *, D. I. Gavrillov^a, A. V. Zhdanov^a, V. V. Morozov^a

^aVladimir State University, Vladimir, 600000 Russia

*e-mail: Nickita863@gmail.com

We studied the microhardness of the wear-resistant coating obtained by laser powder surfacing on the surface of 420 stainless steel. The dependences between the treatment mode, the obtained hardness and the geometry of the coating are established. It is determined that when a total equal voltage is applied to all diodes, the generated radiation does not provide uniform penetration of the substrate, and as a result, the formation of a uniform coating, both from the point of view of geometry and from the point of view of overall surface hardness. The hardness values of both individual solid particles of tungsten carbides and the total surface of the zone of thermal influence are obtained.

Keywords: laser surfacing, protective coating, tungsten carbide, nickel powder, microhardness, normal distribution

УДК 535.372

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ РАТИОМЕТРИЧЕСКИЕ ТЕРМОМЕТРЫ НА ОСНОВЕ ДИАД ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА И МЕТАЛЛИРОВАННОГО ЦИНКОМ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

© 2023 г. А. В. Поволоцкий¹, *, О. С. Смирнова¹, Д. А. Солдатова¹, Д. А. Лукьянов¹

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

*E-mail: alexey_povolotskiy@spbu.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Порфирины и их производные, как правило, характеризуются способностью к излучению двух полос флуоресценции. Представлены результаты исследования зависимости отношения интенсивности этих полос от температуры в диапазоне 25–75°C для неметаллированного и металлизированного цинком порфирина, а также порфириновых диад в растворах 1,2-дихлорэтана. Выполнен сравнительный анализ ратиометрических параметров на основе данных молекул.

DOI: 10.31857/S0367676523702824, EDN: FFIAPS

ВВЕДЕНИЕ

Ратиометрические методы измерения физических величин основаны на получении зависимости относительных значений, что имеет преимущество по сравнению с методами, основанными на использовании абсолютных значений. Основным преимуществом ратиометрических методов является увеличение точности измеряемого параметра, поскольку удается избежать погрешности, вносимой флуктуациями абсолютных значений. Флуоресцентная ратиометрическая термометрия использует именно такой подход [1], при котором физическим параметром, зависящим от температуры, является относительная интенсивность флуоресценции (FIR – fluorescence intensity ratio, англ.). Сенсоры, работающие на основе флуоресцентной термометрии представляют собой аналитические инструменты нового поколения [2, 3]. Данные сенсоры, будучи молекулярными флуорофорами, обладают, как правило, высоким квантовым выходом люминесценции, не токсичны, имеют высокую проникающую способность через клеточную мембрану, способны формировать гибридные структуры с металлическими наночастицами. Таким образом, с помощью молекулярных флуоресцентных ратиометрических сенсоров можно неинвазивно измерять температуру в различных системах, в том числе *in vivo*, а флуоресцентный сигнал обеспечивает высокую чувствительность даже при измерении температуры таких малых объектов, как клетки и даже наночастицы.

Благодаря своим уникальным оптическим свойствам, порфирины активно исследуются и исполь-

зуются в различных областях диагностики и сенсорики, таких как тераностика [4], температурно-зависимая спектроскопия фотолюминесценции [5], фотосенсибилизация [6], высокоэффективная сенсорики [7], формирование гибридных наноструктур [8] и т.д. Известно, что спектры флуоресценции порфиринов зависят от температуры, в том числе, меняется соотношение полос флуоресценции, что может использоваться при создании термометров на их основе. Более того, известно, что металлизирование порфиринов приводит к вырождению молекулярных орбиталей порфирина, связанного с формированием более симметричной молекулы [9]. Однако, до сих пор в литературе нет данных о влиянии температуры на спектры излучения порфириновых диад. В том числе, не известно, каким образом изменится температурная зависимость спектров флуоресценции при формировании диад из одинаковых молекул порфирина или сочетания в одной диаде неметаллированного и металлизированного порфирина.

Данная работа посвящена изучению температурных зависимостей флуоресценции тетрафенилпорфирина (TRP), тетрафенилпорфирина, металлизированного цинком (ZnTRP), а также диад TRP-TRP и TRP-ZnTRP, определены их термометрические параметры и сделан вывод о перспективности применения порфириновых диад в качестве молекулярных флуоресцентных термометров.

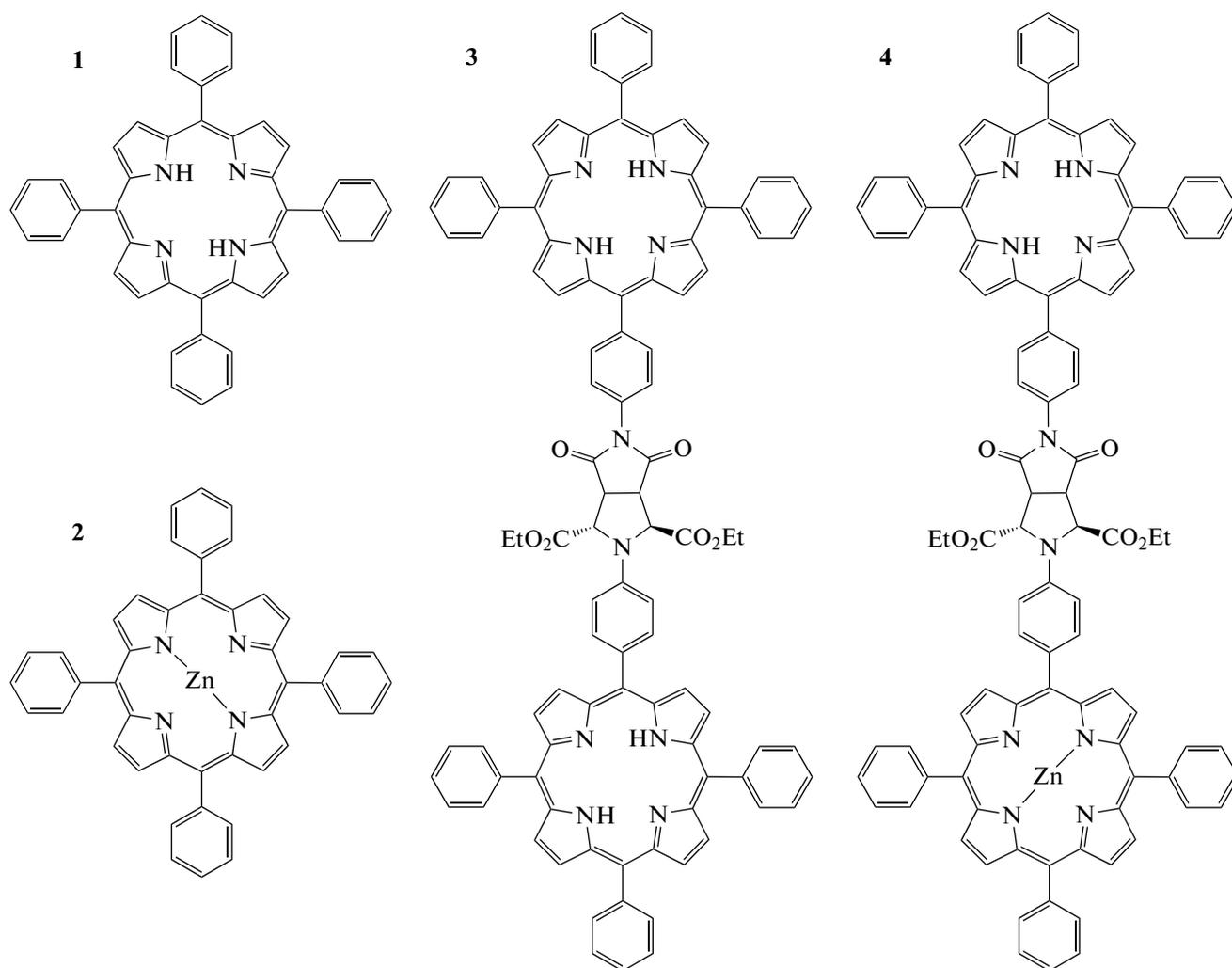


Рис. 1. Структуры исследуемых молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

В качестве молекул флуорофоров в данной работе использовались порфирины и диады 1-4, растворенные в 1,2-дихлорэтано (рис. 1). Порфирин 1 (5,10,15,20-тетрафенилпорфирин) синтезирован по методике Адлера–Лонго, как описано ранее [9]. Порфирин 2 (5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат цинка(II)) синтезирован из порфирина 1 в соответствии с процедурой, описанной в литературе [10]. Порфириновые диады 3 и 4 синтезированы согласно методам, описанным в диссертации [11].

Оборудование

Регистрация спектров поглощения исследуемых растворов порфиринов в 1,2-дихлорэтано осуществлялась в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см на спектрофотометре Lambda 1050 (Perkin Elmer).

Спектры флуоресценции исследуемых растворов порфиринов в 1,2-дихлорэтано регистрировались в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см в конфигурации под углом 90° на флуоресцентном спектрометре Lumina (Thermo Fisher Scientific) и модульном спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Все спектры регистрировались со спектральной корректировкой, возбуждение осуществлялось в полосу Core на длине волны 420 нм.

Для получения температурных зависимостей спектров флуоресценции кюветы с образцом помещались в держатель, температура которого стабилизировалась на заданном значении в диапазоне от 25 до 75°C с точностью 0.1°C. Контроль температуры кюветодержателя осуществлялся при помощи циркуляционного водного нагревателя Naake SC 100 (Thermo Fisher Scientific). При каждом значении температуры осуществлялась стабилизация системы в течение 25 мин и измерялись по 4 спектра флуоресценции с последующим усреднением.

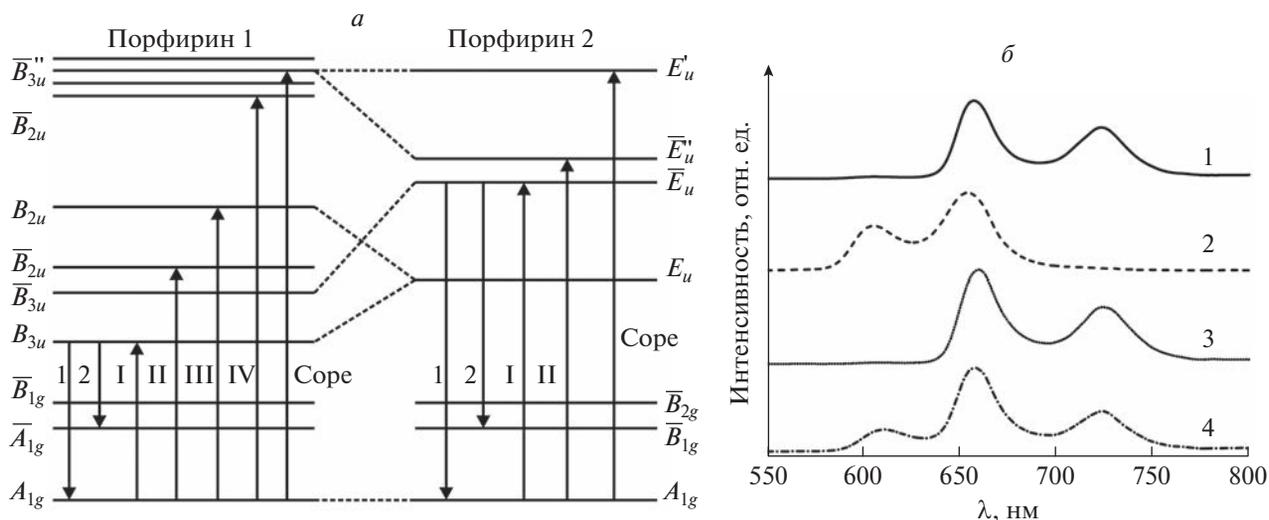


Рис. 2. Схема энергетических уровней неметаллированного (слева) и металлированного порфиринового макроцикла (а) и соответствующие спектры излучения образцов 1–4 при возбуждении в полосу Core (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование температурной зависимости спектров флуоресценции в данной работе проведено с использованием мономеров 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирината цинка (II), а также диад на их основе. Выбор данных молекул обусловлен несколькими факторами, из которых можно выделить два основных. Во-первых, цинк-координированные порфирины по сравнению с порфиринами, содержащими в себе другие металлы, обладают химической инертностью и слабым вмешательством *d*-орбиталей цинка в фотопроцессы порфирина [12]. Во-вторых, из-за снятия вырождения при переходе от неметаллированного к металлированному порфируну возбужденный уровень, с которого происходит излучение, оказывается выше по энергии, что приводит к смещению полос флуоресценции в коротковолновую область спектра [9].

Схемы энергетических уровней порфиринов 1 и 2 представлены на рис. 2а [13]. Здесь хорошо видно, что металлирование приводит к вырождению энергетических уровней (уровни B_{3u} и B_{2u} вырождаются до E_u , \bar{B}_{3u} и \bar{B}_{2u} до \bar{E}_u). Результатом вырождения является уменьшение количества Q-полос поглощения до двух и увеличение энергии фотонов излучения для металлированного порфирина по сравнению с неметаллированным (рис. 2б).

Как видно из рис. 2б, полосы флуоресценции образцов 1 и 3 лежат в одной спектральной области. Таким образом, объединение порфиринов в диаду не приводит к заметному влиянию на электронно-возбужденные энергетические уровни порфирина. Спектр флуоресценции порфирина 2 сдвинут относительно спектра порфирина 1 в область малых длин волн, что согласуется с энергетическими диаграммами на рис. 2а. Спектр флуоресценции пор-

фирина 4 можно рассматривать как сумму спектров порфиринов 1 и 2, результатом сложения которых является спектр излучения с тремя разрешенными полосами флуоресценции. Предположительно, эта особенность может увеличить тепловую чувствительность и точность определения температуры флуоресцентного термометра на основе диады по сравнению с мономерами порфиринов, поскольку металлированный и неметаллированный порфирины должны иметь разную чувствительность спектров излучения к температуре.

Действительно, полосы флуоресценции в области 658 и 724 нм существенно снижаются по интенсивности при нагревании от 25 до 75°C, в то время как флуоресценция порфирина 2 очень слабо зависит от температуры (рис. 3). Таким образом, предполагалось, что отношение интенсивности коротковолновой полосы излучения порфирина 2 к интенсивности длинноволновой полосы порфирина 1 в составе диады 4 будет иметь более сильную температурную зависимость, чем отношение полос флуоресценции мономеров порфиринов. Однако, для порфирина 1 в растворе 1,2-дихлорэтана с ростом температуры начала расти еще одна полоса флуоресценции, связанная с переходом из колебательно возбужденного состояния \bar{B}_{3u} в основное состояние A_{1g} . Несмотря на то, что, согласно правилу Каша, излучение должно происходить с низшего по энергии уровня, это предположение все же имеет право на существование, ведь из правила Каша давно известен широкий ряд исключений [14, 15].

Такое же поведение слабой полосы флуоресценции в области 606 нм обнаружено и для раствора порфириновой диады 3 в 1,2-дихлорэтано. Таким образом, для образцов 1 и 3 можно построить зависимость относительной интенсивности

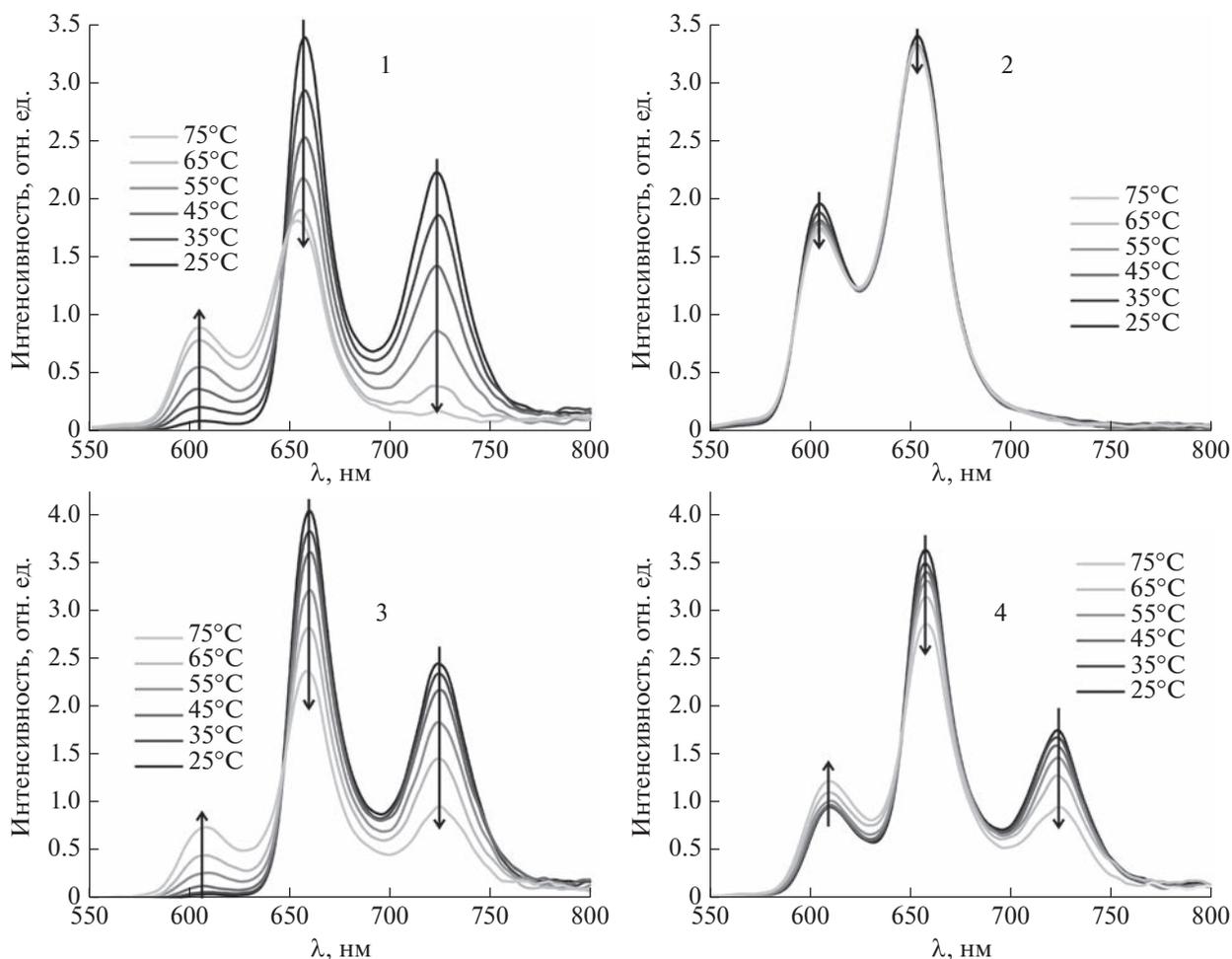


Рис. 3. Спектры флуоресценции порфиринов 1–4 при возбуждении в полосу Соре при различных температурах.

от температуры, используя растущую по интенсивности полосу в области 606 нм и одну из затухающих полос в области 658 и 724 нм, т.е. по аналогичной схеме, что и для диады 4, в состав которых входят металлизированный и неметаллизированный порфирины.

Соотношение полос флуоресценции всех изученных порфиринов зависит от температуры, что

Таблица 1. Относительная тепловая чувствительность порфиринов 1–4

$S_r, \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	25	35	45	55	65	75
1 (724 нм/606 нм)	9.3	9.2	9.1	8.7	8.0	6.7
1 (658 нм/606 нм)	8.8	7.9	6.4	4.3	2.3	1.1
1 (658 нм/724 нм)	0.8	1.5	2.6	4.1	5.5	6.6
2 (658 нм/606 нм)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
3 (724 нм/606 нм)	5.7	5.8	6.1	6.7	7.9	11.7
3 (658 нм/606 нм)	5.5	5.5	5.7	5.9	6.4	7.4
3 (658 нм/724 нм)	0.1	0.2	0.4	0.9	1.8	3.2
4 (724 нм/606 нм)	0.4	0.6	1.0	1.6	2.7	5.7
4 (658 нм/606 нм)	0.3	0.4	0.6	0.9	1.5	2.4
4 (658 нм/724 нм)	0.1	0.1	0.3	0.7	1.4	2.7

теоретически позволяет применять все соединения для создания на их основе флуоресцентных ратиометрических термометров. Преимущество систем 1, 3 и 4 состоит в том, что при определении температуры среды можно опираться сразу на две кривые, что повышает точность измерения.

Для оценки эффективности использования исследуемых систем в качестве люминесцентных термометров построены температурные ратиометрические зависимости I_1/I_2 (рис. 4). Данные кривые использовались для определения относительной тепловой чувствительности S_r и температурного разрешения ΔT [16].

$$S_r = \left| \frac{1}{I_1/I_2} \frac{\partial(I_1/I_2)}{\partial T} \right| \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\Delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\partial(I_1/I_2)}{I_1/I_2}. \quad (2)$$

Расчитанные данные относительной тепловой чувствительности представлены в табл. 1. Видно, что лучшая относительная тепловая чувствительность в 11.7% на $^\circ\text{C}$ достигается для отно-

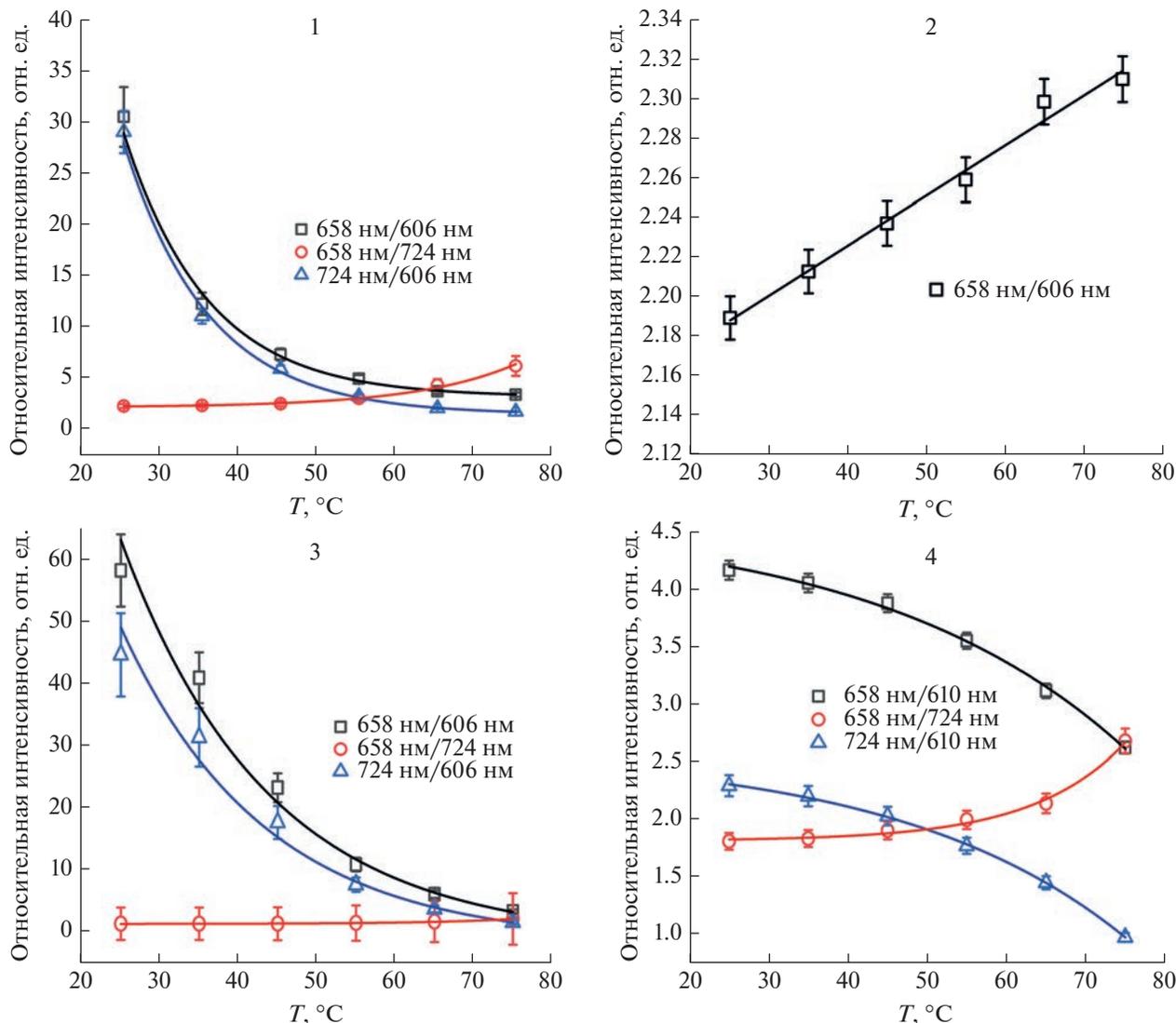


Рис. 4. Ратиометрические температурные зависимости порфиринов 1–4.

сительной интенсивности полос 724 и 606 нм диады 3. Однако полоса 606 нм наблюдается для порфирина в растворе 1,2-дихлорэтана и в литературе

Таблица 2. Температурное разрешение порфиринов 1–4

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65	75
1 (724 нм/606 нм)	0.4	0.9	0.7	0.8	0.9	0.4
1 (658 нм/606 нм)	0.6	1.2	0.5	1.4	1.0	1.0
1 (658 нм/724 нм)	4.4	0.4	2.0	0.1	1.6	0.5
2 (658 нм/606 нм)	0.5	0.2	0.7	2.0	4.2	1.8
3 (724 нм/606 нм)	1.6	2.3	2.5	0.9	0.8	0.2
3 (658 нм/606 нм)	1.4	2.2	2.0	1.2	0.6	0.4
3 (658 нм/724 нм)	12	0.6	4.7	0.05	0.6	0.1
4 (724 нм/606 нм)	1.4	1.1	0.5	0.4	0.04	0.01
4 (658 нм/606 нм)	2.5	0.7	1.9	0.2	0.8	0.2
4 (658 нм/724 нм)	8.9	4.3	4.2	2.0	1.2	0.2

не известно о наличии данной полосы в других растворителях.

В случае отсутствия данной полосы у порфиринов 1 и 3 в других растворителях, лучшие показатели относительной тепловой чувствительности демонстрирует порфирин 1 в растворе 1,2-дихлорэтана для относительной интенсивности полос 658 и 724 нм. При этом порфирин 1 уступает порфириновым диадам по точности определения температуры (табл. 2). Так, например, диаду 4 можно использовать для термометрии с разрешением вплоть до 0.01 $^\circ\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены относительная тепловая чувствительность и температурное разрешение 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-

порфирина цинка(II) в растворе 1,2-дихлорэтана, а также диад на их основе. Показано, все рассмотренные молекулы могут быть использованы для ратиометрических температурных измерений, но с разной эффективностью. Так, 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин может обеспечить высокие показатели относительной тепловой чувствительности вплоть до 9.3% на °C и погрешность измерения температуры менее одного градуса на всем измеряемом диапазоне температур в растворе 1,2-дихлорэтана. При этом начиная с 60°C TRP уступает по этим показателям диаде TRP-TRP. Наличие у порфирина TRP и диады TRP-TRP в области 606 нм, обеспечивающей такие результаты, зависит от растворителя. Так как невозможно использование 1,2-дихлорэтана в качестве растворителя для работы с живыми организмами, то необходимо дальнейшее исследование на возможность применения данных порфиринов для внутречелюстной термометрии.

Наличие трёх полос у диады TRP-ZnTRP обеспечивает меньшую зависимость от растворителя за счёт наложения спектров металлизированного и неметаллизированного порфиринов. Несмотря на то, что относительная тепловая чувствительность данной диады невысокая, температурное разрешение выше 55°C принимает значения от 0.5 до 0.01°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00202) и инфраструктурной поддержке СПбГУ. Измерение оптических спектров проводилось с использованием оборудования ресурсного центра “Оптические и лазерные методы исследования вещества” Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lupton J.M.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. No. 13. P. 2478.
2. *Wang C., Jin Y., Zhang R. et al.* // J. Alloys Compounds. 2022. V. 894. Art. No. 162494.
3. *Bigdeli A., Ghasemi F., Abbasi-Moayed S. et al.* // Analyst. Chim. Acta. 2019. V. 1079. P. 30.
4. *Шилов И.П., Румянцева В.Д., Алексеев Ю.В., Иванов А.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1643.
5. *Nurhayati, Suendo V., Alni A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. No. 13. P. 2672.
6. *Старухин А.С., Горский А.В., Добковский Я.З.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 345; *Starukhin A.S., Gorski A.V., Dobrovski Y.Z.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 267.
7. *Zhao B., Li Y., Zhao Y. et al.* // Spectrochim. Acta A. 2022. V. 281. Art. No. 121592.
8. *Евдокимова М.Г., Конев А.С., Поволоцкая А.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 12. С. 1576; *Evdokimova M.G., Konev A.S., Kazakova A.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 12. P. 1391.
9. *Taniguchi M., Lindsey J.S., Bocian D.F., Holten D.* // J. Photochem. Photobiol. C. 2021. V. 46. Art. No. 100401.
10. *Santos L.J., Carvalho Da-Silva D., Rebouças J.S. et al.* // Tetrahedron. 2011. V. 67. No. 1. P. 228.
11. *Лукьянов Д.А.* Синтез и исследование новых гетероциклических фотокатализаторов для превращения молекулярного кислорода в перекись водорода. Дис. ... канд. хим. наук. СПб: СПбГУ, 2019.
12. *Liao M.-S., Scheiner S.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. No. 1. P. 205.
13. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В.* Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: “Наука”, 1987, 384 с.
14. *Birks J.B.* // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 17. No. 3. P. 370.
15. *Bartocci G., Mazzucato U., Spalletti A., Elisei F.* // Spectrochim. Acta A. 1990. V. 46. No. 3. P. 413.
16. *Dramićanin M.D.* // Meth. Appl. Fluoresc. 2016. V. 4. No. 3. Art. No. 042001.

Fluorescent ratiometric thermometers based on dyads of tetraphenyl porphyrin and zinc-metallated tetraphenyl porphyrin

A. V. Povolotskiy^a*, O. S. Smirnova^a, D. A. Soldatova^a, D. A. Lukyanov^a

^aSaint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 198504 Russia

*e-mail: alexey.povolotskiy@spbu.ru

Porphyrins and their derivatives are known for their ability to emit two fluorescence bands. We presented the results of the investigation of the intensity ratio dependence for these bands on temperature in the range of 25–75°C for non-metalled and metal-plated with zinc porphyrins, as well as porphyrin dyads in solutions of 1,2-dichloroethane. A comparative analysis of thermometric parameters of these molecules was carried out.

Keywords: porphyrin, porphyrin dyad, fluorescent thermometer, ratiometric thermometry, fluorescence, relative thermal sensitivity

УДК 620.3:535.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДЕФОРМИРУЕМЫХ ЗЕРКАЛ КАРТРИДЖНОГО ТИПА

© 2023 г. В. В. Топоровский¹, *, В. В. Самаркин¹, А. В. Кудряшов¹, И. В. Галактионов¹, А. Ю. Малыхин², А. А. Панич²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт динамики геосфер имени академика М.А. Садовского Российской академии наук”, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Южный федеральный университет”, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: topor@activeoptics.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Рассмотрены электрофизические и механические параметры пьезокерамических материалов, изготовленных на основе цирконата-титаната свинца. В соответствии с полученными данными были разработаны модули с многослойными актюаторами с площадью поперечного сечения 4×4 мм, номинальным перемещением до 4.3 мкм и емкостью элемента 12 нФ для создания деформируемых зеркал картриджного типа.

DOI: 10.31857/S0367676523702836, EDN: FGATNY

ВВЕДЕНИЕ

Многообразие областей применения корректоров волнового фронта предопределяет необходимость улучшения характеристик существующих или создания новых устройств по компенсации искажений лазерного излучения. Более того, намечена тенденция на создание надежных и миниатюрных корректоров с высокой плотностью управляющих элементов [1, 2]. В целях увеличения пространственного разрешения актюаторов корректоров волнового фронта существуют различные технические и технологические возможности: путем травления, литографии, методами химического, физического осаждения [3], использование жидкокристаллических (ЖК) элементов [4], лазерной гравировки, сварки расщепленным электродом [5]. Подобные технологии используются для создания деформируемых МЭМС-зеркал [6], ЖК-модуляторов света [7] или биморфных корректоров волнового фронта [8, 9]. Тем не менее, в конструкции гибких зеркал пьезоактюаторного типа [10–] увеличение плотности управляющих элементов сопряжено с проблемой создания надежных пьезоэлементов на базе материалов с высоким значением пьезомодуля для получения необходимой локальной деформации отражающей поверхности.

В данной работе рассмотрена возможность создания новых материалов на основе цирконата-титаната свинца с улучшенными электрофизическими

и механическими свойствами с целью создания деформируемых зеркал пьезоактюаторного типа.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗМЫТЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

При изготовлении пьезоэлектрических деформируемых зеркал в качестве материала для создания управляющих элементов применяются твердые растворы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) ввиду их высоких электрофизических свойств (пьезокерамических коэффициентов d_{31} , d_{33}) [13]. Тем не менее, возникает необходимость создания материалов с возможностью точной корректировки параметров пьезокерамических материалов. ЦТС-керамика является уникальной сегнетоэлектрической системой, где могут быть реализованы “размытые” фазовые переходы с целью увеличения морфотропной области [14]. Такие системы называются сегнетоэлектриками-релаксорами [15]. Подобного эффекта можно достичь путем легирования в систему ЦТС комбинированных добавок магнониобата свинца, который в свою очередь является ярким представителем сегнетоэлектриков-релаксоров [16], а также титаната бария-стронция. Установлено, что уникальные свойства релаксоров обусловлены возникновением и ростом нанодоменов (нанодоменов) в кристалле вследствие беспорядка в окру-

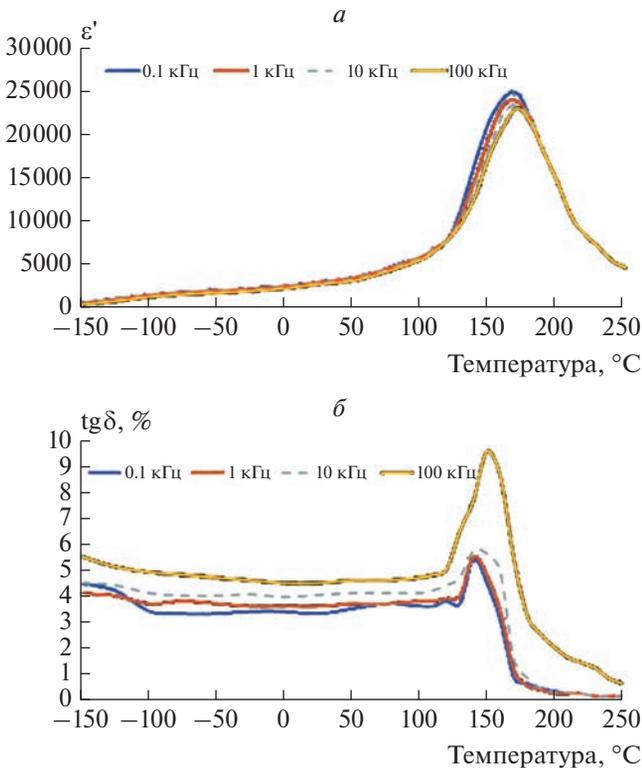


Рис. 1. Температурно-частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ (а) и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (б) исследуемого неполяризованного состава.

жении разных ионов, находящихся в кристаллографически эквивалентных положениях [17].

Был изготовлен материал ПКП-12 на основе цирконата-титаната с легированием магнониобата свинца и титаната бария-стронция на предмет исследования его электрофизических и механических свойств с целью установления и выявления подобия поведения разработанного материала с сегнетоэлектриками-релаксорами.

Чтобы определить основные параметры материала был изготовлен ряд образцов по обычной керамической технологии. На поверхность всех разработанных образцов, за исключением элементов с продольной поляризацией, были нанесены серебряные электроды путем вжигания серебро-содержащей пасты. Путем прикладывания электрического поля 8 кВ/см в течение 10 мин при температуре 120°C с последующим прямым естественным охлаждением до комнатной температуры образцы были поляризованы в воздушной среде.

Для получения образцов с продольной поляризацией спеченный блок разделялся на отдельные элементы с электродами, нанесенными путем химического осаждения [18].

При помощи динамических методов измерения были исследованы основные электромеханические свойства материала: относительная ди-

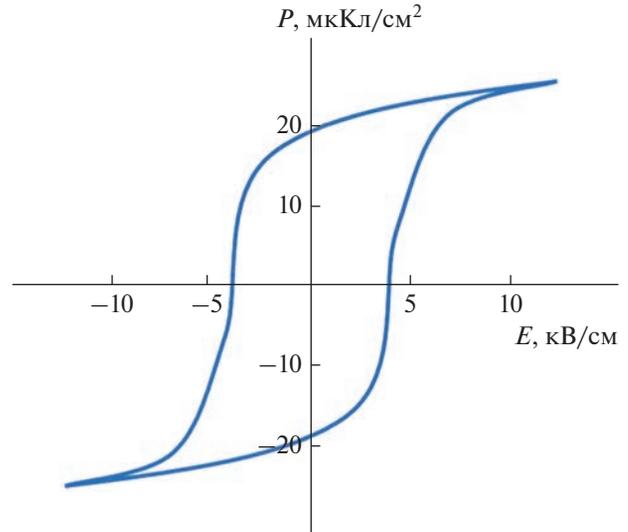


Рис. 2. Петля диэлектрического гистерезиса материала ПКП-12.

электрическая проницаемость $\epsilon_{33}^T/\epsilon^0$ и $\epsilon_{11}^T/\epsilon^0$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, коэффициенты электромеханической связи $k_p, k_{15}, k_{33}, k_{31}, k_t$, пьезомодули d_{31}, d_{33}, d_{15} , скорости звука V_1^E, V_4^D, V_3^D , механическая добротность Q_m , коэффициент Пуассона $\delta\rho$ и плотность ρ .

Для получения значений электрической емкости, частоты резонанса и антирезонанса поляризованных пьезокерамических образцов использовался прецизионный измеритель импеданса Wayne Kerr Electronics WK 6510B.

На рис. 1 представлены температурно-частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon' = \epsilon/\epsilon_0$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость материала) и $\text{tg}\delta$ неполяризованной керамики на частотах 0.1, 1, 10 и 100 кГц.

В рассматриваемом диапазоне частот явно прослеживается локальный сдвиг T_m по мере изменения частоты (рис. 1а), что в явном виде характерно для сегнетоэлектриков-релаксоров. Помимо этого, наблюдается появление эффекта дисперсии, можно выделить появление дисперсии (расщепление кривых на разных частотах) при температуре существенно ниже T_m . Максимум дисперсии диэлектрической проницаемости наблюдается при температуре порядка 130°C. Также стоит отметить, что максимум $\text{tg}\delta(T)$ имеет несимметричный вид (рис. 1б), что также является отличительной чертой сегнетоэлектрических материалов с размытым фазовым переходом [19].

Также было исследовано поведение поляризации полученного материала в зависимости от приложенного внешнего поля. На рис. 2 приведена петля диэлектрического гистерезиса исследуе-

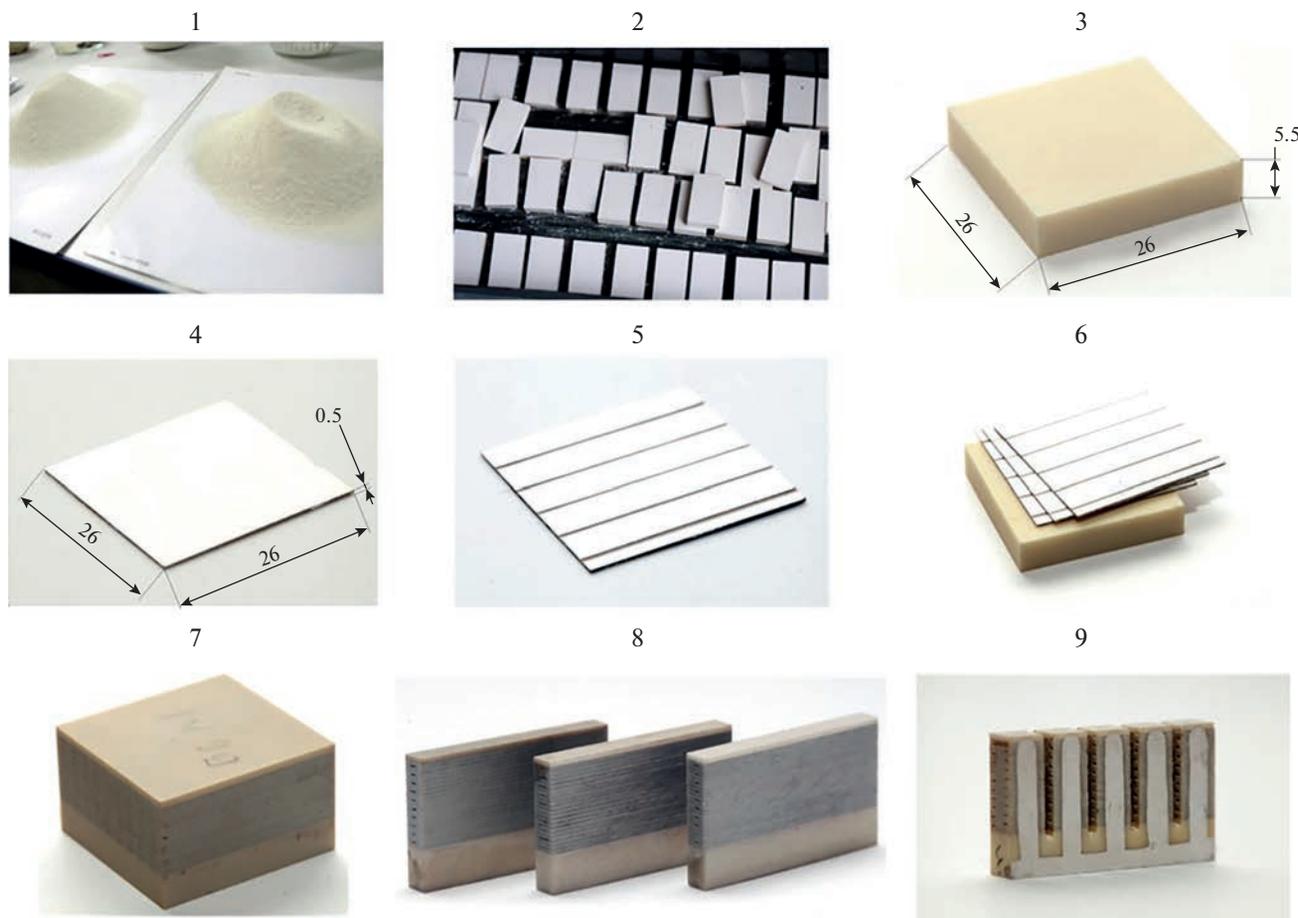


Рис. 3. Схема технологического цикла производства пьезокерамических модулей для деформируемого зеркала картриджного типа.

мого материала, из которой определена величина коэрцитивного поля $E_C \approx 4$ кВ/см. Петля гистерезиса является насыщенной и близка по форме к петлям, характерным для сегнетомягких керамик.

После этого были измерены электрофизические характеристики данного состава при нормальных условиях ($T = 20 \pm 5^\circ\text{C}$). Измеренные данные представлены в табл. 1. На основании полученных данных можно установить, что исследуемый материал обладает высокими значениями диэлектрической проницаемости, пьезомодулей и коэффициентов электромеханической связи, что в итоге позволяет использовать данный материал при изготовлении устройств для задач актюаторной техники.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ С МНОГОСЛОЙНЫМИ АКТЮАТОРАМИ ДЛЯ ДЕФОРМИРУЕМЫХ ЗЕРКАЛ КАРТРИДЖНОГО ТИПА

На основании данных исследования характеристик пьезоматериалов были изготовлены мно-

гослойные модули с 5 отдельными управляющими элементами. Процесс производства многоэлементных пьезокерамических актюаторов показан на рис. 3 и состоит из следующих этапов:

Сначала была приготовлена шихта (смесь исходных материалов) пьезокерамического материала ПКП-12 по классической керамической технологии из оксидов металлов. Материал был синтезирован методом твердофазных реакций путем обжига шихты в муфельной печи при температуре 850°C . После чего полученная шихта измельчалась в порошок и гранулировалась (1).

Затем, гранулированный материал ПКП-12 прессовался в блоки, которые впоследствии высушивались в сушильном шкафу и обжигались в муфельной печи при температуре 1230°C (2). Спеченные блоки шлифовались по всем сторонам, затем были распилены на базовые элементы толщиной 5 мм (3) и активные слои толщиной 0.5 мм (4).

После этого, на активные пьезоэлектрические слои была нанесена серебросодержащая паста, которая вжигалась путем плавного отжига при

Таблица 1. Электрофизические характеристики исследуемого материала

Параметр	Единица измерения	Значение
T_c	°C	160
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (1 кГц)	—	4950
$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$ (1 кГц)	—	4400
$\text{tg}\delta$ (1 кГц)	%	1.5
k_p	—	0.66
k_{15}	—	0.71
k_{33}	—	0.70
k_{31}	—	0.38
kt	—	0.53
$ d_{31} $	10^{-12}C/N	325
d_{33}	10^{-12}C/N	660
d_{15}	10^{-12}C/N	940
V_1^E	10^3 м/с	2770
V_4^D	10^3 м/с	2470
V_3^D	10^3 м/с	3700
Q_m	—	60
δp	—	0.34
ρ	кг/м ³	7400

Таблица 2. Основные параметры изготовленных пьезокерамических модулей

Параметр	Значение
Емкость одного актюатора в модуле, $C_{\text{ном}}$	11–12 нФ
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, не более	0.015
Перемещение при управляющем напряжении 300 В	4.1–4.3 мкм

температуре до 700°C. Далее, часть серебряного покрытия снималась с целью разделения дорожек (5).

Подготовленные базовые элементы размером $26 \times 26 \times 5.5$ мм собирались в пакет с активными слоями ($26 \times 26 \times 0.5$ мм), после чего происходила компрессионная сварка пьезокерамического блока (6). Собранный и сваренный блок снова подвергался механической обработке (шлифовке торцевых поверхностей) (7), после чего происходила его распиловка на отдельные модули (8).

Далее, разрезанные части блока подвергались дальнейшей распиловке на отдельные актюаторы таким образом, что активные слои разделялись между собой зазором в 1 мм, но оставались при этом жестко закреплены на базовом элементе (9).

Каждый актюатор полученного модуля покрывался слоем серебросодержащей пасты (методом вжигания) с целью коммутации электродов активных слоев. Затем к каждому токовыводу припаивался провод МГТФ толщиной 0.4 мм (рис. 4). Далее осуществлялся процесс поляризации пьезокерамики и измерение характеристик отдельных актюаторов в модуле. Полученные значения приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлены подобные и отличительные черты в поведении электрофизических свойств пьезокерамического материала ПКП-12. Показано, что по упругим свойствам данный материал стоит очень близко к сегнетоэлектрикам-релаксорам, имея высокую податливость в широком температурном интервале. Также полученный материал имел высокое значение продольного пьезокерамического коэффициента 660 пКл/Н и низкое значение тангенса диэлектрических потерь (не более 1.5%).

На основе исследования электрофизических и механических параметров полученных материалов были изготовлены пьезокерамические модули с 5 многослойными актюаторами размером $4 \times 4 \times 15$ мм. Емкость отдельного актюатора составила 12 нФ. Максимальное перемещение при управляющем напряжении в 300 В лежало в диапазоне 4.1–4.3 мкм.

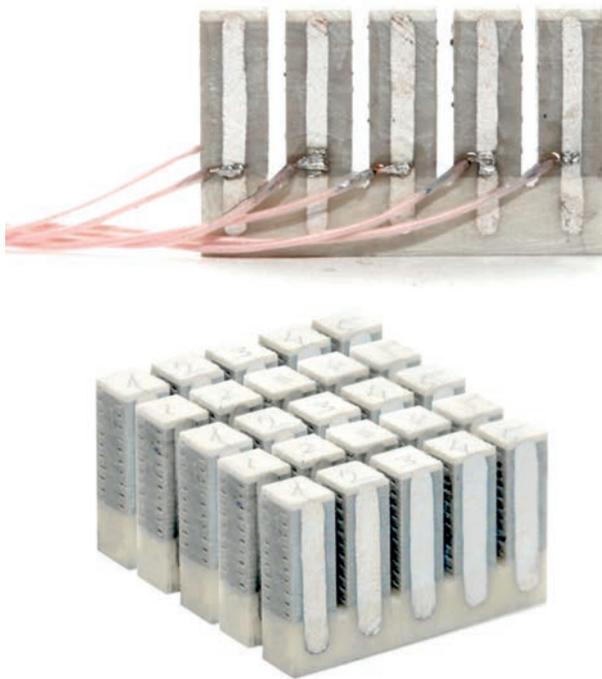


Рис. 4. Общий вид изготовленных пьезокерамических модулей с коммутированными проводами для приложения управляющих напряжений.

Разработанные пьезоэлементы будут использованы для создания деформируемого зеркала картриджного типа с возможностью получения необходимой конфигурацией управляющих элементов путем комбинирования полученных пьезокерамических модулей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00706П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmerbauch A.E.M., Vasquez-Beltran M.A., Vakis A.I. et al. // Appl. Optics. 2020. V. 59. P. 8077.
2. Топоровский В.В., Скворцов А.А., Кудряшов А.В. и др. // Опт. журн. 2019. Т. 86. № 1. С. 40; Toporovskii V.V., Skvortsov A.A., Kudryashov A.V. et al. // J. Opt. Technol. 2019. V. 86. No. 1. P. 32.
3. Bifano T. // Nature Photonics. 2011. V. 5. P. 21.
4. Wernicke G., Krueger S., Gruber H. et al. // Proc. SPIE. 2001. V. 4596. P. 182.
5. Toporovsky V., Kudryashov A., Skvortsov A. et al. // Photonics. 2022. V. 9. No. 5. Art. No. 321.
6. Cornelissen S., Bifano T., Bierden P. // Proc. SPIE. 2012. V. 8253. Art. No. 825306.
7. Notaros M., Dyer T., Raval M. et al. // Opt. Express. 2022. V. 30. P. 13790.
8. Toporovskiy V., Kudryashov A., Samarkin V. et al. // Appl. Optics. 2019. V. 58. No. 22. P. 6019.
9. Samarkin V., Alexandrov A., Galaktionov I. et al. // Appl. Sci. 2022. V. 12. No. 3. Art. No. 1144.
10. Samarkin V., Sheldakova J., Toporovsky V. et al. // Appl. Optics. 2021. V. 60. P. 6719.
11. Ahn K., Rhee H.-G., Yang H.-S., Kihm H. // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 9724.
12. Ahn K., Kihm H. // Opt. Lasers Eng. 2020. V. 126. Art. No. 105864.
13. Немыкин В.В., Бурханов А.И., Панич А.Е. // Инж. вестн. Дона. 2021. № 12. С. 1276.
14. Lushnikov S.G., Fedoseev A.I., Gvasaliya S.N. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. Art. No. 104122.
15. Viehland D., Jang S.J., Cross L.E. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. Art. No. 8003.
16. Смоленский Г.А., Юшин Н.К., Смирнов С.И. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 801.
17. Bokov A. A., Ye Z.-G. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 31.
18. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. Ленинград: Машиностроение, 1977. 80 с.
19. Isupov V.A. // Ferroelectrics. 1992. V. 131. P. 41.

Investigation of electrophysical and mechanical parameters of piezoceramic materials for cartridge-type deformable mirrors

V. V. Toporovsky^{a, *}, V. V. Samarkin^a, A. V. Kudryashov^a, I. V. Galaktionov^a,
A. Yu. Malykhin^b, A. A. Panich^b

^aSadovsky Institute of Geospheres Dynamics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

^bSouthern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: topor@activeoptics.ru

We investigated electrophysical and mechanical parameters of the piezoceramic materials based on lead zirconate titanate. In correspondence with obtained data, modules with multilayer actuators with cross-section area of 4×4 mm, nominal displacement up to $4.3 \mu\text{m}$ and capacitance of the element with 12 nF for cartridge-type deformable mirror were produced.

Keywords: lead zirconate titanate, piezoceramic module, cartridge-type deformable mirror

УДК 535.14

НЕВИНЕРОВСКАЯ ДИНАМИКА АНСАМБЛЯ ОДИНАКОВЫХ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

© 2023 г. М. К. Алексашин¹, А. М. Башаров² *, А. И. Трубилко³

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”,
Долгопрудный, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение
Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский университет государственной противопожарной службы
министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям
и ликвидации последствий стихийных бедствий имени Героя Российской Федерации генерала армии Е.Н. Зиничева”,
Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: basharov@gmail.com

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Модель ансамбля одинаковых ангармонических осцилляторов в поле общего широкополосного термостата без фотонов сведена к модели ансамбля одинаковых N -уровневых частиц при помощи алгебраической теории возмущений. Модель в одной области параметров демонстрирует эффект сверхизлучения Дике, а в другой области – осциллирующую зависимость интенсивности коллективного излучения от числа осцилляторов ансамбля. При определенном числе осцилляторов ансамбля коллективное излучение оказывается подавленным.

DOI: 10.31857/S0367676523702848, EDN: FYPTLU

ВВЕДЕНИЕ

Квантовый гармонический осциллятор является основной моделью для описания различных объектов квантовой оптики. Он эффективно моделирует резонаторные устройства [1, 2], сверхпроводящие структуры на основе эффекта Джозефсона [3, 4]. Сейчас различные многорезонаторные системы предлагаются для устройств квантовой памяти [5, 6]. В качестве адекватной модели таких устройств рассматривают ансамбли невзаимодействующих между собой осцилляторов, которые связаны с общей резонаторной или волноводной модой. Общая мода может распадаться в термостат или участвовать в иных взаимодействиях с внешним излучением. В работах [7, 8] показано, что модели невзаимодействующих между собой гармонических квантовых осцилляторов, которые либо нерезонансно связаны с общей затухающей резонаторной или волноводной модой, либо напрямую (резонансно) связаны с общим термостатом, в марковском приближении описываются одинаковыми кинетическими уравнениями. В этих уравнениях различными являются только параметры, отвечающие за взаимодействие с общим термостатом. Цель данной статьи – рассмотреть случай одинаковых ангармо-

нических квантовых осцилляторов, распадающихся в поле общего термостата или связанных с общей затухающей резонаторной или волноводной модой.

Мы рассматриваем простейшие первые результаты анализа динамики ансамбля невзаимодействующих между собой квантовых ангармонических осцилляторов, связанных с общей затухающей модой, как в работах [5, 6]. Для этого используем модель, описывающую взаимодействие ансамбля с общим термостатом. В приближении, которое мы называем первым порядком алгебраической теории возмущений [9, 10], эта задача рассматривалась неоднократно [11–13]. В приближении до второго порядка включительно эта задача решена для ансамбля гармонических осцилляторов в работах [7, 8].

В данной работе решена задача о коллективном распаде локализованного ансамбля ангармонических осцилляторов в поле общего термостата без фотонов в приближении алгебраической теории возмущений до второго порядка включительно. Поскольку спектр ангармонического осциллятора не эквидистантный, то привлекая соображения из резонансной оптики можно ожидать, что, подобрав соответствующие начальные условия, удастся свести задачу к коллективному распаду двухуровневых

систем. Тогда во втором порядке алгебраической теории возмущения будут иметь место особенности такого коллективного распада, в которых проявляется так называемая невинеровская динамика [9].

В теории коллективного распада двухуровневых систем наиболее известной моделью является модель Дике [14–16], в рамках которой было предсказан важный эффект формирования когерентного импульса в коллективном излучении. В задачах квантового компьютеринга это побочный нежелательный эффект, т. к. он ускоряет декогеренцию. С точки зрения алгебраической теории возмущений [9, 10] модель Дике учитывает лишь слагаемые первого порядка по константе взаимодействия атомов с термостатом. Для описания сверхизлучения в модели Дике достаточно знать лишь параметры резонансных уровней. Учет слагаемых второго порядка важен в ансамблях из достаточно большого числа частиц и для корректного описания коллективного излучения необходимо знание параметров штарковского взаимодействия частиц ансамбля с термостатом, которые определяются параметрами всех квантовых уровней частицы [17]. В работе [17] предложена обобщенная модель Дике, в которой коллективная динамика зависит не только от числа одинаковых частиц в ансамбле, но и от параметров, определяющих взаимодействие частиц с электромагнитным полем во втором порядке по параметру связи с этим полем (т.е. от параметров штарковского взаимодействия).

Учет ангармонизма осцилляторов и коллективное взаимодействие ансамбля одинаковых ангармонических осцилляторов с общим термостатом в статье рассмотрено при помощи алгебраической теории возмущений. Тогда естественным образом (из исходного гамильтониана) построена эффективная модель ансамбля ангармонических осцилляторов, параметры которой выражены через параметры исходных ангармонических осцилляторов. Учтены слагаемые второго порядка включительно по константе связи, что при любой постановке задачи с ангармоническим осциллятором является новым. В марковском приближении они приводят к замене уравнения Шрёдингера для оператора эволюции всей системы и окружения на квантовое СДУ (стохастическое дифференциальное уравнение), управляемое всеми основными квантовыми случайными процессами — рождающим, уничтожающим и считывающим [18]. Квантовый считывающий процесс обуславливает особенности невинеровской динамики, аналогичные предыдущим исследованным случаям [7, 17]. А именно, при достаточном числе одинаковых составляющих ансамбля возбужденное состояние ансамбля одинаковых ангармонических осцилляторов вместо ускоренного затухания стабилизируется. Во всяком случае, в широком диапазоне значения числа осцилляторов затухание энергии ансамбля затормаживается и отличается от распада, обусловленно-

го учетом только первого порядка алгебраической теории возмущений. Это обстоятельство может оказаться полезным в задачах квантового компьютеринга. При этом, в отличие от случая гармонических осцилляторов, возникает импульс сверхизлучения ансамбля одинаковых ангармонических осцилляторов. Указанное сверхизлучение отличается от традиционного сверхизлучения Дике [14–16], поскольку имеет своеобразную — невинеровскую — зависимость от числа осцилляторов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Гамильтониан ансамбля невзаимодействующих между собой осцилляторов, термостата и оператора взаимодействия осцилляторов с термостатом возьмем в обычном виде

$$H = \sum_{i=1}^{N_p} H_{\text{osc}}^{(i)} + H_{\text{bath}} + V_{\text{int}}.$$

Здесь $H_{\text{osc}}^{(i)}$ — гамильтониан i -го осциллятора (из общего числа осцилляторов ансамбля), $H_{\text{bath}} = \int \hbar \omega b_{\omega}^+ b_{\omega} d_{\omega}$ — гамильтониан термостата с операторами, удовлетворяющими коммутационным соотношениям $[b_{\omega}, b_{\omega}^+] = \delta(\omega - \omega')$, V_{int} — оператор взаимодействия осцилляторов ансамбля с осцилляторами термостата

$$V_{\text{int}} = \sum_{i=1}^{N_p} \int g(\omega)(b_{\omega} + b_{\omega}^+)(c_i + c_i^+) d\omega.$$

Здесь $g(\omega)$ — параметр связи между осцилляторами ансамбля и термостатом (для простоты действительный), c и c^+ — операторы i -го осциллятора: $[c, c^+] = 1$, $[N, c] = -c$, $[N, c^+] = c^+$, $N = c^+c$. Их коммутаторы между разными осцилляторами и осцилляторами ансамбля и термостата равны нулю. Для указания пространства действия операторов i -го осциллятора используем нижние индексы, c_i^+ и c_i , как в формуле для V_{int} , а также N_i в дальнейшем.

Как установлено в работах [7, 8] и указано во Введении, представленная модель охватывает также случай, когда ансамбль осцилляторов нерезонансно взаимодействует только с общей затухающей модой. Отличие от [7, 8] состоит в учете ангармонизма осцилляторов ансамбля. Считаем, что гамильтониан отдельного осциллятора отличается от квадратичного и учитывает ангармонизм следующим образом

$$\begin{aligned} H_{\text{osc}}^{(i)} &= \hbar \Omega_c [c^+c + \alpha(c + c^+)^3 + \beta(c + c^+)^4] = \\ &= H_{\text{osc-Diag}}^{(i)} + H_{\text{osc-Non-D}}^{(i)}. \end{aligned}$$

При этом диагональную часть осцилляторного гамильтониана удобнее выражать при помощи оператора числа квантов $N = c^+c$

$$H_{\text{osc-Diag}}^{(i)} = \hbar \Omega_c [N + 6\beta(N + N^2)].$$

Оператор N удобно использовать и в представлении недиагональной части

$$\begin{aligned} H_{\text{osc-Non-D}}^{(i)} &= V_{2\text{ph}}^{(i)} + V_{3\text{ph}}^{(i)}, \\ V_{2\text{ph}}^{(i)} &= \hbar\alpha\Omega_c((3cN + c^3) + \text{H.c.}), \\ V_{3\text{ph}}^{(i)} &= \hbar\beta\Omega_c((c^4 - 2c^2 + 4c^2N) + \text{H.c.}). \end{aligned}$$

Буквами $H.c.$ обозначены слагаемые, эрмитово сопряженные предыдущему.

Ранее при описании нелинейных процессов в кубической среде, использовали только диагональную часть осцилляторного гамильтониана

$H_{\text{osc-Diag}}^{(i)} = \hbar\Omega_c[N + 6\beta(N + N^2)]$ [19–21]. В приближении “классических” осцилляторов и пренебрежении корреляциями между амплитудой и числом возбуждений, задача сводится к известной модели получения сверхизлучения классических осцилляторов, следующей из рассмотрения классической динамики [19], более известной как модель Вайнштейна–Клева [20]. В [21] предложено построение квантованного движения ангармонического осциллятора как квантовый аналог классического метода перенормировки. Проводимое ниже рассмотрение обобщает указанные работы и приводит к специфическим проявлениям в указанных задачах черт невинеровской динамики.

Представленное выше разбиение недиагональной части осцилляторного гамильтониана на $V_{2\text{ph}}^{(i)}$ и $V_{3\text{ph}}^{(i)}$ отражает их последующую роль в оптических эффектах в когерентных электромагнитных полях [10]. Оператор $V_{2\text{ph}}^{(i)}$ ответственен за генерацию второй гармоники и “выпрямление” поля, тогда как $V_{3\text{ph}}^{(i)}$ определяет генерацию третьей гармоники и автомодуляцию падающей волны.

В картине Дирака переписываем гамильтониан задачи как

$$\begin{aligned} H(t) &= \exp(iH_{\text{Diag}}t/\hbar)H_{\text{Non-D}}\exp(-iH_{\text{Diag}}t/\hbar), \\ H(t) &= V_1(t) + V_2(t) + V_3(t). \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned} H_{\text{Diag}} &= \sum_{i=1}^{N_p} \hbar\Omega_c[N_i + 6\beta(N_i + N_i^2)] + H_{\text{bath}}, \\ V_1(t) &= \sum_{i=1}^{N_p} \int g(\omega)(b_\omega e^{-i\omega t} + b_\omega + e^{i\omega t}) \times \\ &\times (\exp(iH_{\text{Diag}}t\hbar^{-1})c_i \exp(-iH_{\text{Diag}}t\hbar^{-1}) + \text{H.c.})d\omega, \\ V_2(t) &= \hbar\alpha\Omega_c \left(\sum_{i=1}^{N_p} \exp(iH_{\text{Diag}}t\hbar^{-1})(3c_i N_i + c_i^3) \times \right. \\ &\times \left. \exp(-iH_{\text{Diag}}t\hbar^{-1}) + \text{H.c.} \right), \\ V_3(t) &= \hbar\beta\Omega_c \left(\sum_{i=1}^{N_p} \exp(iH_{\text{Diag}}t\hbar^{-1})(c_i^2(4N_i - 2) + c_i^4) \times \right. \\ &\times \left. \exp(-iH_{\text{Diag}}t\hbar^{-1}) + \text{H.c.} \right). \end{aligned}$$

Принадлежность операторов и векторов состояния к картине Дирака мы отмечаем явным написанием временного аргумента. В представленных выражениях вместо оператора H_{Diag} можно подставлять $H_{\text{osc-Diag}}^{(i)}$, т.к. они не действуют на операторы термостата. При этом $H_{\text{osc-Diag}}^{(i)}$ является первым приближением, учитывающим ангармонизм. Дальнейший учет ангармонизма проводим по теории возмущений. Наша цель – получение эффективного гамильтониана ансамбля ангармонических осцилляторов и его окружения и вывод кинетического уравнения для ансамбля ангармонических осцилляторов, рассматриваемого как открытая система, взаимодействующая с общим термостатным полем.

АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Алгебраическая теория возмущений предполагает построение эффективного гамильтониана по теории возмущений с учетом всех имеющихся в системе взаимодействий. Если отдельно сначала диагонализировать чисто осцилляторный гамильтониан системы $H_{\text{osc}}^{(i)}$ или $\sum_{i=1}^{N_p} H_{\text{osc}}^{(i)}$, то в дальнейшем теряются так называемые интерференционные каналы взаимодействий [22].

В рассматриваемой системе есть три безразмерных параметра взаимодействия, определяемые как отношение соответствующих энергий к энергии кванта возбуждения осциллятора $\hbar\Omega_c$. Другими словами, есть однородная ширина спектральной линии осциллятора $\gamma\Omega_c$ (формула для γ будет получена далее), сдвиг его частоты за счет ангармонизма, определяемого параметром β , а также параметры α и β генерации гармоник. Чтобы упростить для начала рассмотрение ансамбля ангармонических осцилляторов, потребуем выполнение соотношения

$$\gamma \ll \beta. \quad (1)$$

Следует заметить, что параметр γ может быть очень маленьким для ансамбля независимых ангармонических осцилляторов, нерезонансно связанных с общей затухающей модой.

Другое предположение, о котором более и не будем упоминать, и которое очевидно в резонансной оптике, это малость сдвигов и ширин линий по сравнению с характерной частотой переходов

$$\beta \ll \Omega_c.$$

Итак, в предположении (1) рассмотрим динамику ансамбля ангармонических осцилляторов в общем дельта-коррелированном термостате. Эта динамика в картине Дирака определяется уравне-

нием Шрёдингера для вектора состояния системы и окружения $|\Psi(t)\rangle$:

$$\begin{aligned} i\hbar d|\Psi(t)\rangle &= H(t)|\Psi(t)\rangle, \\ H(t) &= V_1(t) + V_2(t) + V_3(t). \end{aligned} \quad (2)$$

Дополнительно предлагаем локальность ансамбля, что отражается в пренебрежении пространственными зависимостями.

Применение приближения белого шума (дельта-коррелированного термостата) требует отсутствия в гамильтониане $H(t)$ быстро меняющихся во времени слагаемых, поскольку в противном случае приближение белого шума будет не корректно для рассматриваемой задачи. Переход от исходного гамильтониана $H(t)$ к гамильтониану без быстро меняющихся во времени слагаемых $\tilde{H}(t)$ есть построение эффективного гамильтониана задачи, для чего будем использовать алгебраическую теорию возмущений [9, 10].

Алгебраическая теория возмущений использует унитарную симметрию квантовой теории и предполагает переход от исходного вектора состояния системы и окружения $|\Psi(t)\rangle$ к преобразованному вектору состояния $|\tilde{\Psi}(t)\rangle$. Такой переход можно совершать в любом удобном представлении. В картине Дирака наиболее просто формулируются требования к отбору слагаемых ряда алгебраической теории возмущений, сумма которых и составляет эффективный гамильтониан задачи [9, 10].

Оператор $T(t)$ преобразования $|\tilde{\Psi}(t)\rangle = T(t)|\Psi(t)\rangle$ выражаем через эрмитовый генератор:

$$T(t) = e^{-iS(t)}, \quad S^+(t) = S(t).$$

С точки зрения описания открытой системы и ее окружения унитарное преобразование ничего не меняет в измеряемых в эксперименте величинах. Для этого уравнение Шрёдингера для преобразованного вектора состояний $|\tilde{\Psi}(t)\rangle$ должно определяться соответственно преобразованным гамильтонианом $\tilde{H}(t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar d|\tilde{\Psi}(t)\rangle &= \tilde{H}(t)|\tilde{\Psi}(t)\rangle, \\ \tilde{H}(t) &= T(t)V(t)T^+(t) - i\hbar T(t)\frac{d}{dt}T^+(t). \end{aligned} \quad (3)$$

Имеем следующий вариант формулы Кемпбелла–Бейкера–Хаусдорфа

$$\begin{aligned} \tilde{H}(t) &= H(t) - i[S(t), H(t)] - \frac{1}{2}[S(t), [S(t), H(t)]] - \dots - \\ &- i\hbar e^{-iS(t)} \frac{d}{dt} e^{iS(t)}. \end{aligned}$$

Наличие малых параметров γ , α и β позволяет использовать следующие разложения:

$$\begin{aligned} S(t) &= S^{(1,0,0)}(t) + S^{(0,1,0)}(t) + S^{(0,0,1)}(t) + S^{(2,0,0)}(t) + \dots, \\ \tilde{H}(t) &= \tilde{H}^{(1,0,0)}(t) + \tilde{H}^{(0,1,0)}(t) + \tilde{H}^{(0,0,1)}(t) + \tilde{H}^{(1,1,0)}(t) + \\ &+ \tilde{H}^{(1,0,1)}(t) + \tilde{H}^{(0,1,1)}(t) + \tilde{H}^{(2,0,0)}(t) + \dots, \end{aligned} \quad (4)$$

где каждому взаимодействию отвечает одно место в тройке верхних индексов, так что $S^{(i,j,k)}$ описывает i -ый порядок по первому взаимодействию $V_1(t)$ (или γ), j -ый порядок по второму взаимодействию $V_2(t)$ (или α) и k -ый порядок по третьему взаимодействию $V_3(t)$ (или β). Конкретизация этих формул в различных приложениях дана в работах [7–10, 17, 22]. Применение формул для описания ансамбля ангармонических осцилляторов рассмотрено ниже. Подчеркнем, что ведущей идеей алгебраической теории возмущений, позволяющей при адиабатическом включении взаимодействий однозначно определить слагаемые (4), является последовательное исключение из всех слагаемых преобразованного гамильтониана слагаемых, быстро меняющихся во времени в картине Дирака. Для слагаемых первого порядка по константам связи имеем

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(1,0,0)}(t) &= \hbar \frac{dS^{(1,0,0)}(t)}{dt} + V_1(t), \\ \tilde{H}^{(0,1,0)}(t) &= \hbar \frac{dS^{(0,1,0)}(t)}{dt} + V_2(t), \\ \tilde{H}^{(0,0,1)}(t) &= \hbar \frac{dS^{(0,0,1)}(t)}{dt} + V_3(t), \end{aligned}$$

Эти формулы, как и формулы для слагаемых второго порядка по параметрам взаимодействий, неоднократно приводились [7–10, 17, 22]. Приведем для примера следующие выражения:

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(2,0,0)}(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} S^{(2,0,0)}(t) - \frac{i}{2}[S^{(1,0,0)}(t), V_1(t)] - \\ &- \frac{i}{2}[S^{(1,0,0)}(t), \tilde{H}^{(1,0,0)}(t)], \\ \tilde{H}^{(1,1,0)}(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} S^{(1,1,0)}(t) - \frac{i}{2}[S^{(1,0,0)}(t), V_2(t)] - \\ &- \frac{i}{2}[S^{(1,0,0)}(t), \tilde{H}^{(0,1,0)}(t)] - \\ &- \frac{i}{2}[S^{(0,1,0)}(t), V_1(t)] - \frac{i}{2}[S^{(0,1,0)}(t), \tilde{H}^{(1,0,0)}(t)]. \end{aligned}$$

Требование медленного изменения во времени слагаемых $\tilde{H}^{(i,j,k)}(t)$ приводит к тому, что операторы $S^{(i,j,k)}(t)$ “вбирают” в себя все быстропеременные во времени слагаемые. В результате, в зависимости от начальных условий, соотношения ширины линий, отстроек от резонансов и энергий взаимодействия, формируются медленно меняющиеся во времени слагаемые операторов $\tilde{H}^{(i,j,k)}(t)$.

СВЕДЕНИЕ ЗАДАЧИ К ДИНАМИКЕ АНСАМБЛЯ ДВУХУРОВНЕВЫХ ЧАСТИЦ

Проанализируем формирование медленно меняющихся слагаемых $\tilde{H}^{(1,0,0)}(t) + \tilde{H}^{(0,1,0)}(t) + \tilde{H}^{(0,0,1)}(t)$ эффективного гамильтониана первого порядка по параметрам взаимодействий.

Поскольку $V_2(t)$ и $V_3(t)$ целиком состоят из быстро осциллирующих слагаемых, то согласно требованиям алгебраической теории возмущений положим

$$\tilde{H}^{(0,1,0)}(t) = \tilde{H}^{(0,0,1)}(t) = 0.$$

Это позволяет определить величины $S^{(0,1,0)}(t)$ и $S^{(0,0,1)}(t)$, а также в первом приближении пренебречь процессами генерации гармоник и связанными с ними потерями.

В предположении (1) при слабых начальных возбуждениях ангармонических осцилляторов, когда среднее число квантов осцилляторов мало, а именно 0 или 1, ангармонические осцилляторы ансамбля заселяют только энергетические уровни $|0\rangle^{(i)}$ и $|1\rangle^{(i)}$. Эти уровни становятся резонансными окружающему термостатному полю. Из спектра окружающего термостатного поля алгебраическая теория возмущений выделяет область частот с центральной частотой

$$\Omega'_c = \Omega_c(1 + 12\beta) \quad (5)$$

и шириной порядка $\gamma\Omega'_c$. Совокупность частот такой области обозначаем (Ω'_c) . Кванты с этими частотами оказываются резонансными переходу $|1\rangle^{(i)} \rightarrow |0\rangle^{(i)}$. Если плотность квантов термостата равна нулю, то других квантов термостата, резонансных каким-либо уровням, нет.

Заметим, что если бы в начальном состоянии присутствовали бы ангармонические осцилляторы, возбужденные на уровень $|2\rangle^{(i)}$, то в спектре окружающего термостатного поля выделилась бы новая область частот (Ω''_c) с центральной частотой

$$\Omega''_c = \Omega_c(1 + 24\beta)$$

и шириной порядка $\gamma\Omega''_c$. Если выполнено (1), то указанные области частот не перекрываются, поскольку $\Omega''_c - \Omega'_c = 12\beta\Omega_c \gg \gamma\Omega_c$. С ростом числа возбуждений следует заменить принятую модель ангармонизма на другую, например, используя потенциал Морзе [23].

Таким образом, если число возбуждений осциллятора невелико, то алгебраическая теория возмущений осцилляторную модель в случае ангармонизма и взаимодействия осциллятора с полем широкополосного термостата в условиях (1) сводит к N -уровневой частице. При этом резонансное когерентное электромагнитное поле в случае его несущей частоты, равной Ω'_c или Ω''_c , и при малой частоте Раби по сравнению со спектральными ширинами переходов приводит, согласно алгебраической теории возмущений, к возбуждению только пары соответствующих низколежащих энергетических уровней.

В дальнейшем будем рассматривать простейшую ситуацию, в которой в начальном состоянии осциллятор или невозбужден, или однократно возбужден. Тогда быстроменяющиеся во времени члены генератора $S^{(1,0,0)}(t)$ такие:

$$S^{(1,0,0)}(t) = \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{\omega \in (-\Omega'_c)} \frac{g(\omega)\sqrt{n} |E_{n-1}^{(i)}\rangle \langle E_n^{(i)}| b_{\omega} e^{i(\omega + \Omega_{n,n-1})t} d\omega}{i\hbar(\omega + \Omega_{n,n-1})} + \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{\omega \in (\Omega'_c)} \frac{g(\omega)\sqrt{n} |E_n^{(i)}\rangle \langle E_{n-1}^{(i)}| b_{\omega} e^{-i(\omega - \Omega_{n,n-1})t} d\omega}{i\hbar(\omega - \Omega_{n,n-1})}.$$

Здесь мы ввели векторы состояния i -го осциллятора, которые, в отличие от обозначений $|0\rangle^{(i)}$, $|1\rangle^{(i)}$ и др., стали записывать с использованием энергии $E_n = \hbar\Omega_c[n + 6\beta(n + n^2)]$ или $E_n^{(i)} = \hbar\Omega_c[n_i + 6\beta(n_i + n_i^2)]$.

При этом $\Omega_{n,k} = \frac{E_{n,k}}{\hbar}$, $E_{n,k} = E_n - E_k$.

В это же время медленно меняющиеся слагаемые $\tilde{H}^{(1,0,0)}(t)$ содержат только проекторы на пару низколежащих уровней $|0\rangle^{(i)} |E_0\rangle^{(i)}$ и $|1\rangle^{(i)} |E_1\rangle^{(i)}$. Поэтому удобно ввести операторы

$$R_3 = \frac{1}{2} \sum_i (|E_1\rangle^{(i)} \langle E_1|^{(i)} - |E_0\rangle^{(i)} \langle E_0|^{(i)}), \\ R_- = \sum_i |E_0\rangle^{(i)} \langle E_1|^{(i)}, \quad R_+ = \sum_i |E_1\rangle^{(i)} \langle E_0|^{(i)}$$

с коммутационными соотношениями алгебры $su(2)$:

$$[R_3, R_{\pm}] = \pm R_{\pm}, \quad [R_+, R_-] = 2R_3.$$

В этих обозначениях имеем

$$\tilde{H}^{(1,0,0)}(t) = \int_{\omega \in (\Omega'_c)} d\omega g(\omega) b_{\omega} + d_{1,0} R_+ e^{i(\omega - \Omega_{1,0})t} d\omega + \text{H. c.}$$

Чтобы подчеркнуть сходство полученного гамильтониана с атомным гамильтонианом, использовано обозначение матричного элемента дипольного момента $d_{n-1,n} = d_{n,n-1} = \sqrt{n}$.

Слагаемое второго порядка $\tilde{H}^{(2,0,0)}(t)$ получается обычным образом в виде

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(2,0,0)}(t) &= H^{\text{Lamb}} + H^{\text{St}}(t) + H^{\text{Ex}}, \\ H^{\text{Lamb}} &= \sum_{kj} \int g(\omega)^2 \frac{|d_{kj}|^2 d\omega}{\hbar^2(\Omega_{kj} - \omega)} |E_k\rangle^{(i)}, \\ H^{\text{Ex}} &= -\int \frac{g(\omega)^2 |d_{10}|^2}{\hbar(\omega + \Omega_{10})} d\omega (R_- R_+ + R_+ R_- - N_p), \\ H^{\text{St}}(t) &= \int d\omega d\omega' g(\omega) g(\omega') b_{\omega}^+ b_{\omega'} e^{-i(\omega' - \omega)t} \times \\ &\quad \times \left\{ \Pi_+(\omega, \omega') \frac{N_p}{2} + \Pi_-(\omega, \omega') R_3 \right\}, \\ \Pi_0(\omega) &= \frac{|d_{01}|^2}{\hbar} \frac{1}{\Omega_{01} - \omega}, \quad \Pi_1(\omega) = \frac{|d_{12}|^2}{\hbar} \left(\frac{1}{\Omega_{01} - \omega} + \frac{1}{\Omega_{12} - \omega} \right) + \frac{|d_{10}|^2}{\hbar} \frac{1}{\Omega'_{10} - \omega}, \\ \Pi_{\pm}(\omega, \omega') &= \frac{1}{2} \{ \Pi_0(\omega) + \Pi_0(\omega') \pm (\Pi_1(\omega) + \Pi_1(\omega')) \}. \end{aligned}$$

Таким образом, эффективный гамильтониан задачи $H^{\text{Eff}}(t)$ получается в виде суммы гамильтониана $V^{\text{Sys}}(t)$, который относит к ансамблю невзаимодействующих осцилляторов, и операторов резонансного перехода $H^{\text{Tr}}(t)$ и штарковского взаимодействия $H^{\text{St}}(t)$:

$$\begin{aligned} H^{\text{Eff}}(t) &= V^{\text{Sys}}(t) + H^{\text{Tr}}(t) + H^{\text{St}}(t), \\ V^{\text{Sys}}(t) &= H^{\text{Lamb}} + H^{\text{Ex}}, \quad H^{\text{Tr}}(t) = \tilde{H}^{(1,0,0)}(t). \end{aligned} \quad (6)$$

Имеем очевидное объяснение этого результата, полученного алгебраической теорией возмущений. Из-за учета ангармонизма спектр квантового осциллятора становится неэквидистантным. Алгебраическая теория возмущений позволяет выделить из открытой системы и ее окружения модель открытой квантовой системы с конечным числом уровней и разбить окружение квантовой системы на совокупность независимых источников квантового шума. Такое представление зависит как от начальных условий, так и от значений параметров ангармонизма и параметра связи осциллятора с квантованным электромагнитным полем окружения. Выше мы предположили, что каждый осциллятор в начальный момент времени имеет не более одного кванта возбуждения, а параметр ангармонизма β достаточно велик (неравенство (1), $\gamma \sim 2\pi g^2(\Omega_{10})\hbar^{-1}$). В этом случае, исходные операторы задачи мы переписали в виде, сходном с видом операторов атомной открытой системы, полученном в [17]. Такое представление гамильтониана ангармонических осцилляторов через генераторы алгебры $su(2)$, проведенное из “первых принципов”, далеко нетривиально и не очевидно. Обычно поступают наоборот, как в преобразовании Холштейна–Примакова [24] или

в представлении генераторов полиномиальной алгебры [25, 26]. Подчеркнем, что этот “обратный переход” как бы “автоматически” выполнила алгебраическая теория возмущений с требованием отсутствия в эффективном гамильтониане быстроменяющихся во времени слагаемых. Аналогично, алгебраическая теория возмущений разбивает широкополосное окружение открытой системы на совокупность независимых шумовых источников. В этом проявился специфический универсализм алгебраической теории возмущений.

Следует подчеркнуть отличие ангармонического осциллятора от N -уровневой модели атома. Оно состоит во вкладах в параметры штарковского взаимодействия $\Pi_k(\omega)$. В случае ангармонического осциллятора вклад дают только резонансные уровни, в то время как в атоме вклад дают все оптически разрешенные переходы с уровня $|E_k^{(i)}\rangle$. Поэтому, в случае ангармонического осциллятора учитываем сдвиг Блоха–де Сиггера [10], в то время как в случае атомов им можно пренебречь.

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ АНСАМБЛЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Полученный эффективный гамильтониан (6) поставленной задачи может быть переписан в марковском приближении в терминах основных квантовых случайных процессов. Эти случайные процессы непосредственно следуют из структуры соответствующих операторов. Например, будем в полученном операторе $H^{\text{Tr}}(t)$ эффективного гамильтониана считать выполненным одно из условий марковского приближения: считаем, что параметр связи $g(\omega)$ в частотной области $\omega \in (\Omega'_c)$ постоянен $g(\omega) \approx g(\Omega'_c) \approx g(\Omega_c)$. Тогда

$$H^{\text{Tr}}(t) = g(\Omega_c) d_{1,0} R_- \int_{\omega \in (\Omega'_c)} b_{\omega} + e^{i(\omega - \Omega_{1,0})t} d\omega + \text{H.c.}$$

В полученном интеграле можно считать пределы интегрирования по всей оси от $-\infty$ до $+\infty$. Естественным образом возникают операторы

$$b(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} b_{\omega} e^{i(\omega - \Omega_c)t} d\omega, \quad B(t) = \int_0^t b(s) ds.$$

Если учесть условие дельта коррелированности термостата с нулевой плотностью фотонов $b_{\omega} b_{\omega'}^+ \geq \delta(\omega - \omega')$, то $B(t)$ представляет собой квантовый уничтожающий процесс с дифференциалом Ито $dB(t) = B(t + dt) - B(t)$.

Аналогично, в операторе $H^{\text{St}}(t)$ упомянутое условие из марковского приближения вводит в рассмотрение оператор $\Lambda(t)$ – считающий (или считавающий) квантовый процесс.

$$\Lambda(t) = \int_0^t ds b^+(s) b(s), \quad d\Lambda(t) = \Lambda(t + dt) - \Lambda(t),$$

поскольку оператор штарковского взаимодействия определяется интегралом

$$H^{St}(t) = g^2(\Omega_c) \left\{ \Pi_+(\Omega_c, \Omega_c) \frac{N_p}{2} + \Pi_-(\Omega_c, \Omega_c) R_3 \right\} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} d\omega d\omega' b_{\omega}^+ b_{\omega'} e^{-i(\omega' - \omega)t}.$$

Согласно работе [18] дифференциалы Ито $dB(t)$, $dB^+(t)$ и $d\Lambda(t)$ подчиняются алгебре Хадсона–Партасарати

$$d\Lambda(t)d\Lambda(t) = d\Lambda(t), \quad dB(t)dB^+(t) = dt, \\ d\Lambda(t)dB^+(t) = dB^+(t), \quad dB(t)d\Lambda(t) = dB(t), \\ d\Lambda(t)dB(t) = d\Lambda(t)dt = dB^+(t)d\Lambda(t) = dB^+(t)dB(t) = \\ = dB^+(t)dt = dB(t)dt = dt dt = 0.$$

При этом средние от дифференциалов Ито введенных случайных процессов – нулевые:

$$\text{Tr}_{\text{Env}}(\rho^{S+\text{Env}}(t)dB(t)) = \text{Tr}_{\text{Env}}(\rho^{S+\text{Env}}(t)dB^+(t)) = \\ = \text{Tr}_{\text{Env}}(\rho^{S+\text{Env}}(t)d\Lambda(t)) = 0.$$

След берется по состоянию термостатного электромагнитного поля с нулевой плотностью фотонов, $\rho^{S+\text{Env}}(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$.

Следует подчеркнуть, что для работы с алгеброй Хадсона–Партасарати необходимо все величины обезразмерить и затем, в полученных кинетических уравнениях опять, при необходимости, вернуться к размерным величинам. Эта процедура обсуждалась в [17].

Применение марковского приближения и введение квантовых стохастических процессов приводит к следующим важным следствиям.

1. Уравнение для вектора состояния или для оператора эволюции в любом представлении становятся математически неопределенными и корректный математический статус получают как квантовые стохастические дифференциальные уравнения [27].

2. Эффективный гамильтониан выражается через квантовые стохастические процессы следующим образом

$$H^{\text{Eff}}(t)dt = V^{\text{Sys}}(t)dt + Y^+ dB(t) + \\ + Y dB^+(t) + Y_{\Lambda} d\Lambda(t), \\ Y_{\Lambda} = \eta_+ \frac{N_p}{2} + \eta_- R_3, \quad (7)$$

$$\eta_{\pm} = \frac{2\pi}{\hbar} |g(\Omega_c)|^2 [\Pi_+(\Omega_c) \pm \Pi_0(\Omega_c)], \\ Y = \chi R, \quad \chi = \frac{\sqrt{2\pi}g(\Omega_c)d_{10}}{\hbar\sqrt{\Omega_c}}.$$

Подчеркнем, что (7) не может быть подставлен в уравнение Шрёдингера. Согласно невинеров-

ской теории квантовых стохастических дифференциальных уравнений [9] выражение (7) подставляется в дифференциал Ито оператора эволюции $U(t)$, получаемого из формального интегрального представления решения уравнения Шрёдингера

$$dU(t) = [\exp(-iH^{\text{Eff}}(t)dt) - 1]U(t). \quad (8)$$

Из разложения экспоненты выражения для $dU(t)$ в ряд с учетом всех членов разложения и алгебры Хадсона–Партасарати следует универсальный вид [9] стохастического дифференциального уравнения для оператора эволюции в случае учета квантового считающего процесса:

$$dU(t) = \left(Y^+ \frac{Y_{\Lambda}^c + iY_{\Lambda}}{(Y_{\Lambda})^2} Y dt + Y^+ \frac{Y_{\Lambda}^c}{Y_{\Lambda}} dB(t) + \right. \\ \left. + \frac{Y_{\Lambda}^c}{Y_{\Lambda}} Y dB^+(t) + Y_{\Lambda}^c d\Lambda(t) \right) U(t). \quad (9)$$

При этом, в отличие от стохастических дифференциальных уравнений [27], в коэффициенты перед дифференциалами Ито $dB^+(t)$ и $dB(t)$ рождающего $B^+(t)$ и уничтожающего $B(t)$ процессов,

как и перед dt , вошли множители типа $\frac{Y_{\Lambda}^c}{Y_{\Lambda}}$, $Y_{\Lambda}^c = e^{-iY_{\Lambda}} - 1$, отражающие роль штарковского взаимодействия как квантового считающего процесса $\Lambda(t)$.

Квантовое стохастическое дифференциальное уравнение (9) служит основой для получения кинетического уравнения для матрицы плотности открытой системы [9, 17, 27]. На основе указанных работ можно сразу написать кинетическое уравнение ансамбля ангармонических осцилляторов в виде

$$\frac{d\rho^S(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^S, V^{\text{Sys}}] + |\chi|^2 \left(R_+ \frac{Y_{\Lambda}^c + iY_{\Lambda}}{Y_{\Lambda}^2} R_- \rho^S(t) + \right. \\ \left. + \rho^S(t) R_+ \frac{Y_{\Lambda}^c - iY_{\Lambda}}{Y_{\Lambda}^2} R_- + \frac{Y_{\Lambda}^c}{Y_{\Lambda}} R_- \rho^S(t) R_+ \frac{Y_{\Lambda}^{e+}}{Y_{\Lambda}} \right), \quad (10)$$

в котором новым является только конкретный вид входящих операторов и значения коэффициентов. В остальном вид кинетического уравнения остался прежним (поскольку он универсальный), который в [9, 17] назвали невинеровским. Кинетическое уравнение можно переписать с использованием релаксационного оператора Γ в форме Линдблада

$$\frac{d\rho^S(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^S, V^{\text{Sys}}] - \Gamma \rho^S(t), \\ \Gamma \rho^S(t) = -\frac{i}{\hbar} [\rho^S(t), H^{L-S}] + \frac{1}{2} L^{S+} L^S \rho^S(t) + \\ + \frac{1}{2} \rho^S(t) L^{S+} L^S - L^S \rho^S(t) L^{S+},$$

с операторами Линдблада

$$L^S = \frac{Y_\Lambda^c}{Y_\Lambda} Y, \quad H^{L-S} = Y^+ \frac{\sin Y_\Lambda - Y_\Lambda}{Y_\Lambda^2} Y,$$

с очевидным равенством

$$L^{S+} L^S = 2Y^+ \frac{1 - \cos Y_\Lambda}{Y_\Lambda^2} Y.$$

Уравнение (10) нетрудно также переписать для представления Шрёдингера.

НЕВИНЕРОВСКАЯ ДИНАМИКА

Кинетическое уравнение (10) является основой для рассмотрения динамики локализованного ансамбля независимых ангармонических осцилляторов, нерезонансно связанных с общей затухающей модой или напрямую взаимодействующих с общим термостатом. Нетрудно ввести дополнительные слагаемые в V^{Sys} для описания резонансных взаимодействий когерентного поля с уровнями $|E_0^{(i)}\rangle$ и $|E_1^{(i)}\rangle$ и развивать далее теорию когерентных переходных процессов [10] в пренебрежении интерференционными каналами взаимодействий. Здесь же отметим яркое следствие последовательного применения алгебраической теории возмущений к ансамблю ангармонических осцилляторов в условиях (1). Это следствие демонстрирует эффект сверхизлучения и его невинеровские особенности в зависимости от числа N_p ангармонических осцилляторов в ансамбле (в ансамбле из достаточно большого числа осцилляторов).

Воспользуемся теорией, обобщающую модель Дике на учет второго порядка алгебраической теории возмущений [17]. В отличие от [17] основными параметрами теории становятся следующие

$$\Pi_0(\omega) = \frac{|d_{01}|^2}{\hbar} \frac{1}{\Omega_{01} - \omega},$$

$$\Pi_1(\omega) = \frac{|d_{12}|^2}{\hbar} \left(\frac{1}{\Omega_{12} + \omega} + \frac{1}{\Omega_{12} - \omega} \right) + \frac{|d_{10}|^2}{\hbar} \frac{1}{\Omega_{10} + \omega}.$$

Если оценивать эти выражения, то видно, что $\Pi_0(\Omega'_c) \sim \frac{1}{2\Omega'_c}$. В то время как $\Pi_1(\omega) \sim \frac{1}{\omega - \Omega_{21}}$, так

что $\Pi_1(\Omega'_c) \sim \frac{1}{\beta} \gg \frac{1}{\Omega_c}$. Поэтому можно считать, что

$$\eta_+ \approx -\eta_- \quad (11)$$

В этом соотношении проявилась роль сдвига Блоха–де Сиггерта и отличие от случая атомных систем.

Для аналитической оценки интенсивности коллективного излучения рассмотрим другой крайний случай, который не подпадает под условия развитой в данной статье теории возмуще-

ний. Пусть ангармонизм очень сильный и такой, что $\Omega_{21} = (\sqrt{2} + \sqrt{2})\Omega_{10}$. Мы не будем обсуждать, возможно ли реально реализовать такие условия. С точки зрения резонансной оптики и в пренебрежении интерференционными каналами, можно также развить алгебраическую теорию возмущений для данных условий и получить, что $\Pi_0(\omega) = \Pi_1(\omega)$. Тогда

$$\eta_- = 0. \quad (12)$$

В этих условиях интенсивность коллективного излучения $\bar{I}(t)$ в случае, когда в начальный момент времени $t = 0$ все ангармонические осцилляторы возбуждены на уровень $|E_1^{(i)}\rangle$, $i = 1, \dots, N_p$, можно грубо оценить так:

$$\bar{I}(t) = -\varepsilon \frac{d}{dt} \text{Tr}(\hbar\Omega_{10} R_3 \rho^S), \quad \bar{I}(t) \approx \bar{\gamma} \frac{1}{4} N_p^2 \text{sech}^2 \times \\ \times \left[\bar{\gamma} \frac{1}{2} N_p (t - t_D) \right], \quad t_D = (\bar{\gamma} N_p)^{-1} \ln\{\bar{\gamma} N_p, \quad (13)$$

$$\bar{\gamma} = 2\chi^2 \varepsilon \hbar \Omega_{10} \frac{1 - \cos(\eta_+ N_p)}{(\eta_+ N_p)^2}. \quad (14)$$

Техника расчета описана работах [15–17]:

Здесь видно отличие от случая коллективного излучения ансамбля гармонических осцилляторов. В случае ангармонизма формируется уединенный солитоноподобный импульс, тогда как коллективное излучение гармонических осцилляторов подобно экспоненциальному распаду с константой релаксации, пропорциональной числу осцилляторов. В случае не очень большого числа ангармонических осцилляторов $1 \ll N_p \ll 2\pi/\eta_+$, характерный множитель в (14)

$$\frac{1 - \cos(\eta_+ N_p)}{(\eta_+ N_p)^2}$$

равен единице. Сам множитель мы называем невинеровским, поскольку он определяется квантовым считающим случайным процессом, который возникает при учете в алгебраической теории возмущений слагаемых второго порядка по параметру взаимодействия с термостатом. Его равенство единице означает, что считающий квантовый процесс мал и себя в скорости коллективной релаксации не проявляет. Сверхизлучение в этой области называем винеровским.

Подчеркнем, что и в рассмотренных в статье условиях (1) и (11), в области $1 \ll N_p \ll 2\pi/\eta_+$, импульс коллективного излучения ансамбля ангармонических осцилляторов также описывается формулой (14) с невинеровским множителем, равным единице.

В области $N_p \sim 1/\eta_+$ в крайнем случае (12) начинает сказываться зависимость перенормированной

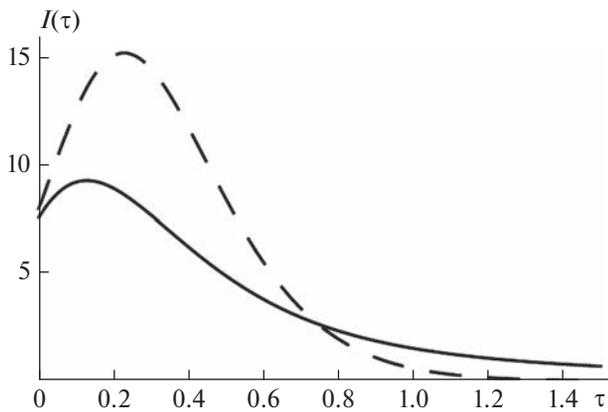


Рис. 1. Безразмерная интенсивность сверхизлучения в винеровском (пунктир) и невинеровском (сплошная линия) случаях. Положено $\eta_+ = -\eta_- = \pi/4$, $N_p = 8$.

(по сравнению со случаем сверхизлучения Дике) константы $\bar{\gamma}$ от числа ангармонических осцилляторов N_p (формулы (13), (14)). Невинеровский фактор здесь проявляется так. Во-первых, зависимость константы $\bar{\gamma}$ от числа ангармонических осцилляторов становится немонотонной; во-вторых, существует “критическое число” возбужденных ангармонических осцилляторов, когда коллективное излучение полностью подавляется. Вблизи критического числа частиц можно говорить просто о подавлении коллективного излучения.

В случае (11) интенсивность коллективного излучения ансамбля ангармонических осцилляторов исследована численно. На рисунке 1 видно, как по сравнению винеровским сверхизлучением (пунктир) невинеровское сверхизлучение (сплошная линия) проседает и сдвигается. Таким образом, как и в крайнем случае (12) имеет место подавление коллективного излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алгебраическая теория возмущений не только выделяет в широкополосном термостате независимые шумовые источники, каждый из которых резонансно взаимодействует с соответствующим квантовым переходом открытой системы, но и в случае ангармонического осциллятора в определенных условиях задачу о взаимодействии ангармонического осциллятора с широкополосным термостатным полем сводит к динамике в шумовом поле квантовой N -уровневой системы. Поэтому коллективный распад ансамбля одинаковых и не взаимодействующих между собой ангармонических осцилляторов существенно отличается от коллективного распада ансамбля гармонических осцилляторов. Распад возбужденного ансамбля гармонических осцилляторов во времени описы-

вается экспонентой $\exp(-\bar{\gamma}t)$. В случае ангармонических осцилляторов формируется импульс ((13) и рис. 1). Принципиальное различие будет и при других начальных условиях.

Помимо отличия есть и сходство в распаде ансамблей одинаковых квантовых осцилляторов. И в отсутствие ангармонизма и при его проявлении при достаточном числе осцилляторов проявляются особенности невинеровской динамики, состоящие в подавлении коллективного излучения. Физической причиной является появление альтернативных каналов переизлучения квантов, определяемых штарковским взаимодействием и квантовым случайным считывающим процессом. Это обстоятельство аналогично другим случаям невинеровской динамики [9].

Следует также отметить, что в силу фундаментальности объекта под названием “квантовый осциллятор” проводятся многочисленные исследования уже сформулированных кинетических уравнений в форме Линдблада. Математики ищут решения разными методами, исследуя спектральные свойства супероператоров, свойства симметрии, изучают квантовые траектории. Физики описывают различные физические эффекты, в том числе перепутывание квантовых состояний, декогеренцию, различные биения излучений, ищут классические аналогии. Мы добавили новую модель в коллекцию уравнений для таких исследований.

Авторы выражают благодарность Калачеву А.А. и Сазонову С.В. за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скалли М.О., Зубайри М.С.* Квантовая оптика. М.: Физматлит, 2003. 512 с.
2. *Шляйх В.П.*, Квантовая оптика в фазовом пространстве. М.: ФМЛ, 2005.
3. *Krantz P., Kjaergaard M., Yan F. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. Art. No. 021318.
4. *Gu X., Kockum A., Miranowicz A. et al.* // Phys. Reports. 2017. V. 718–719. P. 1.
5. *Моисеев С.А., Перминов Н.С.* // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. С. 602; *Moiseev S.A., Perminov N.S.* // JETP Lett. 2020. V. 111. P. 500.
6. *Моисеев С.А., Перминов Н.С., Желтиков А.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 6. С. 353; *Moiseev S.A., Perminov N.S., Zheltikov A.M.* // JETP Lett. 2022. V. 115. No. 6. P. 318.
7. *Башаров А.М., Трубилко А.И.* // ЖЭТФ. 2021. Т. 160. № 6(12). С. 865; *Basharov A.M., Trubilko A.I.* // JETP. 2021. V. 160. No. 6. P. 737.
8. *Башаров А.М., Трубилко А.И.* // ЖЭТФ. 2021. Т. 160. № 4(10). С. 498; *Basharov A.M., Trubilko A.I.* // JETP. 2021. V. 160. No. 4. P. 431.
9. *Башаров А.М.*, // ЖЭТФ 2020. Т. 158. № 5. С. 978; *Basharov A.M.* // JETP. 2020. V. 158. No. 5. P. 853.

10. *Maimistov A.I., Basharov A.M.* Nonlinear optical waves. Dordrecht: Kluwer Academic, 1999. 650 p.
11. *Клышко Д.Н.* Физические основы квантовой электроники. М.: Наука. 1986. 296 с.
12. *Кулин С.Я.* Квантовая оптика: Поля и их детектирование. Минск: Наука і тэхніка. 1990. 176 с.
13. *Hanamura E., Kawabe Y., Yamanaka A.* Quantum nonlinear optics. Springer, 2007. 234 p.
14. *Dicke R.H.* // Phys. Rev. 1954. V. 93. No. 1. P. 99.
15. *Benedict M.G., Ermolaev A.M., Malyshev V.A. et al.* Super-radiance: multiatomic coherent emission. Bristol and Philadelphia: IOP, 1996.
16. *Мандель Л., Вольф Э.* Оптическая когерентность и квантовая оптика. М.: Физматлит, 2000.
17. *Basharov A.M.* // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. Art. No. 013801.
18. *Hudson R.L., Parthasarathy K.R.* // Commun. Math. Phys. 1984. V. 93. P. 301.
19. *Ильинский Ю.А., Маслова Н.С.* // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 171; *И'inskii Yu.A., Maslova N.S.* // Sov. Phys. JETP. 1988. V. 67. No. 1. P. 96.
20. *Вайнштейн Л.А., Клеев А.И.* // ДАН СССР. 1990. Т. 311. С. 862.
21. *Сазонов С.В.* // Учен. зап. Казан. гос. ун-та. Физ.-мат. науки. 2009. Т. 151. С. 150.
22. *Trubilko A.I., Basharov A.M.* // Phys. Scripta. 2020. V. 95. Art. No. 045106.
23. *Cooper I.L.* // Chem. Phys. 1987. V. 112. P. 67.
24. *Holstein T., Primakoff H.* // Phys. Rev. 1940. V. 58. P. 1098.
25. *Vadeiko I.P., Miroshnichenko G.P., Rybin A.V., Timonen J.* // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. Art. No. 053808.
26. *Башаров А.М.* // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 6. С. 1090; *Basharov A.M.* // JETP. 2010. V. 110. No. 6. P. 951.
27. *Gardiner C.W., Zoller P.* Quantum noise. Berlin: Springer-Verlag, 2004. 449 p.

The non-Wiener dynamics of an ensemble of identical anharmonic oscillators

М. К. Aleksashin^a, А. М. Basharov^{b, *}, А. И. Trubilko^c

^a*Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, 141701 Russia*

^b*National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia*

^c*St. Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia, St. Petersburg, 196105 Russia*

*e-mail: basharov@gmail.com

The model of an ensemble of anharmonic oscillators in the field of a common broadband photon-free thermostat is reduced to a model of an ensemble of identical N -level particles in terms of the algebraic perturbation theory. In one region the model describes the Dicke superadiance, and in the other one—oscillating dependence of the collective radiation intensity on the number of the ensemble oscillator. The collective radiation proves to be suppressed with a certain number of oscillators.

Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **П. А. Поляков**

УДК 537.61

МАГНИТНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА СО СВОБОДНЫМ СЛОЕМ СПИН-ТУННЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2023 г. О. П. Поляков^{1,2}, П. А. Поляков¹, Д. В. Васильев^{3,*}, В. В. Амеличев³, С. И. Касаткин²,
Д. В. Костюк³, В. С. Шевцов^{1,3}, Е. П. Орлов³

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт проблем управления имени В.А. Трапезникова Российской академии наук”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
“Научно-производственный комплекс “Технологический центр”, Москва, Россия

*E-mail: D.Vasilyev@tcen.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Найдено точное выражение для магнитостатической энергии взаимодействия синтетического антиферромагнетика со свободным слоем спин-туннельного элемента, ферромагнитные слои которых имеют форму сильно сплюснутых эллипсоидов вращения. Установлено, что точное значение этой энергии взаимодействия может существенно отличаться от обычного значения, которое рассчитывается с помощью выражения для размагничивающего поля. Вычислены параметры, при которых происходит полная компенсация магнитного взаимодействия синтетического антиферромагнетика.

DOI: 10.31857/S036767652370285X, EDN: FHLTCSJ

ВВЕДЕНИЕ

Одним из определяющих компонентов в составе спин-туннельных магниторезистивных наноструктур является синтетический антиферромагнетик (САФ), состоящий из двух однородно намагниченных ферромагнитных (ФМ) слоев, которые разделены немагнитным слоем, причем вектора намагниченности ФМ пленок ориентированы в противоположных направлениях посредством косвенного обменного взаимодействия Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды (РККИ-обменное взаимодействие) [1–7]. Применение САФ в спиновых клапанах [4] и спин-туннельных элементах магнитной памяти [1, 8] позволяет существенно уменьшить влияние магнитостатического поля фиксированного слоя на свободный магнитный слой и тем самым улучшить характеристики данных устройств спинтроники. Так как толщины ФМ слоев много меньше их длины и ширины, то при расчете магнитостатического взаимодействия этих слоев обычно полагается, что магнитное поле вне слоев приближенно равно размагничивающему полю внутри слоев [9, 10]. В этом приближении для одинаковых слоев САФ влияние их магнитного поля на свободный слой счи-

тается равным нулю. Однако магнитное поле даже для слоев САФ эллипсоидальной формы вне этих слоев не является однородным и может иметь значительную величину вблизи границ свободного слоя [11]. Поэтому среднее поле взаимодействия может заметно отличаться от размагничивающего поля. В данной работе проведен точный теоретический расчет влияния неоднородного магнитного поля САФ на свободный слой. В случае однородного распределения вектора намагниченности в слоях вычислено точное значение магнитостатической энергии взаимодействия САФ со свободным слоем, имеющим форму сплюснутого эллипсоида вращения. Найдены геометрические параметры слоев, при которых влияние неоднородного магнитного поля САФ будет наименьшим.

ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ.

Рассмотрим три однородно-намагниченных ФМ слоя спин-туннельного элемента с САФ эллипсоидальной формы схематически изображенных на рис. 1. Индексом 2 отмечены геометриче-

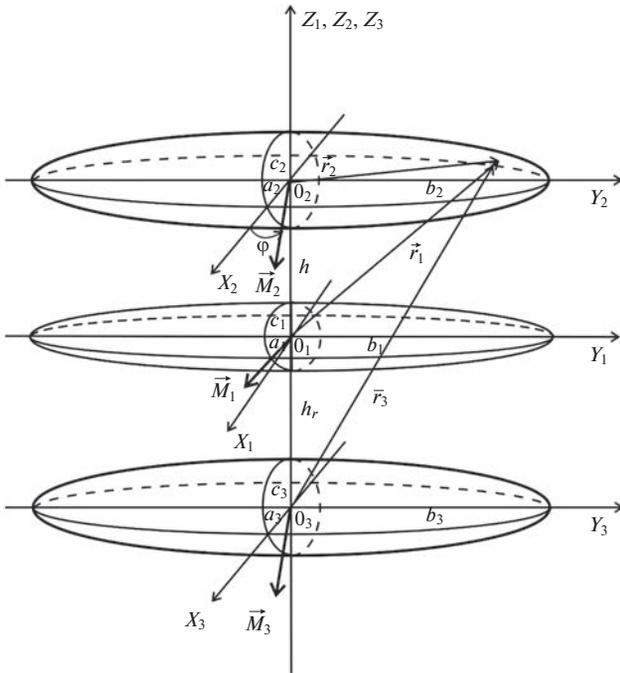


Рис. 1. Схематическое изображение трех ФМ слоев эллипсоидальной формы спин-туннельного элемента с САФ. Индексом 2 отмечены параметры свободного слоя, а индексами 1 и 3 параметры слоев САФ.

ские и физические величины свободного слоя: a_2, b_2, c_2 – полуоси эллипсоида вдоль главных центральных координатных осей X_2, Y_2, Z_2, \vec{M}_2 – вектор намагниченности свободного слоя. Индексы 1 и 3 относятся к величинам слоев САФ, которые связаны сильным РККИ-обменным взаимодействием через слой немагнитного материала толщиной h_r . Обозначения a_1, b_1, c_1 и a_3, b_3, c_3 соответствуют полуосям эллипсоидальных слоев САФ вдоль главных центральных координатных осей X_1, Y_1, Z_1 и X_3, Y_3, Z_3, \vec{M}_1 и \vec{M}_3 – векторы намагниченности слоев САФ, h – расстояние между поверхностями свободного слоя и первым слоем САФ (фиксированным слоем спин-туннельного элемента). Векторы $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$ – радиус-векторы, проведенные из центров эллипсоидов к произвольной точке поверхности свободного слоя.

Для расчета энергии магнитостатического взаимодействия ФМ слоя 1 САФ с ФМ слоем 2 (свободный слой) воспользуемся методом фиктивных поверхностных магнитных зарядов [13], обусловленных вектором намагниченности \vec{M}_1 . Поверхностная плотность этих зарядов σ_1 на поверхности эллипсоидального слоя 1 (рис. 1) определяется проекцией вектора намагниченности \vec{M}_1 на нормаль \vec{n}_1 к поверхности выражением

$$\sigma_1 = M_{1n} = (\vec{M}_1 \vec{n}_1). \quad (1)$$

Скалярный потенциал магнитостатического поля вне эллипсоида 1, порождаемого этими зарядами (вектором намагниченности \vec{M}_1) в точке с радиус-вектором \vec{r}_1 определяется выражением [11, 13, 14]:

$$\varphi_1(x_1, y_1, z_1) = 4\pi \frac{a_1 b_1 c_1}{2} \int_{\xi_1(x_1, y_1, z_1)}^{\infty} \frac{dt}{(a_1^2 + t) R_1(t)} \cdot \vec{M}_1 \vec{r}_1, \quad (2)$$

где

$$R_1(t) = \sqrt{(a_1^2 + t)(b_1^2 + t)(c_1^2 + t)}. \quad (3)$$

Зависимость эллипсоидальной координаты $\xi_1(x_1, y_1, z_1)$ от декартовых координат в случае эллипсоида вращения имеет вид [14]:

$$\xi_1(x_1, y_1, z_1) = \sqrt{\left(\frac{a_1^2 + c_1^2 - \rho_1^2 - z_1^2}{2}\right)^2 - a_1^2 c_1^2 + \rho_1^2 c_1^2 + z_1^2 a_1^2 - \left(\frac{a_1^2 + c_1^2 - \rho_1^2 - z_1^2}{2}\right)}, \quad (4)$$

где

$$\rho_1^2 = x_1^2 + y_1^2. \quad (5)$$

Заряд, находящийся на поверхности dS 2-го эллипсоида (свободного слоя) в точке \vec{r}_1 , согласно формуле (1) равен [14]

$$dq_2 = (\vec{n}_2 \vec{M}_2) dS = \left(\frac{x_2 M_{2x}}{a_2^2} + \frac{y_2 M_{2y}}{b_2^2} + \frac{z_2 M_{2z}}{c_2^2}\right) c_2^2 dx_2 dy_2. \quad (6)$$

Магнитостатическая энергия взаимодействия 1-го эллипсоидального слоя со 2-ым (свободным) слоем выражается через интеграл по поверхности S_2 2-го слоя (см. рис. 1)

$$W_{int1} = \int_{S_2} \varphi_1(x_1, y_1, z_1) dq_2. \quad (7)$$

Из рис. 1 видно, что компоненты вектора \vec{r}_1 связаны с компонентами вектора \vec{r}_2 соотношениями

$$x_1 = x_2, \quad y_1 = y_2, \quad z_1 = z_2 + l_1, \quad (8)$$

где l_1 – расстояние между центрами 1-го и 2-го эллипсоида, то есть

$$l_1 = c_1 + h + c_2. \quad (9)$$

Для вычисления интеграла (7) перейдем к обобщенным сферическим координатам ϑ_2 и α_2 , определяемым формулами

$$x_2 = a_2 \sin \vartheta_2 \cos \alpha_2, \quad y_2 = b_2 \sin \vartheta_2 \sin \alpha_2, \quad z_2 = c_2 \cos \vartheta_2. \quad (10)$$

Пусть вектор намагниченности \vec{M}_1 ориентирован вдоль координатной оси X_2 , тогда

$$\vec{M}_1 = (M_1, 0, 0) \quad (11)$$

Таким образом, для энергии взаимодействия (7) получим

$$W_{\text{int1}} = \int_0^\pi d\vartheta_2 \int_0^{2\pi} d\alpha_2 4\pi \frac{a_1^2 c_1}{2} I_1(\xi_1) a_2^2 c_2 \sin\vartheta_2 \cos\alpha_2 \times \quad (12)$$

$$\times M_1 (\sin\vartheta_2)^2 (\cos\alpha_2 M_{2x} + \sin\alpha_2 M_{2y}),$$

где

$$\xi_1 = \frac{a_2^2 \sin^2 \vartheta_2 + (c_2 \cos\vartheta_2 + l_1)^2 - a_1^2 - c_1^2}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_2^2 \sin^2 \vartheta_2 + (c_2 \cos\vartheta_2 + l_1)^2 - a_1^2 - c_1^2}{2}\right)^2 + a_2^2 \sin^2 \vartheta_2 c_1^2 + (c_2 \cos\vartheta_2 + l_1)^2 a_1^2 - a_1^2 c_1^2}. \quad (14)$$

Учитывая, что согласно (14) ξ_1 не зависит от переменной α_2 и справедливы равенства

$$\int_0^{2\pi} d\alpha_2 \cos^2 \alpha_2 = \pi, \quad \int_0^{2\pi} d\alpha_2 \cos\alpha_2 \sin\alpha_2 = 0. \quad (15)$$

для энергии взаимодействия (12) найдем

$$W_{\text{int1}} = 4\pi^2 a_2^2 c_2 M_1 M_{2x} \int_0^\pi d\vartheta_2 \frac{a_1^2 c_1}{2} I_1(\xi_1) (\sin\vartheta_2)^3. \quad (16)$$

Введем нормированную плотность энергии магнитостатического взаимодействия 1-го эллипсоидального слоя со 2-ым

$$w_{\text{int1}} = \frac{W_{\text{int1}}}{V_2 M_2 M_1} = 3\pi \cos\varphi_2 \int_0^\pi d\vartheta_2 \frac{a_1^2 c_1}{2} I_1(\xi_1) (\sin\vartheta_2)^3. \quad (17)$$

Здесь V_2 – объем 2-го слоя, M_2 – модуль вектора намагниченности \vec{M}_2 , φ_2 – угол между осью X_2 и направлением вектора M_2 , для которых справедливы соотношения

$$V_2 = \frac{4\pi}{3} a_2^2 c_2, \quad (18)$$

$$M_{2x} = M_2 \cos\varphi_2. \quad (19)$$

Выражение для энергии взаимодействия W_{int3} 3-го эллипсоидального слоя со 2-ым слоем можно вывести, проводя аналогичные преобразова-

$$I_1(\xi_1) = \int_{\xi_1}^\infty \frac{dt}{(a_1^2 + t)^2 (c_1^2 + t)^{1/2}} = -\frac{\sqrt{c_1^2 + \xi_1}}{(a_1^2 - c_1^2)(a_1^2 + \xi_1)} + \text{arctg} \sqrt{\frac{a_1^2 - c_1^2}{c_1^2 + \xi_1}} + \frac{\text{arctg} \sqrt{\frac{a_1^2 - c_1^2}{c_1^2 + \xi_1}}}{(a_1^2 - c_1^2)^{3/2}}. \quad (13)$$

В выражениях (12) и (13) эллипсоидальная координата ξ_1 является функцией обобщенных сферических координат ϑ_2 и α_2 , которая получается при подстановке (10) и (8) в (4)

ния, но окончательный результат можно получить из формул (16) и (17) заменой переменных с индексом 1 на переменные с индексом 3. Кроме этого необходимо учесть, что в силу антиферромагнитного косвенного обменного взаимодействия в САФ вектор намагниченности \vec{M}_3 будет направлен против оси X_3 и, следовательно, знак в выражениях (16) и (17) будет отрицательным. Соответственно расстояние l_3 между центрами эллипсоидальных слоев 3 и 2 в соответствии с рис. 1 будет равно

$$l_3 = 2c_1 + h + c_2 + h_r + c_3. \quad (20)$$

В итоге энергия взаимодействия 3-го эллипсоидального слоя со 2-ым слоем согласно (16) выражается как

$$W_{\text{int3}} = -4\pi^2 a_2^2 c_2 M_3 M_{2x} \int_0^\pi d\vartheta_2 \frac{a_3^2 c_3}{2} I_3(\xi_3) (\sin\vartheta_2)^3, \quad (21)$$

где в соответствии с (13) и (14)

$$I_3(\xi_3) = \int_{\xi_3}^\infty \frac{dt}{(a_3^2 + t)^2 (c_3^2 + t)^{1/2}} = -\frac{\sqrt{c_3^2 + \xi_3}}{(a_3^2 - c_3^2)(a_3^2 + \xi_3)} + \text{arctg} \sqrt{\frac{a_3^2 - c_3^2}{c_3^2 + \xi_3}} + \frac{\text{arctg} \sqrt{\frac{a_3^2 - c_3^2}{c_3^2 + \xi_3}}}{(a_3^2 - c_3^2)^{3/2}}, \quad (22)$$

$$\xi_3 = \frac{a_2^2 \sin^2 \vartheta_2 + (c_3 \cos\vartheta_2 + l_3)^2 - a_3^2 - c_3^2}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_2^2 \sin^2 \vartheta_2 + (c_3 \cos\vartheta_2 + l_3)^2 - a_3^2 - c_3^2}{2}\right)^2 + a_2^2 \sin^2 \vartheta_2 c_3^2 + (c_3 \cos\vartheta_2 + l_3)^2 a_3^2 - a_3^2 c_3^2}. \quad (23)$$

Таблица 1. Численные значения для энергии взаимодействия САФ со свободным слоем спин-туннельного элемента

a_1 , МКМ	c_3 , НМ	$w_{\text{int}1} + w_{\text{int}3}$	$w_{\text{am}1} + w_{\text{am}3}$	$(p_{m3} - p_{m1})/p_{m1}$
0.1	2.50	0.02 613	0	0
0.1	2.90	0.00 273	-0.03 688	0.16
0.1	2.94	0.00 041	-0.04 055	0.176
0.1	2.95	-0.00 016	-0.04 147	0.18
0.1	3.00	-0.00 304	-0.046 053	0.2
1	2.50	0.00 057	0	0
1	2.55	0.00 012	-0.00 049	0.02
1	2.57	-0.000 061	-0.00 068	0.028
1	2.60	-0.00 033	-0.00 098	0.04
1	3.00	-0.00 396	-0.00 490	0.2
10	2.50	$8.93 \cdot 10^{-6}$	0	0
10	2.51	$-8.26 \cdot 10^{-7}$	$-9.86 \cdot 10^{-6}$	0.004
10	2.55	-0.000 039	-0.000 049	0.02
10	3.00	-0.000 478	-0.000 493	0.2

Для нормированной плотности энергии магнитостатического взаимодействия 3-го эллипсоидального слоя со 2-ым из (17) найдем

$$w_{\text{int}3} = \frac{W_{\text{int}3}}{V_2 M_2 M_1} = -3\pi \cos\varphi_2 \int_0^\pi d\vartheta_2 \frac{a_3^2 c_3}{2} I_3(\xi_3) (\sin\vartheta_2)^3 \frac{M_3}{M_1}. \quad (24)$$

Пусть эллипсоидальный слой 1 однородно намагничен вдоль оси X_1 . Тогда размагничивающее поле внутри эллипсоида будет равно [13, 14]

$$H_1 = -4\pi n_1^{(x)} M_1, \quad (25)$$

где $n_1^{(x)}$ – размагничивающий коэффициент вдоль оси X_1 , определяемый соотношением [14]

$$n_1^{(x)} = \frac{a_1 b_1 c_1}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(a_1^2 + t) R_1(t)}. \quad (26)$$

Так как в нашем случае $c_1 \ll a_1$, то можно полагать, что на свободный слой действует приближенно поле, соответствующее (25). Следовательно, магнитостатическая энергия взаимодействия 1-го слоя со вторым будет приближенно равна

$$W_{\text{am}1} = -(\vec{M}_2 \vec{H}_1) = 4\pi n_1^{(x)} M_1 M_2 V_2. \quad (27)$$

Нормируя эту энергию аналогично (17) и (24), для ее относительного значения получим

$$w_{\text{am}1} = \frac{W_{\text{am}1}}{V_2 M_2 M_1} = 4\pi n_1^{(x)}. \quad (28)$$

Аналогично в этом же приближении для относительной энергии взаимодействия эллипсоидального слоя 3 со свободным слоем найдем

$$w_{\text{am}3} = \frac{W_{\text{am}3}}{V_2 M_2 M_1} = -4\pi n_1^{(x)} \frac{M_3}{M_1}. \quad (29)$$

Знак “минус” обусловлен ориентацией вектора \vec{M}_3 против оси X_3 из-за антиферромагнитного косвенного обменного взаимодействия между слоями.

Отметим, что при вычислении магнитостатической энергии связи между слоями в спин-туннельных элементах в большинстве работ используют именно это приближение [9, 10].

Введем еще одну важную характеристику САФ – его относительный суммарный магнитный момент:

$$p_{\text{rel}} = \frac{p_{m3} - p_{m1}}{p_{m1}}, \quad (30)$$

где

$$p_{m1} = M_1 V_1, \quad p_{m3} = M_3 V_3. \quad (31)$$

Если величины векторов намагниченности одинаковы $M_1 = M_3$, то используя формулу для объема эллипсоида вращения

$$V_1 = \frac{4\pi}{3} a_1^2 c_1, \quad V_3 = \frac{4\pi}{3} a_3^2 c_3, \quad (32)$$

при $a_1 = a_3$ для величины (30) будем иметь

$$p_{\text{rel}} = \frac{p_{m3} - p_{m1}}{p_{m1}} = \frac{c_3 - c_1}{c_1}. \quad (33)$$

Результаты расчета магнитостатической энергии взаимодействия ФМ слоев САФ со свободным слоем спин-туннельного элемента с параметрами $M_1 = M_2$, $a_1 = a_2 = a_3$, $c_1 = c_2 = 2.5$ нм, $h = 3$ нм, $h_r = 0.85$ нм в зависимости от a_1 и c_3 , выполненные по найденным точным выражениям (17) и (24) и приближенным (28) и (29), представлены в табл. 1. В последней колонке этой таблицы представлены значения относительного суммарного магнитного момента САФ (33).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных в табл. 1 результатов следует, что магнитостатическое взаимодействие САФ со свободным слоем спин-туннельного элемента, вычисленное на основании найденных точных выражений (17) и (24), значительно отличается от обычно используемого приближенного значения (28) и (29) уже при отношении полуосей $c_3/a_1 = 0.025$, т.е. отличающихся в 40 раз. При одинаковых толщинах эллипсоидальных слоев $c_3 = c_1 = c_2 = 2.5$ нм относительная энергия взаимодействия САФ имеет существенную величину $w_{\text{int}1} + w_{\text{int}3} = 0.02613$ в отличие от нулевого значения, получаемого из приближенной формулы. Суммарный магнитный момент слоев САФ в этом случае скомпенсиро-

ван и равен нулю. Увеличивая толщину эллипсоидального слоя 3, а именно полуось c_3 , можно добиться полной компенсации энергии взаимодействия САФ вблизи значения $c_3 = 2.94$. Однако при этом суммарный магнитный момент САФ не будет скомпенсирован, относительное значение которого составит $p_{rel} = 0.176$. При увеличении размеров слоев спин-туннельного элемента при неизменных толщинах компенсация взаимодействия САФ достигается при меньших изменениях толщины 3-го слоя. Так для $a_1 = 1$ мкм компенсация взаимодействия САФ со свободным слоем достигается при $c_3 = 2.55$ нм, а для $a_1 = 10$ мкм – при $c_3 = 2.51$ нм. В этих случаях и нескомпенсированность суммарного относительного магнитного момента САФ будет существенно меньше, при $a_1 = 1$ мкм, $c_3 = 2.55$ нм и $a_1 = 10$ мкм, $c_3 = 2.51$ нм соответственно $p_{rel} = 0.02$ и $p_{rel} = 0.04$. При этих параметрах полученные по приближенной формуле величины энергии взаимодействия $w_{ам1} + w_{ам3}$ будут близки к точным значениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчета точного значения энергии взаимодействия САФ со свободным слоем показали, что при малых размерах спин-туннельного элемента данный параметр может оказывать значительное влияние на свободный слой, в результате чего это приведет к смещению петли перемагничивания свободного слоя относительно нулевого значения магнитного поля и неработоспособности устройства на основе рассматриваемого спин-туннельного элемента. Вычислены толщины ФМ и немагнитных слоев, которые обеспечат полную компенсацию магнитного взаимодействия САФ и свободного слоя, и могут быть учтены при формировании спин-туннельной магниторезистивной наноструктуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки

Российской Федерации в рамках выполнения НИР “Теоретические и экспериментальные исследования спин-туннельных магниторезистивных наноструктур с синтетическим антиферромагнетиком для создания высокочувствительных преобразователей магнитного поля и элементов ячеек энергонезависимой магниторезистивной памяти” (шифр FNRМ-2022-0010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu M., Du W., Su H. et al. // NPG Asia Mater. 2021. V. 13. P. 7.
2. Zavornitsyn R.S., Naumova L.I., Milyaev M.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1389. Art. No. 012157.
3. Silva A.V., Leitao D.C., Valadeiro J. et al. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2015. V. 72. Art. No. 10601.
4. Chan P.H., Li X., Pong P.W.T. // Vacuum. 2017. V. 140. P. 111.
5. Liu M., Du W., Su H. et al. // Nanotechnology. 2021. V. 32. Art. No. 505504.
6. Fowley C., Chun B.S., Wu H.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. Art. No. 222506.
7. Амеличев В.В., Васильев Д.В., Костюк Д.В. и др. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 6. С. 461; Amelichev V.V., Vasiliev D.V., Kostyuk D.V. et al. // Russ. Microelectron. 2021. V. 50. No. 6. P. 420.
8. Ikegawa S., Mancoff S.F., Janesky J., Aggarwal S. // IEEE Trans. Electron Devices. 2020. V. 67. No. 4. P. 1407.
9. Wang S., Fujiwara H., Sunb M. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 295. P. 246.
10. Worledge D.C. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 2847.
11. Polyakov O., Amelichev V., Zhukov D. et al. // Sensors. 2021. V. 21. Art. No. 2118.
12. Поляков О.П., Касаткин С.И., Амеличев В.В., Поляков П.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 11. С. 1554; Polyakov O.P., Polyakov P.A., Kasatkin S.I., Amelichev V.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Ser. Phys. 2021. V. 85. No. 11. P. 1217.
13. Стрэттон Дж. Теория электромагнетизма. М.—Л.: ГИТТЛ, 1948. 539 с.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. Теоретическая физика. Т. 8. М.: Наука, 1982. 620 с.

Magnetic energy of interaction between a synthetic antiferromagnet and a free layer of a spin-tunnel element

O. P. Polyakov^{a, b}, P. A. Polyakov^a, D. V. Vasilyev^{c, *}, V. V. Amelichev^c, S. I. Kasatkin^b, D. V. Kostyuk^c, V. S. Shevtsov^{a, c}, E. P. Orlov^c

^aFaculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^bTrapeznikov Institute of Control Sciences of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia

^cScientific-Manufacturing Complex “Technological Centre”, Moscow, 124498 Russia

*e-mail: D.Vasilyev@tcen.ru

An exact expression is found for the magnetostatic energy of interaction of a synthetic antiferromagnet with a free layer of a spin-tunnel element, the ferromagnetic layers of which have the shape of strongly oblate ellipsoids of revolution. It has been established that the exact value of this interaction energy can differ significantly from the usual value, which is calculated using the expression for the demagnetizing field. The parameters are calculated for which the complete compensation of the magnetic interaction of a synthetic antiferromagnet occurs.

УДК 537.61

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОНДЕРОМОТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАМАГНИЧЕННЫХ ДО НАСЫЩЕНИЯ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК С ПРОФИЛЕМ

© 2023 г. М. А. Пятаков¹, *, М. Л. Акимов¹, П. А. Поляков¹

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

*E-mail: f3326103344444@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Рассмотрена задача о расчете силы магнитного пондеромоторного взаимодействия между двумя микромагнитными пленками, имеющими рифленую полуцилиндрическую поверхность, представленную как решетка половин магнитов в виде длинных цилиндрических стержней. Установлено, что сила взаимодействия решетки существенно определяется расстоянием между полуцилиндрами и в зависимости от этого параметра может проявляться как в виде силы притяжения, так и в виде силы отталкивания.

DOI: 10.31857/S0367676523702861, EDN: F1PHYY

Исследования микромагнитных систем стимулируются важными современными прикладными задачами микроэлектроники и электротехники, такими как разработка надежных, компактных и емких носителей магнитной информации, создание миниатюрных датчиков магнитного поля, эффективных элементов радиофизических устройств [1–3]. Микромагнитные системы могут иметь различные размеры и конфигурации, обладать разнообразными физическими свойствами и техническими характеристиками, то есть иметь ряд уникальных особенностей, и предполагается, что их конфигурация намагниченности, наноразмеры и магнитная стабильность позволят создать новые носители информации – устройства памяти следующего поколения [4, 5].

Актуальны задачи, в которых производятся расчеты пондеромоторных сил взаимодействия, энергий и других характеристик в системах с магнитами и магнитными материалами, в том числе с постоянными магнитами [6–10]. В статьях [11, 12] осуществлен расчет пондеромоторных сил и полей путем использования метода отображений. В работе [13] обосновывается применение данного метода к нелинейным системам типа ферромагнетиков и сегнетоэлектриков.

В качестве микромагнитной системы можно рассмотреть микромагнитную пленку, одна из поверхностей которой представляет собой рифленую полуцилиндрическую поверхность. В данной работе рассматривается решение задачи о

расчете силы магнитного пондеромоторного взаимодействия между двумя микромагнитными пленками с такой поверхностью. Эту поверхность можно смоделировать как решетку, состоящую из половин симметрично расположенных относительно вертикальной оси магнитов в виде длинных цилиндрических стержней, однородно намагниченных перпендикулярно их осям. Установлено, что характер силы взаимодействия решеток определяется расположением элементов друг относительно друга, а также проявляется как в виде силы притяжения, так и в виде силы отталкивания.

Возьмем две бесконечно широкие микромагнитные пленки с рифленой полуцилиндрической поверхностью и представим их в виде решеток, состоящих из достаточно большого числа $2N + 1$ (N по каждую сторону от вертикальной оси) одинаковых половинок однородно намагниченных длинных цилиндров, то есть

$$L_0 \gg R, \quad L \gg R, \quad (1)$$

где L_0 – это ширина каждой из решеток, R – радиусы цилиндров, L – это высота (вдоль оси) каждого из них (см. рис. 1). В этом случае мы будем пренебрегать краевыми эффектами на левой и правой границах решеток и на торцах магнитов. Цилиндры намагничены по оси OZ , как показано на рис. 1, на котором отражены перпендикулярные осям магнитов сечения, нумерация элемен-

тов, а также физические и геометрические параметры: \vec{M} – вектор намагниченности, \vec{p} – дипольный момент на единицу длины, d – расстояние между осями цилиндрических магнитов, R – радиус сечения. Для половинок плюсами и минусами обозначены фиктивные поверхностные магнитные заряды, поверхностную плотность которых можно выразить через нормальную составляющую вектора намагниченности [14] как

$$\sigma = (\vec{M} \cdot \vec{n}) = M \cos\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right) = M \sin\varphi, \quad (2)$$

где \vec{n} и φ – соответственно единичная нормаль к поверхности центрального (порядковый номер этого магнита равен нулю) цилиндра ($|\vec{n}| = 1$) и угол, которые также показаны на рис. 1.

Для простоты осуществления расчетов можно полагать, что все цилиндры, кроме центрального, являются сплошными (без воздушных разрезов) в силу того, что такой вычислительный прием, как разрез, или “виртуальный” воздушный зазор, используется часто при выполнении вычислений методом фиктивных магнитных зарядов и не оказывает влияния на результат вычислительной операции [15, 16]. Таким образом, была поставлена и решена следующая задача: вычислить силу магнитного воздействия поля всех боковых цилиндров (порядковые номера у них отличны от нуля) на центральный, которая является суперпозицией силы воздействия на внешние заряды (закругленную поверхность), внутренние заряды (плоскую поверхность) верхней половинки центрального магнита со стороны всех боковых, а также силы воздействия на верхний полуцилиндр центрального элемента со стороны нижнего полуцилиндра.

Сделаем расчет взаимодействия намагниченных половинок цилиндров и запишем выражение для проекции на ось OZ пондеромоторной силы на единицу длины вдоль оси OX (оси цилиндров) f_z^{own} , которая действует на верхнюю половинку (верхний полуцилиндр) центрального магнита со стороны его нижней части (нижнего полуцилиндра). Назовем эту силу собственной силой взаимодействия и запишем выражение для ее проекции на ось аппликата:

$$f_z^{\text{own}} = -\frac{2}{3}\pi M^2 R. \quad (3)$$

Для достижения цели, то есть для отыскания выражений для проекций на ось OZ пондеромоторных сил на единицу длины вдоль осей цилиндров $f_z^1(n)$ и $f_z^2(n)$, которые соответственно действуют на внешние положительные заряды закругленной поверхности и внутренние отрицательные заряды плоской поверхности верхней половинки центрального магнита со стороны бокового ци-

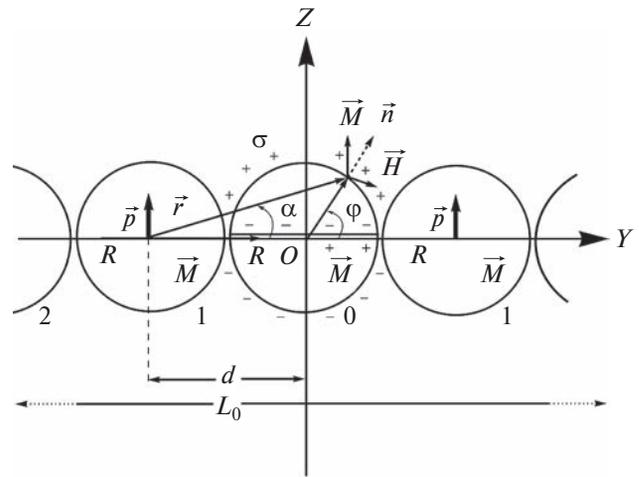


Рис. 1. Взаимодействующие профилированные магнитные решетки.

линдра под номером n , поля снаружи цилиндров считали эквивалентными полям двумерных диполей, помещенных в центр каждого из магнитов, с напряженностями (в гауссовой системе единиц)

$$\vec{H} = 2\left(\frac{2(\vec{p} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r}}{r^4} - \frac{\vec{p}}{r^2}\right), \quad (4)$$

где \vec{r} – вектор, показанный на рис. 1.

Приняли во внимание геометрические соотношения

$$r^2 = (nd)^2 + R^2 - 2ndR\cos(\pi - \varphi) = (nd)^2 + R^2 + 2ndR\cos\varphi, \quad (5)$$

$$R^2 = r^2 + (nd)^2 - 2rnd\cos\alpha, \quad (6)$$

$$(\vec{p} \cdot \vec{r}) = pr\cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) = pr\sin\alpha, \quad (7)$$

где α и \vec{p} – соответственно угол и вектор дипольного момента на единицу длины, показанные на рис. 1, а также спроецировали вектор напряженности поля (4) на соответствующую ось как

$$H_z = \frac{(\vec{H} \cdot \vec{M})}{M} = \frac{(\vec{H} \cdot \vec{p})}{p}, \quad (8)$$

где учтено направление вектора намагниченности и дипольного момента на единицу длины.

Путем соответствующего интегрирования по плоской и закругленной поверхностям верхней половинки центрального магнита, с учетом соотношений (2) и (4)–(8), а также с учетом связи

$$p = MS = M\pi R^2 \quad (9)$$

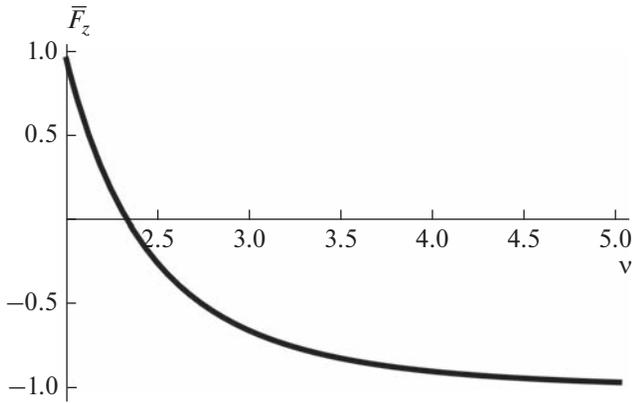


Рис. 2. Зависимость проекции плотности ponderомоторной силы взаимодействия решеток полуцилиндров.

получили следующие итоговые размерные выражения для $f_z^1(n)$ и $f_z^2(n)$:

$$\begin{aligned} f_z^1(n) &= -2\pi M^2 R \frac{R^2}{(nd)^2} \left(2 - \frac{R}{nd} \ln \frac{nd + R}{nd - R} \right), \\ f_z^2(n) &= 4\pi M^2 R \frac{R^2}{(nd)^2 - R^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Представим выражения (3) и (10) в безразмерном виде путем введения параметра $v = \frac{d}{R}$ и нормирования на проекцию собственной силы (3), взятой по модулю, то есть на выражение

$$\left| f_z^{\text{own}} \right| = \left| -\frac{2}{3} \pi M^2 R \right| = \frac{2}{3} \pi M^2 R. \quad (11)$$

Получили следующие безразмерные выражения для проекций сил \bar{f}_z^{own} , $\bar{f}_z^1(n)$ и $\bar{f}_z^2(n)$:

$$\begin{aligned} \bar{f}_z^{\text{own}} &= -1, \\ \bar{f}_z^1(n) &= -\frac{3}{(nv)^2} \left(2 - \frac{1}{nv} \ln \frac{nv + 1}{nv - 1} \right), \\ \bar{f}_z^2(n) &= \frac{6}{(nv)^2 - 1}. \end{aligned} \quad (12)$$

Учитывая те факты, что магниты расположены симметрично относительно вертикальной оси (проекция суммарных сил на эту ось со стороны левых и правых боковых цилиндров равны), суммируя по n от 1 до N с учетом (12), мы получаем выражение для полной проекции на вертикальную ось OZ силы, приходящейся на единицу длины вдоль оси цилиндра (то есть вдоль оси OX) и действующей со стороны всех половинок цилиндров (в обеих решетках) на верхнюю половинку центрального магнита, за исключением, конеч-

но, самой этой половинки. Оно выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{F}_z &= \bar{f}_z^{\text{own}} + 2 \sum_{n=1}^N (\bar{f}_z^1(n) + \bar{f}_z^2(n)) = \\ &= -1 + 2 \sum_{n=1}^N \left(-\frac{3}{(nv)^2} \left(2 - \frac{1}{nv} \ln \frac{nv + 1}{nv - 1} \right) + \frac{6}{(nv)^2 - 1} \right) = (13) \\ &= -1 + 12 \sum_{n=1}^N \left(-\frac{1}{(nv)^2} \left(1 - \frac{1}{2nv} \ln \frac{nv + 1}{nv - 1} \right) + \frac{1}{(nv)^2 - 1} \right). \end{aligned}$$

Если число магнитов в решетке велико, то есть $N \gg 1$, то можно пренебречь влиянием магнитов вблизи границ решетки. Тогда для всех остальных ее магнитов сила взаимодействия будет определяться формулой (13). Соответственно, сила взаимодействия всей решетки с другой при $N \rightarrow \infty$ в $2N + 1$ раз больше силы (13). Тогда сила взаимодействия пленок, нормированная на силу взаимодействия $2N + 1$ изолированных цилиндрических магнитов (11), то есть на

$$(2N + 1) \frac{2}{3} \pi M^2 R, \quad (14)$$

определяется той же формулой (13).

По полученному соотношению (13) построена зависимость безразмерной силы от безразмерного расстояния между цилиндрами при $N = 10\,000$, изображенная на рис. 2.

Анализируя полученный результат, можно заключить следующее. Во-первых, из полученного графика видно, что при достаточно больших расстояниях между элементами плотность силы, точнее, ее величина стремится к -1 . Это означает, что можно рассматривать взаимодействие только половинок цилиндрических магнитов, не учитывая влияния всех остальных элементов в профилированной решетке. Во-вторых, в этом случае знак проекции положительный, то есть решетки притягиваются друг к другу. В-третьих, если симметрично сближать магниты друг к другу, то сила притяжения решеток начинает уменьшаться и при некотором значении расстояния между магнитами становится равной нулю. При дальнейшем сближении магнитов сила взаимодействия решеток становится силой отталкивания. Характер взаимодействия пленок, таким образом, радикально меняется. В-четвертых, расстояние, при котором происходит изменение притяжения на отталкивание, определяется значением

$$v = 2.33. \quad (15)$$

Наконец, при дальнейшем сближении сила отталкивания монотонно увеличивается и достигает своего максимума при минимально возможном расстоянии между элементами решетки $v = 2$, равного

$$\bar{F}_z = -0.95. \quad (16)$$

Работа поддержана Фондом развития теоретической физики и математики “БАЗИС”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nozaki T., Yamamoto T., Miwa S. et al.* // *Micromachines*. 2019. V. 10. No. 5. Art. No. 327.
2. *Беляев Б.А., Бабицкий А.Н., Боев Н.М., Галеев Р.Г.* // *Изв. вузов. Физика*. 2016. Т. 58. № 8/2. С. 75.
3. *An Z., Han X., Mauger M. et al.* // *IEEE TPEL*. 2022. V. 37. No. 10. P. 12391.
4. *Brearton R., Burn D.M., Haghghirad A.A. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2022. V. 106. Art. No. 214404.
5. *Фролов Г.И.* // *ЖТФ*. 2001. Т. 71. № 12. С. 50; *Frolov G.I.* // *Tech. Phys*. 2001. V. 46. No. 12. P. 1537.
6. *Edwards B.F., Johnson B.A., Edwards J.M.* // *Chaos*. 2020. V. 30. No. 1. Art. No. 013146.
7. *Edwards B.F., Johnson B.A., Edwards J.M.* // *Chaos*. 2020. V. 30. No. 1. Art. No. 013131.
8. *Edwards B.F., Edwards J.M.* // *Eur. J. Phys.* 2017. V. 38. No. 1. Art. No. 015205.
9. *Robertson W., Cazzolato B., Zander A.* // *IEEE Trans. Magn.* 2011. V. 47. No. 8. P. 2045.
10. *Vokoun D., Beleggia M., Heller L., Sittner P.* // *J. Magn. Mater.* 2009. V. 321. No. 22. P. 3758.
11. *Пятаков М.А., Поляков П.А., Русакова Н.Е.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 5. С. 719; *Piatakov M.A., Polyakov P.A., Rusakova N.E.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 5. P. 593.
12. *Пятаков М.А., Акимов М.Л., Поляков П.А.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 11. С. 1568; *Piatakov M.A., Akimov M.L., Polyakov P.A.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 11. P. 1230.
13. *Акимов М.Л., Пятаков М.А., Поляков О.П., Поляков П.А.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 9. С. 1251; *Akimov M.L., Piatakov M.A., Polyakov O.P., Polyakov P.A.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 9. P. 1037.
14. *Алиев И.Н., Копылов И.С.* // *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Естественные науки”*. 2015. № 6. С. 25.
15. *Choi H.S., Park I.H., Lee S.H.* // *IEEE Trans. Magn.* 2006. V. 42. No. 4. P. 663.
16. *Seo J.H., Choi H.S.* // *IEEE Trans. Magn.* 2014. V. 50. No. 2. Art. No. 7012904.

Features of magnetic ponderomotive interaction of magnetized to saturation profiled magnetic films

M. A. Piatakov^{a, *}, M. L. Akimov^a, P. A. Polyakov^a

^a*Chair of General Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: f3326103344444@yandex.ru*

We calculated the force of magnetic ponderomotive interaction between two micromagnetic films having a corrugated semi-cylindrical surface represented as a lattice of half magnets in the form of long cylindrical rods. It is found that the lattice interaction force is substantially determined by the distance between the half-cylinders and, depending on this parameter, can manifest itself as an attraction or repulsion force.

УДК 537.62

ЭВОЛЮЦИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В НАНОПОЛОСКЕ FeNiCo ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2023 г. В. С. Шевцов¹, *, Т. П. Каминская¹, О. П. Поляков¹, П. А. Поляков¹

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

*E-mail: vs.shevtcov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

На основе анализа экспериментально обнаруженной доменной структуры и ее эволюции во внешнем магнитном поле в тонких пленках состава FeNiCo с одноосной анизотропией предложена теоретическая модель распределения намагниченности. Получена аналитическая зависимость размера доменов от величины магнитного поля. Рассчитано изменение магнитосопротивления в результате эволюции магнитной доменной структуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702873, EDN: FIUGPR

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие магнитные пленки используются в качестве чувствительных элементов в различных устройствах спинтроники [1], в том числе в датчиках магнитного поля. К ним можно отнести мультислои, состоящие из чередующихся ферромагнитных и немагнитных проводящих слоев (гигантское магнитосопротивление [2, 3]), из двух слоев ферромагнетика, разделенных тонким слоем диэлектрика (туннельное магнитосопротивление [4, 5]), и т.д. Однако многослойные структуры сложны в производстве, в связи с чем датчики, основанные на анизотропном магниторезистивном АМР эффекте, наиболее широко используются в современном мире [6].

АМР эффект основан на анизотропном рассеянии проводящих электронов с нескомпенсированными спинами [7] и зависит от взаимной ориентации векторов плотности электрического тока \vec{j} и намагниченности \vec{M} в пленке [8]. В таких пленках в зависимости от размеров и магнитных параметров могут возникать магнитные домены сложной формы [9], разделенные доменными границами различного типа [10, 11]. Появление доменов может существенно усложнить предсказание изменения распределения намагниченности в пленке под действием внешнего магнитного поля. В работе решена задача по созданию модели изменения доменной структуры образца во внешнем магнитном поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В серии экспериментов проводилось исследование доменной структуры образца с одноосной анизотропией в форме тонкой прямоугольной пленки состава FeNiCo₂₀. Ось легкой намагниченности (ОЛН) направлена вдоль короткой стороны в плоскости полоски, т.е. вдоль вертикальной оси y на рис. 1.

Основные параметры образца в единицах системы измерения СГС: намагниченность насыщения материала образца $M_s = 1050$ Гс, константа одноосной анизотропии $K = 7875$ эрг · см⁻³, константа обменного взаимодействия $A = 1.7 \cdot 10^{-6}$ эрг · см⁻¹. При исследовании прямоугольных образцов состава FeNiCo₂₀ различной толщины и ширины с помощью магнитно-слового микроскопа во всех случаях были получены схожие периодические до-

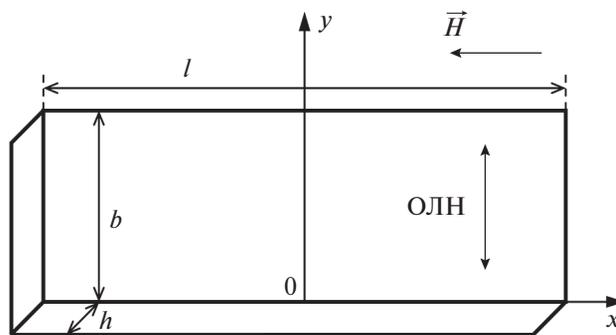


Рис. 1. Геометрические параметры магниторезистивной пленки FeNiCo₂₀.

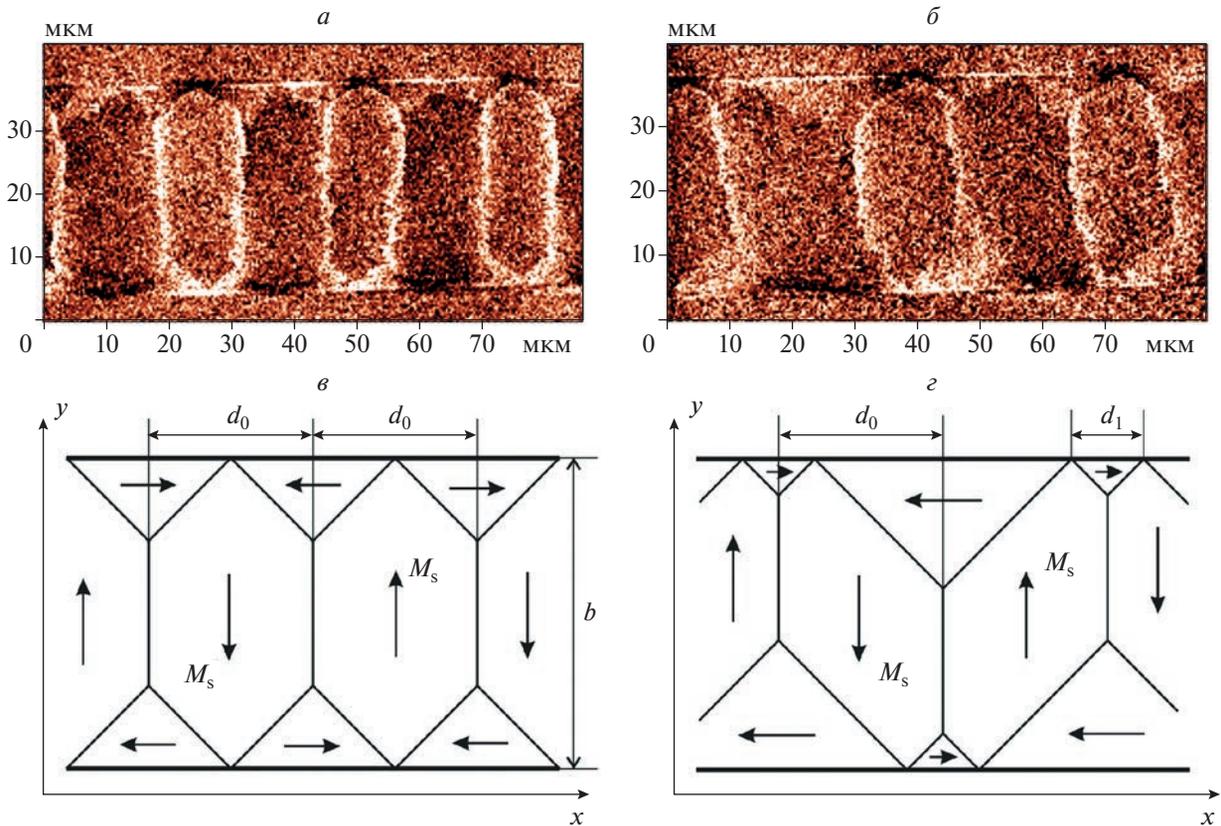


Рис. 2. Экспериментальное (а, б) и теоретическое (в, з) изменение формы магнитных доменов под действием внешнего магнитного поля для пленки составом FeNiCo₂₀ толщиной $h = 15$ нм, шириной $b = 30$ мкм и длиной $l = 415$ мкм. Внешнее магнитное поле $H = 0$ (а, в) и $H = 5$ Э (б, з).

менные структуры [12], соответствующие модели замыкающих доменов Ландау–Лифшица [13].

При помощи магнитно-силового микроскопа было также обнаружено, что данная доменная структура трансформируется под действием внешнего магнитного поля \vec{H} , приложенного перпендикулярно ОЛН против оси x на рис. 1. На рис. 2 показан пример изменения формы и размера доменов для пленки толщиной $h = 15$ нм, шириной $b = 30$ мкм и длиной $l = 415$ мкм под действием поля $H = 5$ Э. Видно, что размер замыкающих доменов, расположенных по краям магниторезистивной пленки, меняется: одни увеличиваются в размере, а другие уменьшаются. Для объяснения наблюдаемого эффекта была разработана следующая теоретическая модель, основанная на процедуре минимизации полной магнитной энергии исследуемой пленки.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Выполним расчет полной магнитной энергии W для пленки с доменной структурой Ландау–

Лифшица, которая была обнаружена экспериментально и показана на рис. 2:

$$W = \int_V (w_A + w_K + w_S + w_H) dV + \int_S \sigma_N dS. \quad (1)$$

В формуле (1) w_A – это объемная плотность энергии обменного взаимодействия:

$$w_A = A [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2], \quad (2)$$

где m_x и m_y – компоненты нормированного на единицу вектора намагниченности \vec{m} в плоскости пленки. Объемная плотность энергии анизотропии w_K запишется в виде

$$w_K = K (1 - (\vec{m} \cdot \vec{n}))^2, \quad (3)$$

где \vec{n} – единичный вектор, который совпадает по направлению с осью легкой намагниченности, то есть направлен вдоль оси y на рис. 1.

Объемная плотность магнитостатической энергии обозначена в формуле (1) как w_S . Она обусловлена наличием объемных магнитных зарядов, плотность которых равна

$$\rho_m = -\text{div} \vec{M}, \quad (4)$$

а также поверхностными зарядами на границах пленки и доменов. Данные поверхностные заряды возникают при изменении нормальной к границе составляющей намагниченности на переходах через указанные границы. В доменной структуре Ландау–Лифшица, показанной на рис. 2*в*, 2*г*, изменения нормальной составляющей намагниченности при переходе через границы не происходит.

Энергию Зеемана во внешнем магнитном поле \vec{H} можно записать в следующем виде:

$$w_H = -(\vec{M} \cdot \vec{H}). \quad (5)$$

В 1955 г. Неелем была выдвинута теория о том, что доменная граница Блоха не является энергетической выгодной в тонких пленках, толщина которых меньше 50 нм [14]. В связи с этим в выражении (1) σ_N является поверхностной плотностью энергии доменной границы Нееля.

Поворот намагниченности в доменной границе в плоскости пленки влечет за собой возникновение объемных зарядов, что существенно осложняет вычисление магнитостатической энергии, создаваемой данными зарядами. Однако, используя разработанную Неелем теорию [14], можно получить простое аналитическое выражение для поверхностной плотности энергии такой доменной границы:

$$\sigma_N = A \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 a + \frac{1}{2} aK + \frac{\pi ah}{a+h} M_s^2, \quad (6)$$

где a – ширина доменной границы.

При расчете полной магнитной энергии пленки будем полагать, что замыкающий домен имеет форму равнобедренного прямоугольного треугольника, что соответствует экспериментальным наблюдениям, отраженным на рис. 2. Если считать период доменной структуры неизменным вдоль всей длины пленки, то в отсутствие внешнего магнитного поля \vec{H} с учетом приближения $l \gg b$ получим следующее выражение для полной магнитной энергии:

$$W = lh \left(\frac{Kd_0}{2} + \sigma_N \left(\frac{b}{d_0} - 1 \right) + \sigma_{N90^\circ} \cdot 2\sqrt{2} \right), \quad (7)$$

где d_0 – период доменной структуры на рис. 2*в*, а σ_N и σ_{N90° – поверхностные плотности энергии 180°-ной и 90°-ной доменных границ Нееля соответственно. Варьируя энергию пленки по величине периода доменной структуры, можно найти такой период, при котором энергия рассматриваемой пленки будет минимальна [12]:

$$d_0 = \sqrt{\frac{2\sigma_N b}{K}} = \sqrt{\frac{4\pi ChbM_s}{H_K}}, \quad (8)$$

где H_K – эффективное поле одноосной анизотропии. Наличие поправочного коэффициента $C = 4/9$ связано с использованием модели Нееля, в

которой доменная граница представлена в виде цилиндра эллиптического сечения, а угол между направлениями намагниченности и нормали к доменной границе в плоскости пленки меняется линейно для упрощения расчетов. В работах [15, 16] было показано, что использование более точных приближений позволяет добиться снижения объемной плотности энергии доменной границы на 44%, что и было учтено.

ЭВОЛЮЦИЯ ДОМЕНОВ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Под действием внешнего магнитного поля \vec{H} происходит эволюция доменной структуры, наблюдаемая в эксперименте с помощью магнитно-силового микроскопа. Это можно видеть на рис. 2, где происходит переход от случая отсутствия внешнего магнитного поля $\vec{H} = 0$ (рис. 2*а*) к случаю наличия магнитного поля, по модулю равного $H = 5 \text{ Э}$ (рис. 2*б*).

При полях, меньших эффективного поля одноосной анизотропии $H < H_K$, будем считать отклонение намагниченности от оси y в центральных доменах несущественным, а ширину центрального домена d_0 неизменной. Таким образом можно считать, что при малых полях перемагничивание протекает за счет движения доменных границ. Движение происходит таким образом, что площадь доменов, в которых направление намагниченности совпадает с внешним полем, увеличивается, а площадь доменов с обратным направлением намагниченности уменьшается. При этом замыкающий домен по-прежнему имеет форму равнобедренного прямоугольного треугольника. С учетом этих изменений доменной структуры выполним расчет полной магнитной энергии пленки при наличии внешнего магнитного поля \vec{H} :

$$W = lh \left[\frac{Kd_0}{4} \left(\left(\frac{d_1}{d_0} \right)^2 + \left(2 - \frac{d_1}{d_0} \right)^2 \right) + \sigma_N \left(\frac{b}{d_0} - 1 \right) + \sigma_{N90^\circ} \cdot 2\sqrt{2} - M_s H (d_0 - d_1) \right], \quad (9)$$

где d_1 – ширина замыкающего домена на рис. 2*г*, вектор намагниченности в котором направлен против внешнего поля \vec{H} . Далее из условия минимума полной магнитной энергии W можно определить ширину замыкающего домена d_1 , которая зависит от величины внешнего магнитного поля H следующим образом:

$$d_1 = d_0 \left(1 - \frac{2H}{H_K} \right). \quad (10)$$

Для исследуемой пленки величина эффективного поля одноосной анизотропии равна $H_K = 2K/M_s = 15$ Э.

ИЗМЕНЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ МАГНИТОРЕЗИСТИВНОЙ ПЛЕНКИ

В соответствии с теорией для анизотропного магниторезистивного АМР эффекта при протекании электрического тока вдоль магниторезистивной полоски ее сопротивление зависит от распределения намагниченности, а именно от взаимной ориентации векторов плотности тока и намагниченности. Поэтому описанные выше изменения доменной структуры под действием внешнего магнитного поля можно зафиксировать путем экспериментального измерения АМР-сопротивления R , изменение которого ΔR определяется следующим образом [7]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta\rho}{\rho} \cos^2\theta, \quad (11)$$

где $\Delta\rho/\rho$ – величина анизотропного магниторезистивного эффекта, а θ – угол между направлениями векторов плотности электрического тока \vec{j} и намагниченности \vec{M} .

В исследуемом образце контакты подведены к границам магниторезистивной полоски, вследствие чего ток протекает однородно вдоль оси x на рис. 1. Учитывая тот факт, что величина анизотропного магниторезистивного эффекта исследуемого образца мала и равняется $\Delta\rho/\rho = 0.02$, изменение общего сопротивления пленки ΔR будет определяться средним значением квадрата косинуса угла θ по всей площади протекания тока, т.е. $\langle \cos^2\theta \rangle$. Усреднение по распределению намагниченности, соответствующему доменной структуре на рис. 2г, дает следующий результат:

$$\cos^2\theta = \frac{d_0}{4b} \left[\left(\frac{d_1}{d_0} \right)^2 + \left(2 - \frac{d_1}{d_0} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

Значения d_0 и d_1 были определены в предыдущих разделах и задаются выражениями (8) и (10).

На рис. 3 представлено сравнение экспериментальных измерений и теоретического расчета относительного изменения электрического сопротивления $\Delta R/R$ в зависимости от величины внешнего магнитного поля H для образца составом FeNiCo₂₀ с параметрами, указанными выше. В эксперименте внешнее магнитное поле прикладывалось вдоль оси x на рис. 1 и изменялось от -10 до $+10$ Э в “прямом” направлении, затем от $+10$ до -10 Э в “обратном” направлении. Отметим, что графики в заданном интервале магнитного поля совпадают при “прямом” и “обратном” ходе, что говорит об отсутствии коэрцитивности.

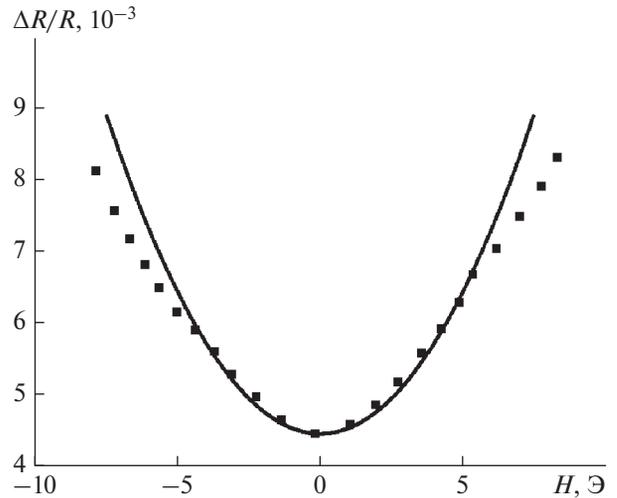


Рис. 3. Теоретическая (линия) и экспериментальная (точки) зависимости относительного изменения сопротивления пленки $\Delta R/R$ от величины внешнего магнитного поля H .

Аналогичные эксперименты, проведенные со схожими образцами состава FeNiCo₆ при перемагничивании в полях от -100 до $+100$ Э в “прямом” и от $+100$ до -100 Э в “обратном” направлениях наоборот показали наличие высокой коэрцитивности [17]. При перемагничивании в противоположных направлениях минимумы зависимости магнитосопротивления R от внешнего магнитного поля H смещались от 0 к $+12$ Э и -12 Э в “прямом” и “обратном” направлениях соответственно. По всей видимости данный факт говорит о наличии более сложных механизмов перемагничивания при полях $H > H_K/2$, нежели те, что описаны в предыдущем разделе. Однако сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей относительного электрического сопротивления от величины внешнего магнитного поля при полях $H < H_K/2$ показывают хорошее сходство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше результаты подтверждают разработанную модель эволюции доменной структуры Ландау–Лифшица, представленную в статье. Таким образом, данная модель может существенно упростить вычисления при теоретическом исследовании параметров датчиков магнитного поля, основанных на анизотропном магниторезистивном эффекте, в связи с использованием простых аналитических зависимостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirohata A., Yamada K., Nakatani Y. et al. // JMMM. 2020. V. 509. Art. No. 166711.

2. *Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. No. 21. P. 2472.
3. *Ennen I., Kappe D., Rempel. T. et al.* // Sensors. 2016. V. 16. No. 6. Art. No. 904.
4. *Scheike T., Xiang Q., Wen Z. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. Art. No. 042411.
5. *Шевцов В.С., Амеличев В.В., Васильев Д.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 9. С. 1247; *Shevtsov V.S., Amelichev V.V., Vasilyev D.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 9. P. 1033.
6. *Jogschies L., Klaas D., Kruppe R. и др.* // Sensors. 2015. V. 15. No. 11. P. 28665.
7. *McGuire T., Potter R.* // IEEE Trans. Magn. 1975. V. MAG-11. No. 4. P. 1018.
8. *Smit J.* // Physica. 1951. V. 17. No. 6. P. 612.
9. *Nord M., Semisalova A., Káray A. et al.* // Small. 2019. V. 15. Art. No. 1904738.
10. *Дубовик М.Н., Зверев В.В., Филиппов Б.Н.* // Физ. мет. и металловед. 2014. Т. 115. № 11. С. 1226; *Dubovic M.N., Zverev V.V., Filippov B.N.* // Phys. Met. Metallogr. 2014. V. 115. No. 11. P. 1160.
11. *Поляков П.А.* // ПЖТФ. 1994. Т. 60. № 5. С. 336.
12. *Шевцов В.С., Каминская Т.П., Поляков П.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 11. С. 1564; *Shevtsov V.S., Kaminskaya T.P., Polyakov P.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 11. P. 1226.
13. *Landau L., Lifshits E.* // Phys. Zeitsch. der Sow. 1935. V. 8. P. 153.
14. *Neel L.* // C. R. Acad. Sci. Paris. 1955. V. 241. No. 6. P. 533.
15. *Middelhoek S.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. No. 4. P. 1054.
16. *Collette R.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. No. 11. P. 3294.
17. *Шевцов В.С., Поляков О.П., Амеличев В.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 726; *Shevtsov V.S., Polyakov O.P., Amelichev V.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 599.

Evolution of the domain structure in a FeNiCo nanowire under the action of a magnetic field

V. S. Shevtsov^a, *, T. P. Kaminskaya^a, O. P. Polyakov^a, P. A. Polyakov^a

^aFaculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: vs.shevtcov@physics.msu.ru

Based on the experimentally discovered domain structure and its evolution in an external magnetic field in thin films of FeNiCo composition with uniaxial anisotropy, a theoretical model of the magnetization distribution is proposed. The analytical dependence of the domain size on the magnitude of the magnetic field is obtained. The change in magnetoresistance because of the evolution of the magnetic domain structure is calculated.

УДК 537.217

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОСТАТИКИ НЕЗАРЯЖЕННЫХ ТОНКОСТЕННЫХ ПРОВОДНИКОВ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ И КОНИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

© 2023 г. В. П. Савин¹, *, Ю. А. Кокшаров^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: svladimir1999@yandex.

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Показано, что для тонкостенных незаряженных проводников цилиндрической и конической формы в поле точечного заряда, существует электростатический “эффект отталкивания”, ранее предсказанный для проводников с сквозной полостью. Аксиальная симметрия полости не обязательна для проявления эффекта. Это доказывает возможность существования “эффекта отталкивания” для проводников с различными типами полости.

DOI: 10.31857/S0367676523702885, EDN: FKMZWW

ВВЕДЕНИЕ

В задачах электростатики геометрическая форма заряженного объекта (проводника или диэлектрика) может играть важную роль [1–4]. Недавно был теоретически предсказан [5, 6] “эффект отталкивания” заряженного тела от незаряженных тонкостенных проводников, обладающих полостью — полусферы [5], эллипсоида и усеченной сферы [6]. Причину возникновения эффекта можно назвать геометрической, так как индуцированные на незаряженном проводнике заряды, обуславливающие притяжение, расположены на поверхности проводника геометрически менее выгодно в отношении величины создаваемой силы, чем заряды, отвечающие за отталкивание [6]. В работе [6] нами были обнаружены и другие интересные электростатические эффекты. Например, было показано, что необычный “эффект отталкивания” возможен не только для электронейтральных, но и для заряженных проводников с полостью. В частности, мы обнаружили, что слабозаряженная полусфера может отталкивать точечный заряд противоположного знака. Кроме того, мы показали, что, если такая полусфера взаимодействует с одноименным точечным зарядом, сила между телами испытывает осцилляции — притяжение и отталкивание несколько раз сменяют друг друга при удалении заряда от полусферы.

Следует отметить, что в работе [6] мы исследовали тонкостенные проводники только с не-

сквозной полостью — полуэллипсоиды с различной величиной эксцентриситета и различные виды усеченной сферы, включая полусферу как частный случай. В настоящей работе используются те же методы численного расчета, что и в работе [6], но представлены результаты исследования особенностей взаимодействия точечного заряда с незаряженными тонкостенными проводниками, имеющими сквозную полость — цилиндр и усеченный конус. Выбор формы проводников обусловлен, во-первых, тем, что цилиндрические и конические проводники очень важны в практическом плане [7, 8]. Во-вторых, одной из наших задач было выявить особенности “эффекта отталкивания”, если полость в проводнике становится сквозной. Кроме того, в работе исследовался “эффект отталкивания” для незамкнутого сегмента цилиндрической формы, как примера проводника с полостью, не обладающей аксиальной симметрией.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для численного решения электростатических задач можно, в общем случае, использовать как подход, основанный на решении дифференциальных уравнений (Пуассона и Лапласа) с соответствующим учетом граничных условий, так и подход, основанный на записи интегралов для потенциала и напряженности от источников в виде

поверхностных или объемных зарядов [9–11] с дополнительными условиями, зависящими от конкретной задачи, например, учет постоянства потенциала или заряда проводника. В случае, когда требуется найти равновесное распределение заряда на поверхности проводника, помещенного во внешнее электростатическое поле, можно рассматривать неизвестные заряды δq_i малых областей поверхности как источники потенциала для этих же областей. Это позволяет записать систему линейных интегральных уравнений, решение которой должно соответствовать минимуму некоторой функции переменных δq_i . Точность метода зависит от числа N разбиения поверхности на малые области. Поскольку метод интегральный, точность определения значений потенциала или напряженности поля выше, чем точность определения значений зарядов δq_i . Это общее свойство всех так называемых “методов моментов” [11, 12].

В нашей работе для решения электростатической задачи мы использовали два физических подхода: выравнивание (минимизация отклонения от среднего значения) потенциала поверхности проводника (1-й метод) и нахождение минимума электростатической энергии при установлении равновесного распределения индуцированных зарядов (2-й метод). В первом методе техническая часть решения сводится к минимизации функции N переменных, во втором – к решению системы N линейных уравнений с N неизвестными. Наши расчеты показали, что второй метод, как правило, менее точен по сравнению с первым. Это обусловлено интегральным характером полной энергии системы, то есть ее чувствительностью лишь к среднему значению плотности индуцированного заряда на небольших участках поверхности. Это допускает локальные отклонения плотности заряда от точной зависимости при использовании приближенного численного метода.

Конкретные алгоритмы численного расчета и лежащая в их основе физическая модель подробно описаны в работе [6]. Модель основана на представлении проводников в виде системы большого числа параллельных равномерно заряженных тонких колец для случая, если исследуемая система характеризуется свойством аксиальной симметрии (например, цилиндр или усеченный конус), или в виде большого числа точечных зарядов (в центрах малых областей разбиения поверхности), если нет аксиальной симметрии (например, цилиндрический сегмент). Результаты расчета представлены ниже.

ТОНКОСТЕННЫЙ ЦИЛИНДР И УСЕЧЕННЫЙ КОНУС

Рассмотрим два типа электронейтральных тонкостенных проводников со сквозными отверстиями, помещенные в поле точечного заряда q . Пусть один проводник имеет форму усеченного конуса (рис. 1а), другой – форму цилиндра (рис. 1б). Величины R_1 и R_2 обозначают радиусы правого и левого оснований проводников, соответственно. Будем предполагать для конуса $R = R_1 < R_2$, а для цилиндра $R = R_1 = R_2$, где R – единица измерения для всех величин, имеющих размерность длины. Длины проводников обозначаются символом L . Координата z правого и левого оснований каждого проводника равна нулю и $-L$, соответственно (рис. 1а, 1б). Положительный ($q > 0$) точечный заряд, создающий внешнее электростатическое поле, всегда находится на оси симметрии системы.

Для определения вида взаимодействия (притяжение или отталкивание) точечного заряда с нейтральным проводником необходимо найти знак производной электростатической энергии системы W по координате точечного заряда z_q . Результаты расчета энергии взаимодействия W в зависимости от z_q для усеченного конуса и цилиндра показаны на рис. 1б и рис. 1г, соответственно. Каждая кривая $W(z_q)$ имеет два локальных минимума W_1 и W_2 при z_1 и z_2 , соответственно, и единственный локальный максимум W_{\max} при z_{\max} . Образовавшиеся на энергетических кривых $W(z_q)$ потенциальные ямы при W_1 и W_2 имеют глубины $\Delta W_1 = W_{\max} - W_1$ и $\Delta W_2 = W_{\max} - W_2$, соответственно (рис. 1б). На рис. 1б и рис. 1г направления действующей на точечный заряд q силы отталкивания \vec{F}_q обозначены стрелками, которые направлены от локального максимума к локальным минимумам. Сила отталкивания \vec{F}_q меняет свое направление на противоположное при пересечении точки z_{\max} . Энергетические кривые $W(z_q)$ асимметричны относительно z_{\max} для усеченного конуса и симметричны для цилиндра. Для усеченного конуса более глубокая потенциальная яма находится вблизи отверстия с меньшим радиусом.

Для количественного описания характерных особенностей энергетических кривых введем безразмерные параметры. Параметр асимметрии β для зависимости $W(z_q)$ может быть записан в виде:

$$\beta = \frac{z_1 - z_{\max}}{z_{\max} - z_2} - 1. \quad (1)$$

Этот параметр, характеризует асимметрию энергетической кривой по координате. Он всегда

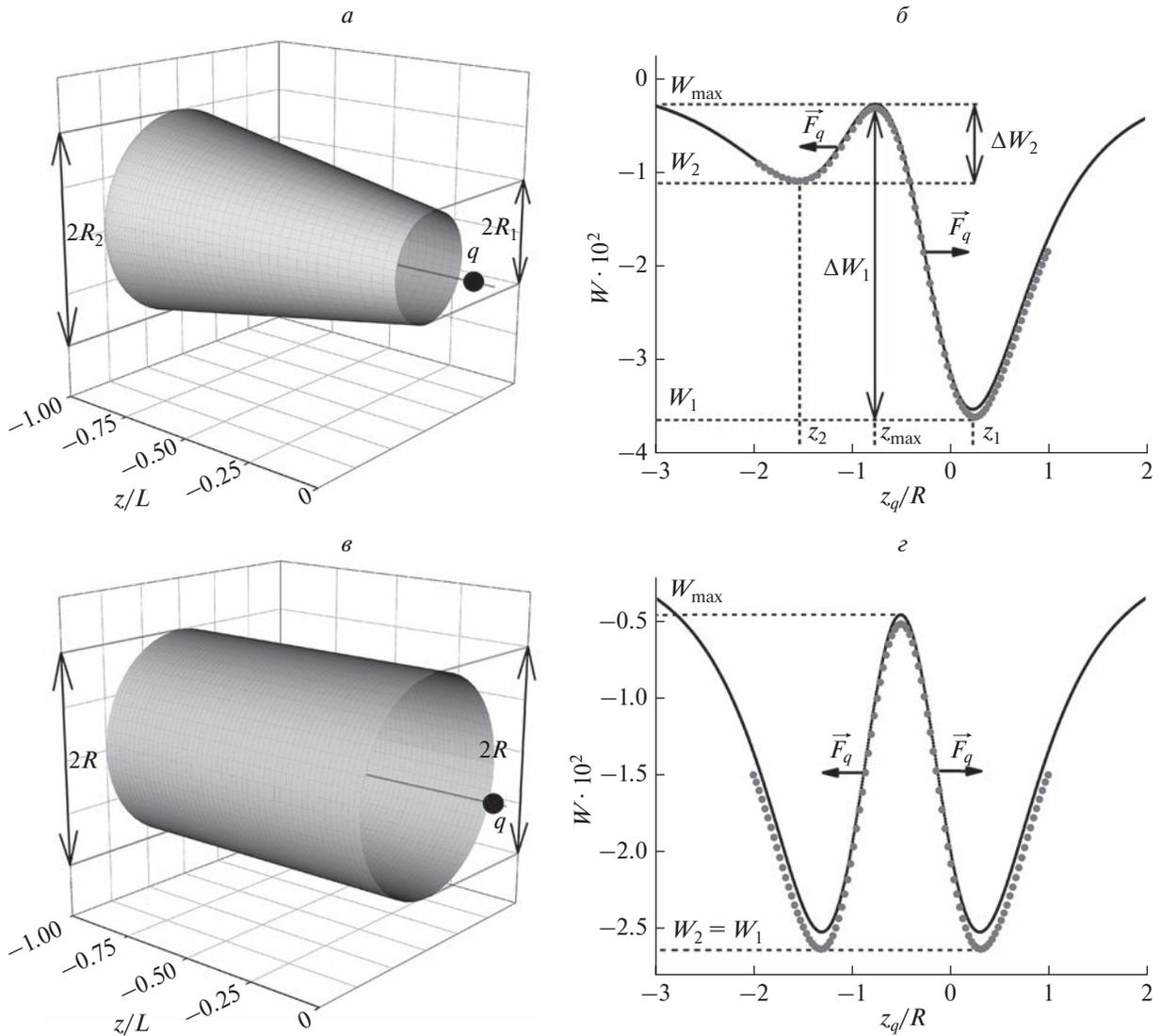


Рис. 1. Схемы систем с коническим (а) и с цилиндрическим (е) электронейтральными проводниками. Символами R_1 и R_2 обозначены радиусы оснований усеченного конуса. L – длина усеченного конуса. (б) и (z) Энергия W как функция координаты точечного заряда z_q в системах усеченный конус (при $R_1 = R$; $R_2 = 1.2R$; $L = R$) – точечный заряд (б) и цилиндр (при $R_1 = R_2 = R$; $L = R$) – точечный заряд (z). Энергия W нормирована на $q^2/(4\pi\epsilon_0 R)$, где R – единица измерения для всех величин, имеющих размерность длины. Символы и линии обозначают результаты численного расчета 1-м и 2-м методами, соответственно. Значения энергий в локальных минимумах обозначаются символами W_1 и W_2 ($|W_2| \leq |W_1|$). ΔW_1 – Глубина потенциальной ямы большей глубины. Локальные минимумы W_1 и W_2 имеют координаты z_1 и z_2 , соответственно. Векторы \vec{F}_q указывают направление действующей на точечный заряд q силы отталкивания, в зависимости от его положения по отношению к локальному максимуму W_{\max} , имеющему координату z_{\max} .

неотрицателен (при выборе условия $R_1 < R_2$). Вычитание единицы обусловлено удобством считать $\beta = 0$ для симметричной кривой.

Формула для безразмерного геометрического параметра α , характеризующего относительные размеры усеченного конуса, имеет вид:

$$\alpha = L \frac{R_2 - R_1}{R_2 R_1}. \quad (2)$$

Параметр α всегда неотрицателен, он равен нулю для случая цилиндра и стремится к L/R для случая, когда усеченный конус практически становится конусом ($R_2 \gg R_1$).

На рис. 2а представлена расчетная зависимость параметра асимметрии по координате β от геометрического параметра α при различных значениях R_1, R_2, L . Значение β минимально и равно

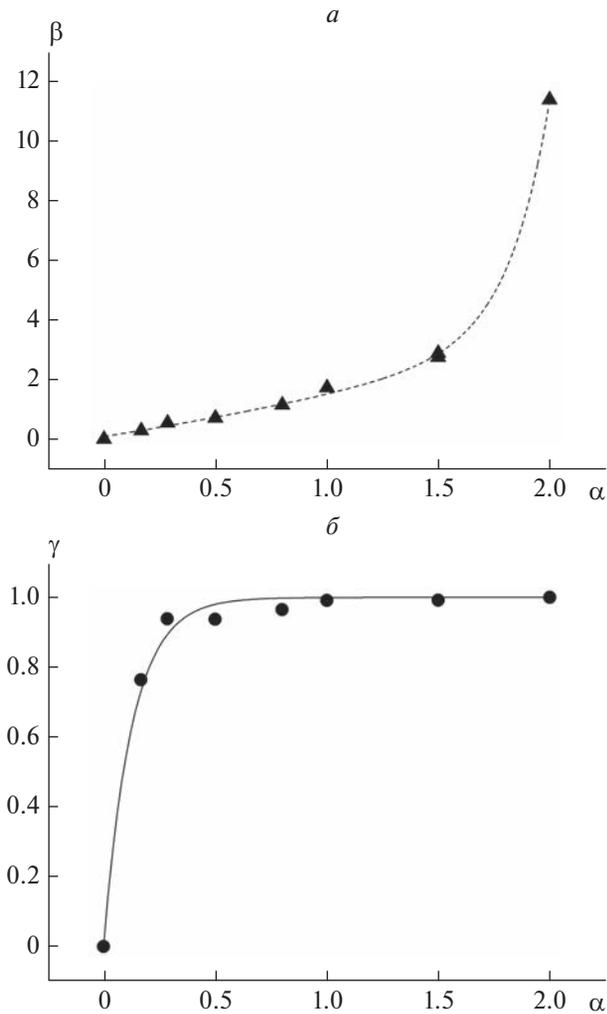


Рис. 2. Зависимость параметров β (а) и γ (б) от параметра α при разных величинах R_1 , R_2 , L . Результаты численного расчета 1-м методом обозначены символами. Штриховая линия построена с помощью сплайн-интерполяции. Сплошная линия является результатом применения процедуры NLSF в Origin 7.0 с использованием функции $\gamma(\alpha) = 1 - \exp(-\alpha/\alpha_0)$ при $\alpha_0 = 0.127 \pm 0.009$.

нулю при $\alpha = 0$, что соответствует случаю тонкостенного цилиндрического проводника ($R_1 = R_2$). Уменьшение отношения R_1/R_2 приводит к увеличению параметра α и, следовательно, способствует увеличению асимметрии кривой $W(z_q)$ и росту параметра β .

Асимметрия энергетической кривой проявляется также и в различии глубины потенциальных ям, характеризуемых величинами ΔW_1 и ΔW_2 (рис. 1б).

Для количественного описания этой асимметрии удобно использовать безразмерный параметр асимметрии по энергии γ :

$$\gamma = \frac{\Delta W_1 - \Delta W_2}{\Delta W_1} = \frac{W_2 - W_1}{\Delta W_1}. \quad (3)$$

Параметр γ характеризует относительную разницу глубины потенциальных ям. Он всегда неотрицателен и не может превышать 1.

С ростом геометрического параметра асимметрии α глубина потенциальной ямы ΔW_1 вблизи основания с меньшим радиусом R_1 растет по сравнению с глубиной потенциальной ямы ΔW_2 , находящейся вблизи большего основания R_2 . Зависимость параметра асимметрии по энергии $\gamma(\alpha)$ при различных значениях R_1 , R_2 , L представлена на рис. 2б. Для цилиндрического проводника глубина потенциальных ям одинакова $W_1 = W_2$ (рис. 1з). Это соответствует точке $\alpha = \gamma = 0$ на рис. 2б. Если усеченный конус обладает сильной асимметрией ($R_1 \ll R_2$ и $R_1 \ll L$), то $\alpha \gg 1$ и должны быть верными неравенства: $\beta \gg 1$; $\Delta W_1 \gg \Delta W_2$. В таком случае должно выполняться приближенное равенство $\gamma \approx 1$. Поведение зависимостей $\beta(\alpha)$ на рис. 2а и $\gamma(\alpha)$ на рис. 2б подтверждает эти выводы.

Таким образом, наши расчеты показывают, что точечный заряд, находящийся достаточно глубоко внутри (и на оси симметрии) полого тонкостенного проводника цилиндрической или конической формы со сквозной полостью, не может находиться в состоянии устойчивого равновесия и выталкивается из него. Если же заряд оказывается снаружи проводника (продолжая оставаться на его оси), он может как продолжать отталкиваться, если достаточно близок к проводнику, так и притягиваться при значительном удалении. При всех значениях геометрических параметров усеченного конуса отношение $\Delta W_1/(z_1 - z_{\max})$ больше $\Delta W_2/(z_{\max} - z_2)$, поэтому можно утверждать, что в среднем сила, изображенная с правой стороны рис. 1б, больше силы, изображенной с левой стороны. Однако смысл терминов “отталкивание” и “притяжение” в некоторых случаях требует дополнительного пояснения. Например, при некоторых значениях длины и радиусов усеченного конуса точка локального минимума энергии может оказаться внутри (а не вне, как на рис. 1б) конуса вблизи его входного малого отверстия. Тогда смена режима отталкивания (выталкивания из конуса) на режим притяжения (втягивания в конус) возникает, даже если заряд не вышел из внутреннего пространства конуса. Другой пример: при увеличении угла раствора усеченного конуса z_{\max} становится меньше $-L$, т.е. точка максимума выходит за пределы конуса. При этом правый минимум может оставаться вне конуса

($z_1 > 0$). В таком случае заряд q втягивается в конус со стороны большего отверстия в области $z_{\max} < z < 0$, но выталкивается из конуса в области $0 < z < z_1$, когда выйдет за его пределы. При этом знак горизонтальной проекции силы взаимодействия заряда с конусом не меняется.

Несмотря на указанные терминологические тонкости, можно сказать, что “эффект отталкивания” реализуется для незаряженного тонкостенного проводника как в форме цилиндра, так и в форме усеченного конуса при всех значениях безразмерного геометрического параметра α . Например, в последнем примере, заряд q , находясь в области $z_2 < z < z_{\max}$, безусловно отталкивается от незаряженного проводника, что и означает “эффект отталкивания” в используемом в данной работе смысле.

ЦИЛИНДРИЧЕСКИЙ СЕГМЕНТ

Используемая в данной работе физическая и компьютерная модель применима не только к аксиально-симметричным системам, которые были рассмотрены в работе [6] и к которым относятся проводники в форме цилиндра или усеченного конуса. Рассмотрим задачу о взаимодействии электронейтрального проводящего незамкнутого цилиндрического сегмента высоты H и радиуса R с точечным зарядом q . Заряд может смещаться только вдоль оси z . Схема системы показана на рис. 3а. Сечение сегмента горизонтальной плоскостью – полуокружность. Центр этой полуокружности на половине высоты цилиндрического сегмента расположен в начале координат, точечный заряд находится на оси, проходящей через центр проводника перпендикулярно его поверхности в этой точке. Данная система не обладает аксиальной симметрией, поэтому поверхность проводника следует разбить на малые участки, распределенные индукционные заряды которых заменяются на точечные заряды в центре участков. Поскольку в системе остаются две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, проходящие через заряд q и начало координат, число независимых переменных, задающих величины этих точечных зарядов, меньше полного числа зарядов в 4 раза. Это сокращает время расчета. На рис. 3б представлены энергетические кривые $W(z_q)$ при разных отношениях H/R . При $H/R \leq 1.5$ зависимости $W(z_q)$ имеют локальный минимум и поэтому “эффект отталкивания” существует, при $H/R \geq 1.5$ зависимости $W(z_q)$ становятся монотонными, поэтому “эффект отталкивания” не реализуется.

Исчезновение “эффекта отталкивания” при изменении относительных размеров сегмента можно объяснить исходя из следующих соображе-

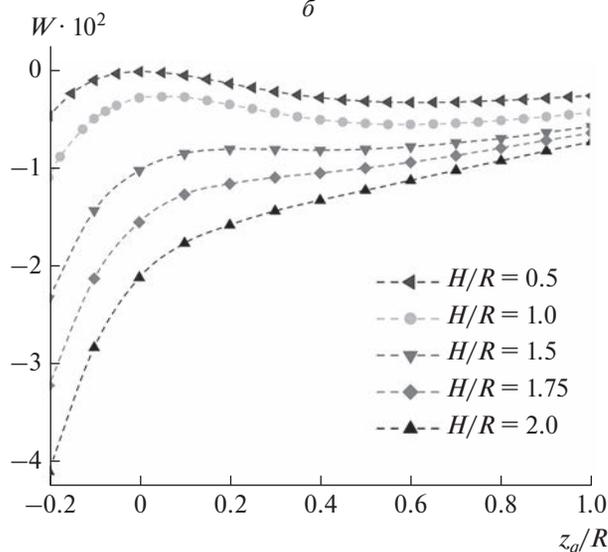
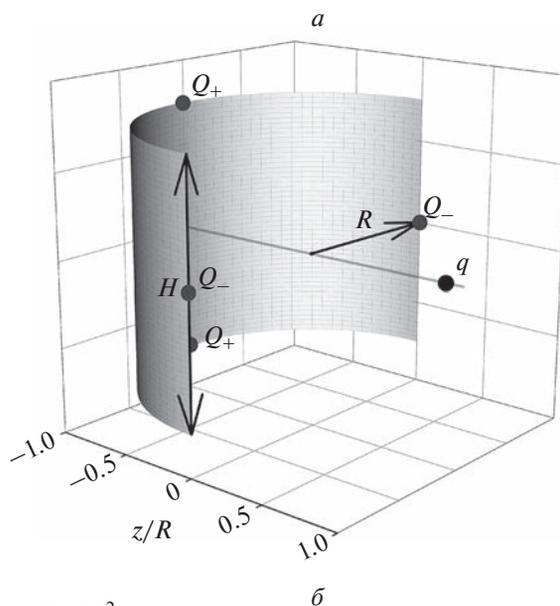


Рис. 3. (а) Изображение системы, содержащей электронейтральный проводящий цилиндрический сегмент и точечный заряд q (а). Параметры H и R обозначают высоту и радиус цилиндрического сегмента, соответственно. Точками Q_+ и Q_- обозначено расположение положительных и отрицательных зарядов в эквивалентной модели ($Q_+ = |Q_-|$). Энергия системы W как функция координаты точечного заряда z_q при различных значениях отношений H/R (б). Результаты численного расчета 1-м методом обозначены символами. Штриховая линия соединяет соседние точки для лучшего восприятия. Энергия $W(z_q)$ нормирована на величину $q^2/(4\pi\epsilon_0 R)$.

ний. Увеличение высоты проводника H приводит к отдалению от точечного заряда горизонтальных краев проводника, на которых сконцентрирована большая часть положительных индуцированных за-

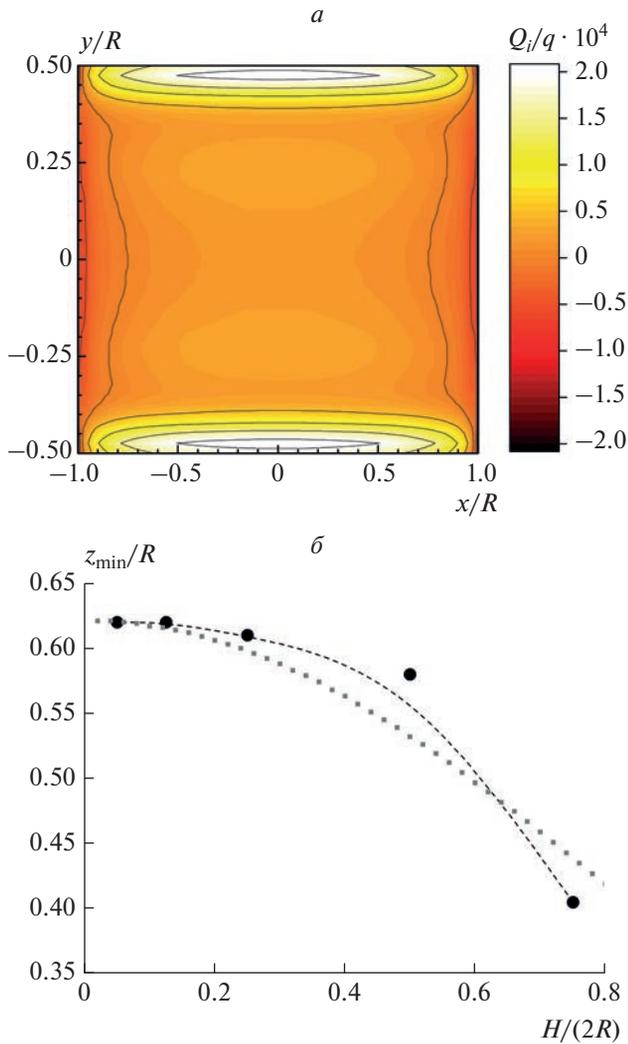


Рис. 4. Распределение индуцированных зарядов на поверхности цилиндрического сегмента в виде проекции на плоскость XY при $H/R = 1$ ($H = 1$; $R = 1$), $z_q = 0.6$ (вблизи локального минимума), $q > 0$ (а). Справа представлена шкала, ставящая в соответствие определенной величине заряда определенный цвет. Светлые тона отвечают области расположения положительных зарядов, темные – отрицательных индуцированных зарядов. Зависимость координаты локального минимума z_{\min} от величины $H/(2R)$ (б). Результаты численного расчета 1-м методом обозначены символами. Штриховая линия построена с помощью сплайн-интерполяции, пунктирная – с использованием эквивалентной модели.

рядов, вызывающих отталкивание (см. рис. 4а). При этом ближайший к точечному заряду q край проводника, на котором сконцентрирована большая часть отрицательных индуцированных зарядов, вызывающих притяжение, не меняет своего положения (см. рис. 4а). Таким образом, по мере увеличения параметра H вклад отталкивающей

силы в результирующую силу взаимодействия уменьшается, и при превышении значения $H/R = 1.5$ “эффект отталкивания” пропадает.

Интересно сравнить исчезновение “эффекта отталкивания” для цилиндрического сегмента, не обладающего аксиальной симметрией, и для сплюснутого эллипсоида вращения, рассмотренного в работе [6]. В последнем случае по мере увеличения степени сжатия эллипсоида постепенно сближаются точки локальных максимума и минимума на энергетической кривой. В пределе эллипсоид переходит в участок плоской поверхности, не проявляющий “эффекта отталкивания”. Как видно из рис. 3б, в случае цилиндрического сегмента также происходит плавное сближение локальных экстремумов на энергетической кривой, которые уже нельзя различить при $H/R \geq 1.5$.

Если заменить сегмент эквивалентной моделью, в которой непрерывно распределенные поверхностные индуцированные заряды заменены четырьмя точечными зарядами, расположенными в средней точке краев сегмента (рис. 3а), можно найти условие для нулевой силы в минимуме энергии, выражаемое нелинейным уравнением относительно координаты заряда z_q :

$$\frac{z_q/R}{\left(1 + (z_q/R)^2\right)^{3/2}} = \frac{1 + z_q/R}{\left((H/2)^2 + (z_q/R)^2\right)^{3/2}}. \quad (4)$$

Решение этого уравнения показано на рис. 4б. Видно хорошее соответствие результатов простой модели 4-х зарядов и нашего численного решения, почти точно совпадающих при малой высоте цилиндрического сегмента, когда он вырождается в полуокружность.

Таким образом, мы показали, что аксиальная симметрия незаряженного тонкостенного проводника с полостью не является необходимым условием возникновения “эффекта отталкивания”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для тонкостенных незаряженных проводников в форме цилиндра или усеченного конуса, находящихся в поле точечного заряда, исследованы зависимости электростатической энергии от расстояния между зарядом и проводником. Эти зависимости имеют два локальных минимума, что приводит к существованию силы отталкивания заряда от проводника в областях вблизи противоположных отверстий сквозной полости проводника. “Эффект отталкивания” существует также для точечного заряда, воздействующего на тонкий незаряженный проводящий сегмент цилиндрической формы. Однако этот эффект исчезает, если высота сегмента становится заметно больше его радиуса. Таким образом, в работе показано, что “эффект отталкивания” наблюдается в про-

водниках не только с глухой, но и со сквозной полостью, а также в системах, не обладающих аксиальной симметрией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jadhava V., Thomasa C.K., de la Cruz M.O.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 2014. V. 111. No. 35. P. 12673.
2. *Honig B., Nicholls A.* // Science. 1995. V. 268. No. 5214. P. 1144.
3. *Majic M.* // Amer. J. Phys. 2022. V. 90. No. 9. P. 682.
4. *Ciftja O., Beharie K., Beharie T.* // Eur. J. Phys. 2019. V. 40. No. 1. Art. No. 015501.
5. *Levin M., Johnson S.G.* // Amer. J. Phys. 2011. V. 79. No. 8. P. 843.
6. *Savin V.P., Koksharov Yu.A.* // J. Electrostat. 2022. V. 120. Art. No. 103769.
7. *Lekner J.* // J. Electrostat. 2022. V. 118. Art. No. 103721.
8. *Khair A.S.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. Art. No. 134906.
9. *Rylander T., Bondeson A., Ingelström P.* Computational electromagnetics. N.Y.: Springer, 2013. 302 p.
10. *Chew W.C., Jin J.-M., Michielssen E., Song J.* Fast and efficient algorithms in computational electromagnetics. London: Artech House, 2001. 949 p.
11. *Gibson W.C.* The method of moments in electromagnetics. London: CRC Press, 2022. 510 p.
12. *Graglia R.D., Peterson A.F.* Higher-order techniques in computational electromagnetics. Edison: Scitech Publishing, 2015. 409 p.

Some features of electrostatics of uncharged thin-walled cylindrical and conical conductors

V. P. Savin^{a, *}, Yu. A. Koksharov^{a, b}

^aFaculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^bKotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

*e-mail: svladimir1999@yandex.ru

It is shown that for thin-walled uncharged cylindrical and conical conductors in the field of a point charge, there is an electrostatic “repulsion effect” previously predicted for conductors with a non-through cavity. Axial symmetry of the cavity is not necessary for the manifestation of the effect. This proves the possibility of a “repulsion effect” for conductors with different types of cavities.

УДК 537.621:53.098:546.02

МОДИФИКАЦИЯ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦИНК-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ БАРИЯ ДЛЯ МИКРОВОЛНОВЫХ УСТРОЙСТВ ПРИ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2023 г. М. Н. Шипко^{1, *}, В. В. Коровушкин², М. А. Степович³, А. В. Труханов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина”, Иваново, Россия

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

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского”, Калуга, Россия

*E-mail: michael-1946@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Изложены результаты исследований влияния магнитоимпульсной обработки на локальную структуру и магнитные свойства замещённого феррита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($0.25 \geq x \geq 0$) для микроволновых устройств. Изменение магнитных свойств ферритов в результате воздействия на них импульсами слабого магнитного поля указывает на возможность управления параметрами ферритов посредством магнитного поля и тем самым влиять на резонансные характеристики СВЧ-устройств на их основе.

DOI: 10.31857/S0367676523702897, EDN: FKQXSB

Интерес к изучению керамических гексагональных ферритов бария с частичным замещением ионов железа ионами Al^{3+} , In^{3+} , Se^{3+} , Zn^{2+} связан с возможностью их применения в микроволновых устройствах [1, 2]. Керамические материалы, по сравнению с монокристаллическими аналогами, обладают более широкими возможностями изменения их состава, более высокой технологичностью их изготовления, а также более широкими возможностями изменения диапазона их резонансных частот [3, 4]. Посредством внешних воздействий можно влиять на характер распределения дефектов и ионов заместителей в кристаллической структуре феррита и, как следствие, на поля магнитной кристаллографической анизотропии, а, значит, и на параметры СВЧ-устройств [5]. Наиболее актуально использование таких воздействий для ферритов с неизоморфным замещением ионов железа слабо магнитными или диамагнитными ионами. При этом для повышения эксплуатационных свойств различных материалов сравнительно недавно стало использоваться воздействие на них слабых импульсных магнитных полей (см. [6–12] и литературу там же), что и составляет предмет рассмотрения в настоящей работе. Исследовано влияние магнито-

импульсной обработки (МИО) на локальную структуру и магнитные свойства замещённого феррита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, где ($0.25 \geq x \geq 0$)

Синтез ферритов осуществляли в воздушной атмосфере по традиционной керамической технологии. Спекание ферритизованной шихты проводили при нормальных атмосферных условиях при температуре 950–1100°C в течение двух часов. Образцы в виде колец с внешним диаметром 16 мм, внутренним диаметром 7 мм, высотой 5–6 мм проходили полный цикл исследований: рентгеновский, масс-спектрометрический, микроскопический. Магнитные характеристики изучали на установке МК-3Э. Регистрацию мёссбауэровских спектров после измельчения образцов проводили на спектрометре MS-1104Ems с источником излучения Co^{57} в матрице хрома. Для МИО использовали импульсы магнитного поля амплитудой 100 Э, длительностью 0.1–0.5 с с интервалом между импульсами 1–2 с. Количество импульсов составляло 10–50.

По данным рентгеноструктурного анализа ферриты $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ имели структуру гексагонального феррита бария. Такая структура сохранялась и после МИО. Наиболее заметные из-

Таблица 1. Магнитные параметры феррита $\text{BaFe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ до и после магнитоимпульсной обработки различной длительности

Длительность обработки, с	Удельная намагниченность насыщения, $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	Коэрцитивная сила, $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$	Температура Кюри, К
0	52.5	60	700
5	51.5	58	690
20	46.1	40	686

Таблица 2. Параметры сверхтонкой структуры секстиплета феррита $\text{BaFe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ от ионов железа, расположенных на границе гексагонального и шпинельного блока (подрешетка $12k$)

Длительность обработки, с	Магнитное поле на ядрах Fe^{57} , кЭ	Изомерный сдвиг, $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Квадрупольное расщепление, $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Относительная площадь компонентов подрешетки $12k$, отн. ед.
0	412	0.36	0.42	46.1
5	416	0.35	0.40	46.5
20	408	0.40	0.36	47.0

менения после МИО претерпевала коэрцитивная сила и удельная намагниченность насыщения (табл. 1). Коэрцитивная сила уменьшалась с 60 до 40 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$, а намагниченность насыщения – с 52.5 до 46.1 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Наблюдаемое изменение этих параметров может быть связано с перераспределением ионов и кислородных вакансий.

Локальная структура, распределение ионов Fe^{3+} по кристаллографическим позициям до и после МИО изучали методом мёссбауэровской спектроскопии. Наиболее заметное изменение параметров сверхтонкой структуры мёссбауэровских спектров после МИО образцов было обнаружено для состава $\text{BaFe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ (табл. 2). Для оценки причин их изменения (снижения) были использованы результаты мёссбауэровских исследований, обеспечивающие оценку изменений локального окружения ядер ионов Fe в кристаллической структуре феррита. Полученные картины сверхтонкой структуры мёссбауэровских спектров соответствовали гексагональному ферриту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с отличающимся распределением ионов и дефектов по узлам его кристаллической структуры. Такие различия отчетливо прослеживаются на поведении параметров сверхтонкой структуры ЯГР-спектров исследованных образцов (табл. 2). После МИО интенсивность секстиплета от подрешетки $12k$ увеличивалась. Одновременно увеличивалось квадрупольное расщепление и уменьшался изомерный сдвиг спектра, которые указывают на изменение степени локальных искажений октаэдров. В соответствии с данными по изменению изомерного сдвига можно судить о дополнительном смещении ионов Fe_{12k} или кислорода относительно центра полиэдров $12k$, либо с упорядочением кислородных вакансий в ближайшем окружении ионов железа.

Принимая во внимание ионные радиусы цинка и железа, наблюдаемый эффект может быть связан с частичной локализацией ионов Zn^{2+} в ближайших к позициям $12k$ тетраэдрическим узлам (подрешетка $2c$). Такое перераспределение ионов может способствовать снижению локальных искажений кристаллической структуры, уменьшению поля анизотропии и, как следствие, коэрцитивной силы феррита.

Полученные данные указывают на изменение локализации ионов Zn^{2+} в октаэдрических позициях подрешетки $12k$. После МИО интенсивность секстиплета от подрешетки $12k$ несколько возрастает. Изменение квадрупольного и изомерного сдвигов указывает на уменьшение степени локальных искажений октаэдров, являющихся ближайшими соседями этой подрешетки. Такой эффект возникает либо в результате дополнительных смещений ионов Fe^{3+} или кислорода относительно центра полиэдра, либо с упорядочением вакансий кислорода в ближайшем окружении ионов железа. Принимая во внимание ионные радиусы цинка и железа, наблюдаемый эффект можно связать с частичной локализацией ионов Zn^{2+} в тетраэдрической подрешетке феррита. Такое перераспределение ионов может быть связано с процессами упорядочения кислородных вакансий, способствующее снижению локальных искажений кристаллической структуры, уменьшению поля анизотропии и, как следствие, коэрцитивной силы феррита. Это обеспечивает уменьшение температуры Кюри примерно на 2%, намагниченности насыщения на 11% и коэрцитивной силы с 60 до 40 $\text{kA}/\text{м}$. Наблюдаемая тенденция изменения магнитных свойств ферритов указывает на возможность управления их параметрами посредством МИО и тем самым влиять

на резонансные характеристики устройств СВЧ на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Калужской области (проект № 23-21-10069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Turchenko V.A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 417. P. 130.
2. *Kojima H.* // In: Hand book of ferromagnetic materials. V. 3. Amsterdam, 1982. 305 p.
3. *Труханов С.В., Труханов А.В., Костишин В.Г. и др.* // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. № 3(9). С. 536; *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al.* // JETP. 2016. V. 123. No. 3. P. 461.
4. *Машковцева Л.С.* Получение и исследование структуры и магнитных свойств кристаллов твердых растворов на основе гексаферрита бария: Дис. ... канд. хим. наук. Челябинск: Южно-Урал. гос. ун-т, 2017. 146 с.
5. *Шипко М.Н., Костишин В.Г., Коровушкин В.В. и др.* // Тр. XIII междунар. конф. “Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов”. Ч. 2. (Курск, 2016). С. 241.
6. *Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржиж Е.А.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 826; *Alshits V.I., Darinskaya E.V., Koldaeva M.V., Petrzhik E.A.* // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. No. 5. P. 768.
7. *Коровушкин В.В., Костишин В.Г., Степович М.А., Шипко М.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 12. С. 1643; *Korovushkin V.V., Kostishyn V.G., Stepovich M.A., Shipko M.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 12. P. 1450.
8. *Шипко М.Н., Тихонов А.И., Степович М.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1090; *Shipko M.N., Tikhonov A.I., Stepovich M.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 8. P. 988.
9. *Viryus A.A., Kaminskaya T.P., Shipko M.N. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. Art. No. 012085.
10. *Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Степович М.А. и др.* // Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 2021. № 9. С. 80; *Shipko M.N., Sibirev A.L., Stepovich M.A. et al.* // J. Surface Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. No. 5. P. 970.
11. *Шипко М.Н., Степович М.А., Сибирев А.Л. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 11. С. 1528; *Shipko M.N., Stepovich M.A., Sibirev A.L. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 11. P. 1191.
12. *Шипко М.Н., Каминская Т.П., Степович М.А. и др.* // Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 2023. № 2. С. 17; *Shipko M.N., Kaminskaya T.P., Stepovich M.A. et al.* // J. Surface Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. No. 1. P. 186.

Modification of the local structure and properties of zinc-substituted hexagonal barium ferrites for microwave devices under magnetic pulsed processing

M. N. Shipko^{a,*}, V. V. Korovushkin^b, M. A. Stepovich^c, A. V. Trukhanov^b

^aIvanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia

^bThe National University of Science and Technology, Moscow, 119049 Russia

^cTsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia

*e-mail: michael-1946@mail.ru

The results of studies of the effect of magnetic pulse treatment on the local structure and magnetic properties of substituted ferrite for microwave devices are presented. The change in the magnetic properties of ferrites as a result of exposure to them by pulses of a weak magnetic field indicates the possibility of controlling the parameters of ferrites by means of a magnetic field and thereby influence the resonant characteristics of microwave devices based on them.

Keywords: barium ferrites, weak pulsed magnetic field, local distortions, magnetic properties