



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 10, 2023

Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарные методы в исследованиях наноструктур и наноматериалов

- Морфология частиц приземного аэрозоля в Москве по результатам анализа методом растровой электронной микроскопии
Д. П. Губанова, Н. В. Садовская, М. А. Иорданский, А. С. Авилов, В. М. Минашкин 1374
- Новый метод получения наноразмерных тисонитовых фаз
Р. М. Закалюкин, Е. А. Левкевич, В. В. Гребенев, Т. Ю. Глазунова, М. Е. Бузоверов, А. С. Кумсков 1381
- Фрактальный анализ магнитооптической визуализации перемагничивания постоянного магнита в импульсном поле
А. Д. Зигерт, Н. Б. Кузьмин, Н. Ю. Сдобняков, А. И. Иванова, Г. Г. Дунаева, Е. М. Семенова 1385
- О закономерностях формирования фрактальных структур на поверхности металлических пленок разной толщины
Д. В. Иванов, А. С. Антонов, Н. Б. Кузьмин, Н. Ю. Сдобняков, М. С. Афанасьев 1389
- Характеризация вертикально ориентированных углеродных нанотрубок методом силовой микроскопии пьезоотклика
М. В. Ильина, О. И. Соболева, М. Р. Польшванова, Д. И. Селиванова, С. А. Хубежов, О. И. Ильин 1397
- Электронно-микроскопическое исследование фазовых превращений в образцах из аустенитной стали 316L, полученных лазерной 3D печатью
Н. В. Казанцева, Н. И. Виноградова, Ю. Н. Козмец, И. В. Ежов, Д. И. Давыдов 1404
- Идентификация углеродных наночастиц в биологических образцах методами трансмиссионной электронной микроскопии
А. Г. Масютин, Е. К. Тарасова, Г. Е. Онищенко, М. В. Ерохина 1410
- Исследование влияния катионного замещения на образование микротрещин в Ni-обогащенных слоистых оксидах
И. А. Моисеев, А. А. Голубничий, А. П. Павлова, А. М. Абакумов 1416
- Стимулированная электронным пучком люминесценция в облученном ионами гелия гексагональном нитриде бора
Ю. В. Петров, О. Ф. Вывенко, О. А. Гогина, Т. В. Шаров, С. Ковальчук, К. Болотин 1423
- Деградация поверхности частиц меламина-формальдегида в пылевой плазме в неоне и криптоне
В. А. Полищук, Е. С. Дзиева, М. А. Ермоленко, В. Ю. Карасев 1430
- Электронная микроскопия и спектроскопия энергетических потерь электронов тонких пленок нитрида титана в $\text{TiN}_x/\text{La: HfO}_2 (\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)/\text{TiN}_x/\text{SiO}_2$
Е. И. Суворова, О. В. Уваров, А. А. Клименко, К. В. Чиж 1434
- Эволюция структуры оболочек полых субмикронных частиц SiO_2 в процессе термообработки
Н. С. Сухина, В. М. Масалов, И. И. Ходос, А. А. Жохов, Г. А. Емельченко 1441
- Влияние продолжительного отжига на морфологию и оптические свойства пленок ZnO , полученных магнетронным напылением
В. В. Томаев, В. А. Полищук, Н. Б. Леонов, Т. А. Вартанян 1446
- FeNi нанопроволоки как перспективный наполнитель магниточувствительного геля
Ю. А. Филиппова, А. С. Бижецкий, А. В. Папугаева, Д. В. Панов, С. А. Бедин, А. В. Шibaев, О. Е. Филиппова, И. В. Разумовская 1452

Волновые явления: физика и применения

Фотоника хлоропластов растений	
<i>Е. Р. Буханов, М. Н. Волочаев, С. А. Пятина</i>	1458
Генерация постоянного тока в дираковском кристалле в поле волны, поляризованной по фигуре Лиссажу	
<i>С. В. Крючков, Е. И. Кухарь, В. В. Тарасов</i>	1463
Проблема описания релаксационных мод в диэлектрической спектроскопии	
<i>А. А. Волков, С. В. Чучупал</i>	1468
Фазированная антенная решетка с цифровой схемой формирования многолучевой диаграммы направленности	
<i>Лу Гомин, П. Н. Захаров, А. Ф. Королев</i>	1473
Исследование перемежаемости вблизи границы фазовой синхронизации в системах со сложной топологией аттрактора	
<i>А. А. Тарасова, О. И. Москаленко</i>	1478
Локальный подход к теории открытых оптических квантовых систем и “нарушение” второго начала термодинамики	
<i>М. К. Алексашин, А. М. Башаров, А. И. Трубилко</i>	1482

Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)

Взаимосвязь между распределением спиновой волны по толщине ферритовой пластины и направлениями ее групповой и фазовой скоростей	
<i>Э. Г. Локк, С. В. Герус</i>	1494
Влияние обменного взаимодействия между магнитными слоями спин-инжекционного излучателя терагерцевого диапазона на эффективность его работы	
<i>С. Г. Чигарев, О. А. Бышевский-Конопко</i>	1499
Электромагнитный спектр молний из анализа космической скоростной киносъемки для изучения резонанса Шумана	
<i>А. Л. Филатов, Л. А. Луканина</i>	1503
Магнитные и резистивные характеристики гетероструктуры $\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в широком температурном интервале	
<i>В. Е. Сизов, Т. А. Шайхулов</i>	1507
Изучение локальных магнитных свойств ленточных аморфных сплавов $\text{Fe}(\text{Ni}, \text{Cu})(\text{SiB})$, полученных методом сверхбыстрого охлаждения	
<i>Т. П. Каминская, М. Н. Шипко, М. А. Степович, А. И. Тихонов, А. А. Вирюс, В. В. Попов</i>	1511
Особенности состава и магнитных свойств композитов на основе ультрадисперсных частиц NiFe_2O_4 , полученных в условиях низкотемпературной подводной плазмы	
<i>А. В. Хлюстова, М. Н. Шипко, М. А. Степович, А. В. Агафонов, Н. А. Сироткин, Е. С. Савченко</i>	1517

Contents

Vol. 87, No. 10, 2023

Modern Methods of Electron, Probe Microscopy and Complementary Methods in Research of Nanostructures and Nanomaterials

Morphology of surface aerosol particles in Moscow via scanning electron microscopy <i>D. P. Gubanova, N. V. Sadovskaya, M. A. Iordanskii, A. S. Avilov, V. M. Minashkin</i>	1374
A novel method for the preparation of nanosized tysonite phases <i>R. M. Zakalyukin, E. A. Levkevich, V. V. Grebenev, T. Yu. Glazunova, M. E. Buzoverov, A. S. Kumskov</i>	1381
Fractal analysis of magneto-optical visualization of the remagnetization of a permanent magnet in a pulsed field <i>A. D. Zigert, N. B. Kuz'min, N. Yu. Sdobnyakov, A. I. Ivanova, G. G. Dunaeva, E. M. Semenova</i>	1385
On regularities of the formation of fractal structures on the surface of metal films of different thickness <i>D. V. Ivanov, A. S. Antonov, N. B. Kuz'min, N. Yu. Sdobnyakov, M. S. Afanasiev</i>	1389
Characterization of vertically aligned carbon nanotubes by piezoresponce force microscopy <i>M. V. Il'ina, O. I. Soboleva, M. R. Polyvianova, D. I. Selivanova, S. A. Khubezhov, O. I. Il'in</i>	1397
Electron-microscopic study of phase transformations in 316L austenitic steel manufactured by laser 3D printing <i>N. V. Kazantseva, N. I. Vinogradova, Yu. N. Koemets, I. V. Ezhov, D. I. Davidov</i>	1404
Carbon nanoparticle identification using transmission electron microscopy methods in biological samples <i>A. G. Masyutin, E. K. Tarasova, G. E. Onishchenko, M. V. Erokhina</i>	1410
Study of the effect of cation substitution of the formation of microcracks in Ni-rich layered oxides <i>I. A. Moiseev, A. A. Golubnichiy, A. P. Pavlova, A. M. Abakumov</i>	1416
Electron beam stimulated luminescence of helium ion irradiated hexagonal boron nitride <i>Yu. V. Petrov, O. F. Vyvenko, O. A. Gogina, T. V. Sharov, S. Kovalchuk, K. Bolotin</i>	1423
Degradation of the surface of melamine formaldehyde particles in dusty plasma in neon and kripton <i>V. A. Polishchuk, E. S. Dзлиeva, M. A. Ermolenko, V. Yu. Karasev</i>	1430
Electron microscopy and electron energy loss spectroscopy of titanium nitride thin films in $\text{TiN}_x/\text{La: HfO}_2 (\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)/\text{TiN}_x/\text{SiO}_2$ <i>E. I. Suvorova, O. V. Uvarov, A. A. Klimenko, K. V. Chizh</i>	1434
Evolution of the structure of shells of hollow submicron SiO_2 particles during heat treatment <i>N. S. Sukhinina, V. M. Masalov, I. I. Khodos, A. A. Zhokhov, G. A. Emel'chenko</i>	1441
Effect of prolonged annealing on the morphology and optical properties of ZnO films produced by magnetron sputtering <i>V. V. Tomaev, V. A. Polishchuk, N. B. Leonov, T. A. Vartanyan</i>	1446
FeNi nanowires as a promising filler for magnetic sensitive gel <i>Y. A. Filippova, A. S. Bizhetskiy, A. V. Papugaeva, D. V. Panov, S. A. Bedin, A. V. Shibaev, O. E. Philippova, I. V. Razumovskaya</i>	1452

Wave Phenomena: Physics and Applications

Photonics of plant chloroplasts <i>E. R. Bukhanov, M. N. Volochaev, S. A. Pyatina</i>	1458
--	------

Direct current generation in Dirac crystal in the field of the wave polarized by Lissajous figure <i>S. V. Kryuchkov, E. I. Kukhar, V. V. Tarasov</i>	1463
The problem of description of relaxation modes in the dielectric spectroscopy <i>A. A. Volkov, S. V. Chuchupal</i>	1468
Phased antenna array with digital scheme formation multibeam radiation pattern <i>Lu Guoming, P. N. Zakharov, A. F. Korolev</i>	1473
Analysis of intermittency near the boundary of the phase synchronization in systems with complex topology of attractor <i>A. A. Tarasova, O. I. Moskalenko</i>	1478
The local approach to the theory of open optical quantum systems and “violation” of the second law of thermodynamics <i>M. K. Aleksashin, A. M. Basharov, A. I. Trubilko</i>	1482

Electromagnetic Field and Materials (Fundamental Physical Research)

Relationship between the spin wave distribution across a ferrite plate thickness and the directions of wave’s group and phase velocities <i>E. H. Lock, S. V. Gerus</i>	1494
Influence of the exchange interaction between the magnetic layers of a THz spin-injection emitter on its operation efficiency <i>S. G. Chigarev, O. A. Byshevski-Konopko</i>	1499
Electromagnetic spectrum of lightning from space high-speed shooting analysis to study Schumann resonance <i>A. L. Filatov, L. A. Lukanina</i>	1503
Magnetic and resistive characteristics of the SrMnO ₃ /La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ heterostructure in a wide temperature range <i>V. E. Sizov, T. A. Shaikhulov</i>	1507
Study of the local magnetic properties of Fe(Ni,Cu)(SiB) ribbon amorphous alloys produced by ultrafast cooling <i>T. P. Kaminskaya, M. N. Shipko, M. A. Stepovich, A. I. Tikhonov, A. A. Viryus, V. V. Popov</i>	1511
Features of the composition and magnetic properties of composites based on ultrafine particles NiFe ₂ O ₄ produced under low-temperature underwater plasma <i>A. V. Khlyustova, M. N. Shipko, M. A. Stepovich, A. V. Agafonov, N. A. Sirotkin, E. S. Savchenko</i>	1517

**Современные методы электронной,
зондовой микроскопии
и комплементарные методы
в исследованиях наноструктур
и наноматериалов**

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **А. Л. Толстихина**

УДК 620.187:551.510.42

МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ ПРИЗЕМНОГО АЭРОЗОЛЯ В МОСКВЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АНАЛИЗА МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. Д. П. Губанова¹, *, Н. В. Садовская², М. А. Иорданский¹,
А. С. Авилов², В. М. Минашкин³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт физики атмосферы имени А.М. Обухова Российской академии наук”, Москва, Россия

²Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр

“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Москва, Россия

³Федеральное государственное унитарное предприятие

“Всероссийский научно-исследовательский институт “Центр” Минпромторга России”, Москва, Россия

*E-mail: gubanova@ifaran.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа исследованы морфология и состав аэрозольных частиц в приземном слое атмосферы Москвы с учетом сезонных и синоптико-метеорологических условий. Выявлены основные морфологические типы частиц природного и антропогенного происхождения.

DOI: 10.31857/S036767652370240X, EDN: OIXSEY

ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1, 2], благодаря уникальности и изменчивости своих свойств аэрозоли играют активную роль в атмосферных процессах, оказывающих воздействие на состояние биосферы и приводящих к изменению климата Земли. Эта роль возрастает в условиях крупного промышленного мегаполиса, при наличии локальных источников генерации частиц и особого режима воздушных потоков, формируемого плотной застройкой, микроклиматом и рельефом города. При этом в приземном слое городской атмосферы аэрозольные частицы, загрязняя различные объекты окружающей среды, могут негативно влиять на здоровье и жизнедеятельность человека.

Реакционная способность аэрозольных частиц в атмосферных гетерогенных процессах, зависящая от их морфологии и элементного состава, определяет изменчивость газо-аэрозольного состава атмосферы, ее радиационных и оптических характеристик, а также специфику образования и свойств облаков [2]. Кроме того, строение и состав аэрозольных частиц служат своеобразным индикатором антропогенных и природных источников эмиссии аэрозолей в городскую среду, в том числе за счет регионального и дальнего атмосферного переноса загрязняющих примесей.

В последние годы в мире изучению морфологии частиц атмосферных аэрозолей уделяется большое внимание, (например, [3–13]). В этих публикациях, в частности, рассмотрены форма, размер и элементный состав частиц антропогенного и природного происхождения в разные сезоны в различных регионах мира, идентифицированы их основные источники в городах. Интересные результаты научной экспедиции в центральные Гималаи описаны в [14]. Выявлено, что по морфологии и элементному составу аэрозольные частицы в высокогорных Гималаях (г. Эверест) сопоставимы с аэрозолями в Центральной Азии и Арктике, а вклад в состав атмосферного аэрозоля в Гималаях может вносить перенос примесей из северо-западной части Индии.

Информация, важная для моделирования климатических эффектов аэрозолей, получена о морфологии и составе минеральной пыли [15, 16] и углеродсодержащих частиц, образующихся в различных процессах горения (летучая зола, сажа, органический углерод, шарики смолы и др.), включая результаты численных экспериментов [3, 18–23].

Несмотря на актуальность вопроса, в последние годы опубликовано немного работ отечественных ученых, связанных с морфологией аэрозольных частиц в атмосфере. Они относятся

к натурным и лабораторным исследованиям микроструктуры и состава углеродсодержащих аэрозольных частиц различной природы [24, 25], а также нерастворимых аэрозолей в снежном покрове, например, [26, 27].

Настоящее исследование связано с определением морфологии и элементного состава отдельных микрочастиц аэрозолей, содержащихся в приземном слое атмосферы Московского мегаполиса, с учетом сезонной изменчивости и различных синоптико-метеорологических условий.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований являлись отдельные частицы атмосферного аэрозоля, содержащиеся в аэрозольных пробах. Пробы отбирали в ходе комплексного эксперимента по изучению изменчивости физико-химических характеристик приземного аэрозоля, реализуемого в ИФА им. А.М. Обухова РАН в 2019–2022 гг. [28]. Пункт наблюдений располагался в административно-деловом центре столицы, на территории института (Пыжевский пер., д. 3). Забор аэрозольных проб осуществляли на высоте 2 м от подстилающей поверхности на гидрофобные мембранные фильтры из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и волокнистые фильтры из ткани Петрянова с помощью малообъемного пробоотборника воздуха. Время отбора проб составляло от 12 до 24 ч в разные дни в зависимости от сезона, синоптической обстановки и метеорологических условий. Были отобраны пробы при различном уровне аэрозольного загрязнения атмосферы мегаполиса: при высоком росте концентрации приземного аэрозоля вследствие регионального переноса аэрозолей горения или дальнего переноса пыли, а также во время работы близкого интенсивного локального источника; в период локдауна из-за пандемии COVID-19 при снижении антропогенной нагрузки в городе; при доминировании неблагоприятных метеорологических условий, способствующих накоплению загрязняющих примесей в воздухе; при значительном очищении атмосферы от аэрозольных частиц во время господства арктических воздушных масс и др.

Изучение свойств отдельных аэрозольных частиц проводили электронно-зондовыми методами, которые уже давно нашли широкое применение при решении подобных задач [2–4, 6, 7, 10, 12, 13, 29]. В настоящем исследовании при морфологическом анализе аэрозольных частиц применяли метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM 7500F фирмы JEOL (Япония). Изображения получали в режиме вторичных электронов, так как этот режим обеспечивал наиболее высокое разрешение (при энергии

первичного пучка 15 кэВ разрешение составляло 1.5 нм). Исследовали образцы сухих фильтров с пробой (аэрозольными частицами), случайным образом вырезанные из основных фильтров, размером примерно 5 мм². С целью исключения зарядки, возникающей в диэлектриках под действием электронного зонда, на поверхность образцов методом магнетронного распыления наносили металлическую пленку платины толщиной 5 нм. При различных увеличениях ($\times 1000$ – $\times 45000$) получали по три или более изображений каждого образца.

Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) определяли локальный элементный состав отдельных частиц, размеры которых были сопоставимы с размером области генерации характеристического рентгеновского излучения. В случае более мелких частиц (например, 100 нм) исследовали их агломераты. Использовали аналитическую приставку к растровому электронному микроскопу – энергодисперсионный микроанализатор INCA Penta FET-x3 фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Великобритания). Анализатор был оборудован кремний-литиевым детектором с азотным охлаждением, разрешение по углероду составляло 129 эВ. Калибровку детектора осуществляли по излучению $CoK\alpha$ от эталонного металлического кобальта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования проанализировано более 1900 частиц атмосферного аэрозоля, идентифицированных в 189 аэрозольных пробах, отобранных в Москве в разные сезоны 2019–2022 гг. Выявлены типичные группы частиц в составе приземного аэрозоля Московского мегаполиса, имеющие различную морфологию, состав и происхождение. Формы частиц варьируются от фрактальных агрегатов сфер (агломераты сажевых частиц) до частиц неправильной формы биогенного и минерального происхождения. Размеры обнаруженных частиц меняются в широком диапазоне: от десятков нанометров до десятков микрон.

Все исследованные частицы можно условно разделить на три основные группы:

- частицы/агломераты частиц антропогенного происхождения, образующиеся в процессах горения, при промышленной деятельности и работе транспорта;
- частицы/агломераты частиц минерального происхождения;
- биогенные частицы/агломераты частиц (биоаэрозоли).

Группа частиц антропогенного происхождения состоит в основном из углеродсодержащих частиц и частиц, обогащенных серой, тяжелыми металлами и иными антропогенными элемента-

ми. В условиях промышленного мегаполиса они имеют многочисленные локальные источники, деятельность которых и обуславливает специфику морфологической структуры и состава частиц, а также их сезонную изменчивость. Их эмиссии вкуче с эмиссией газовых примесей (SO_2 , NO_2 , ЛОС и др.) вносят существенный вклад в атмосферную химию, усложняя гомогенные и гетерогенные процессы в атмосфере.

В наших исследованиях в данной группе при анализе аэрозольных проб в разные сезоны наиболее часто идентифицировали агломераты сажевых частиц (рис. 1а), являющихся одними из самых сильных загрязняющих примесей атмосферы. Первичные сферические частицы атмосферной сажи размером до нескольких десятков нм участвуют в процессе агрегации и образуют фрактальные кластеры, состоящие из десятков и сотен первичных частиц. Результаты исследований, подобные нашим, опубликованы в ряде работ, например, в [3, 5, 7, 15, 21]. В теплые сезоны года (лето, осень) в составе приземного аэрозоля в Москве были обнаружены частицы летучей золы (рис. 1б). Они представляют собой алюмосиликатные сферы сгорания диаметром 2–10 мкм, выделяемые при сжигании угля. Летучая зола по элементному составу отличается высоким содержанием кислорода, алюминия и силикатов и может быть обогащена углеродом, железом, кальцием. Элементный состав летучей золы может изменяться за счет обогащения такими элементами, как, углерод, железо, кальций [3]. В атмосфере крупных городов летучую золу выявляют достаточно часто [3, 7, 11], ее источником могут служить также выбросы с железных дорог [30]. Кроме рассмотренных типов, в аэрозольных пробах были идентифицированы одиночные крупные (размером от нескольких до 10 мкм) углеродсодержащие частицы сферической или овальной формы с примесью минеральных элементов и серы, а также сложные агломераты из углеродсодержащих, почвенных и кристаллических частиц, обогащенных Na, K, Mg, Ca, Al и др. Аналогичные результаты были получены другими исследователями [6, 7].

В зимних пробах были обнаружены агломераты серосодержащих частиц в форме кристаллов или блоков (рис. 1в) с примесью кальция, солей, силикатов и в некоторых случаях — со следами тяжелых металлов. Элементный состав этих частиц свидетельствует о том, что наиболее вероятные их источники связаны с антропогенной деятельностью. В отдельных пробах летом 2021 г. было выявлено небольшое количество агломератов частиц гипса, который может иметь как минеральное происхождение, так и образовываться в результате охлаждения и разбавления дымовых газов при сжигании. Элементный состав гипса отличается атомным соотношением серы и кальция 1 : 1 и наличием большого количества кисло-

рода [3]. В наших исследованиях также были идентифицированы частицы минерального и антропогенного происхождения различной структуры и состава, содержащие незначительное количество серы: от частиц алюмосиликатов или солей неправильной формы до фрактальных агрегатов сажевых частиц.

Частицы, обогащенные металлами (Pb, Ti, Cr, Cu, Mn, Ni), были выявлены в аэрозольных пробах, отобранных в разные сезоны. В следовых и незначительных количествах они находились в алюмосиликатах, частицах солей, фрактальных агрегатах сажи, а также в железистых частицах. Одним из городских источников этих частиц является ресуспендирование дорожной пыли в результате износа шин, истирания механических частей транспортных средств, сжигания масел и др. [7]. Кроме того, источники вышеупомянутых частиц металлов могут быть связаны с работами, в которых используются строительные материалы (цементы, сталь, железо и др.).

В холодное время года (осень, зима, ранняя весна) в аэрозольных пробах доминировали частицы солей или солей с примесью алюмосиликатов, имеющие антропогенное происхождение. Их высокое содержание в приземном слое атмосферы в Москве в холодные сезоны обусловлено интенсивным применением службами городского хозяйства противогололедных реагентов и моющих составов для дорожных покрытий. В уникальных условиях локдауна в Москве при пандемии COVID-19 весной 2020 г. городскими службами регулярно проводилась масштабная дезинфекция улиц и дорог с использованием хлорсодержащих препаратов (гипохлорит натрия, хлорная известь и др.). Данные факторы обусловили высокое содержание в составе атмосферного аэрозоля в Москве обогащенных хлором частиц (рис. 1з). Однако в целом в теплые сезоны в пробах идентифицировали достаточно малое количество хлорсодержащих частиц, что свидетельствует об отсутствии сильных локальных городских источников хлора в это время года.

В составе приземного аэрозоля природного (почвенного) происхождения в Москве доминируют частицы алюмосиликатной группы. Алюмосиликаты являются основным типом соединений в земной коре и составляют в пересчете на массу около 75% [7]. Результаты морфологического анализа наших проб показали, что частицы и агломераты частиц алюмосиликатов содержатся в большом количестве в аэрозолях Москвы, особенно в теплые сезоны года, и являются основными природными загрязнителями атмосферы. Обнаруженные алюмосиликатные частицы имеют неправильную форму с размером от нескольких мкм до десятков мкм и в основном состоят из оксидов Al и Si с различным количеством Ca, Fe, K,

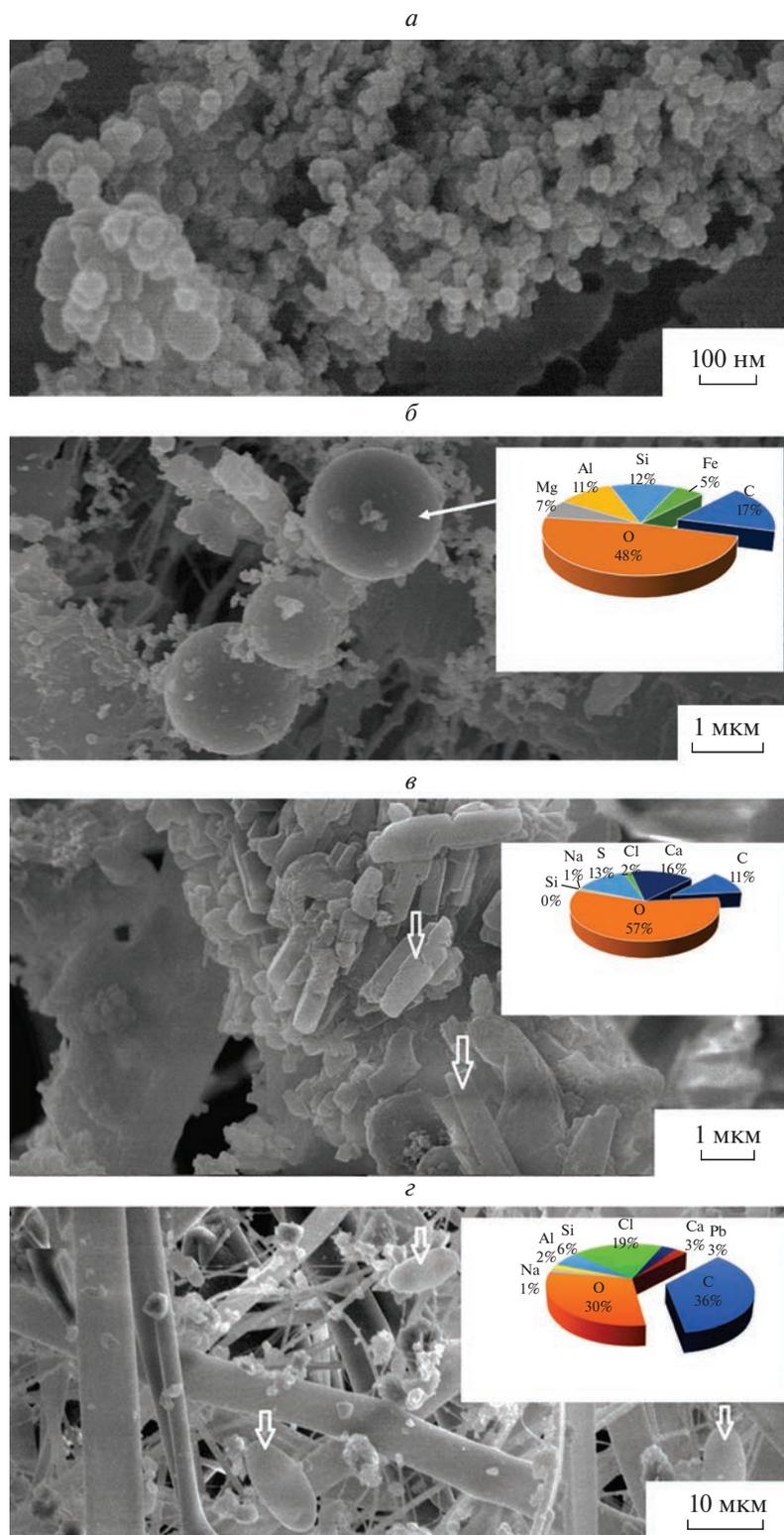


Рис. 1. РЭМ-изображения и элементный состав (на врезке) углеродсодержащих аэрозольных частиц в приземном слое атмосферы Московского мегаполиса: типичные агломераты сажевых частиц (а), частицы летучей золы (б), кристаллы серосодержащих частиц с примесью кремния и солей (в), хлорсодержащие частицы (г), обнаруженные в аэрозольной пробе весной 2020 г. после масштабной дезинфекции улиц Москвы в период локдауна из-за пандемии COVID-19.

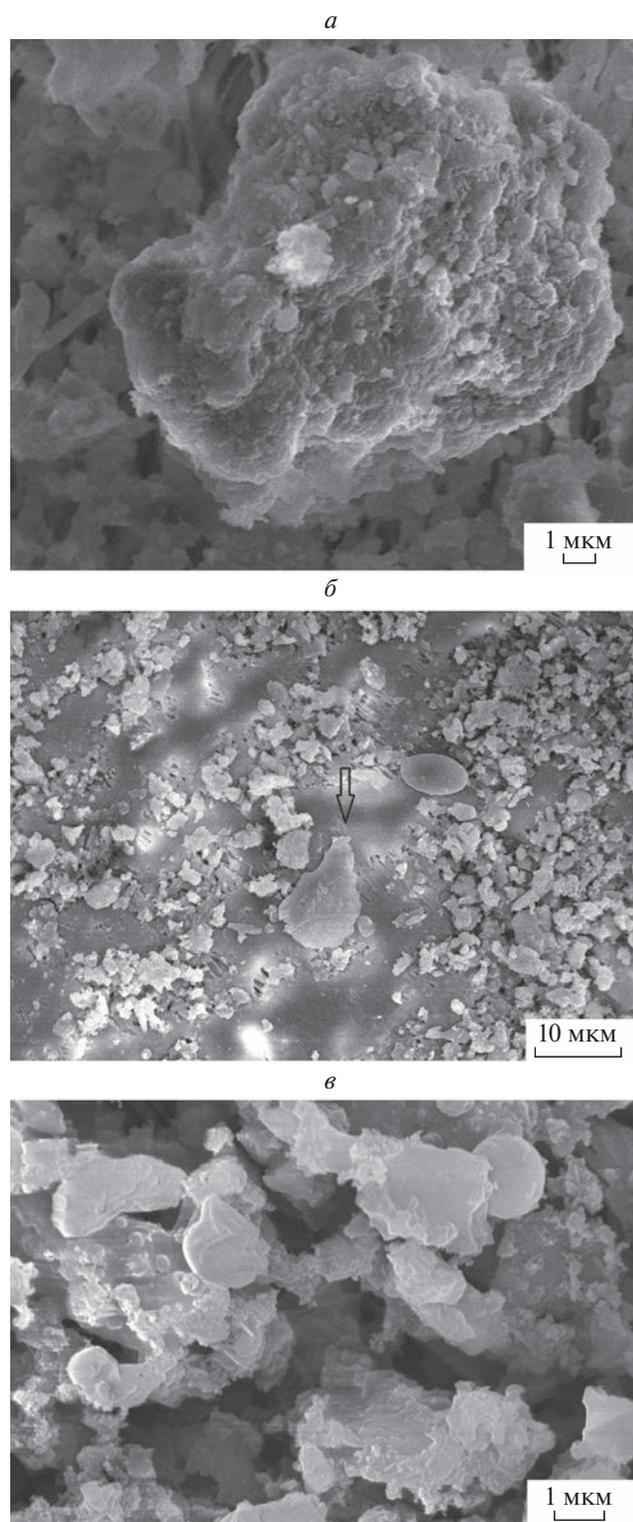


Рис. 2. РЭМ-изображения минеральных аэрозольных частиц в приземном слое атмосферы Московского мегаполиса: силикат алюминия и кальция (*а*), калиевый полевой шпат (*б*), глинистая частица (*в*).

Mg. Наибольшее количество идентифицированных в пробах алюмосиликатов составляли силикаты алюминия и кальция (гроссуляры), электронное микроизображение которых представлено на рис. 2*а*. Также были выявлены силикаты алюминия и магния, силикаты алюминия, магния и железа, калиевый полевой шпат (рис. 2*б*), глина (рис. 2*в*), кварц и иные виды алюмосиликатов и силикатов со следами других частиц минеральной пыли. Особенно большое количество почвенных частиц в составе приземного аэрозоля в Москве наблюдали в периоды аномально высокого аэрозольного загрязнения атмосферы вследствие дальнего и регионального переноса пыли в Московский регион или во время работы близкого интенсивного локального антропогенного источника [28, 31]. Подобные результаты были опубликованы в ряде статей, посвященных исследованию морфологических характеристик аэрозольных частиц в мегаполисах Восточной Азии [7, 16, 17]. В холодное время года в аэрозольных пробах найдено незначительное количество алюмосиликатов с примесью солей и тяжелых металлов, что в данном случае свидетельствует об антропогенной составляющей происхождения таких частиц в приземном аэрозоле в Москве.

Аэрозольные частицы биологического происхождения (биоаэрозоли) играют жизненно важную роль во взаимодействии между атмосферой, биосферой, климатом и здоровьем населения и представляют собой переносимые по воздуху частицы или крупные молекулы, которые либо являются живыми, переносят живые организмы, либо выделяются живыми организмами (например, бактерии, споры грибов, вирусы, пыльца, биопленки, остатки клеток и др.) [1, 2]. В Москве биоаэрозоли были обнаружены в теплые сезоны (весна–осень), причем в пробах доминировали пыльца растений и споры грибов (рис. 3). Их элементный состав включает углерод и кислород со следами некоторых элементов (Na, Mg, Ca, K, Al, Fe, Si, S, P). В отдельных биогенных частицах также были выявлены следы тяжелых металлов (Pb, Cu) и солей, обусловленные эмиссиями от локальных антропогенных источников.

Редкий результат был получен при исследовании морфологической структуры частиц в составе приземного аэрозоля в Москве летом 2021 г. В 4-х пробах идентифицирован еще один вид биоаэрозолей – брохосомы (рис. 4), представляющие собой квазисферические полые пористые образования размером 0.2–0.7 мкм [32], схожие по геометрической структуре с молекулами фуллерена C₆₀ [33]. Подобные результаты в Московском мегаполисе получены впервые.

Биоаэрозоли различных видов, включая брохосомы, в составе приземного воздуха городов и урбанизированных районов были идентифици-

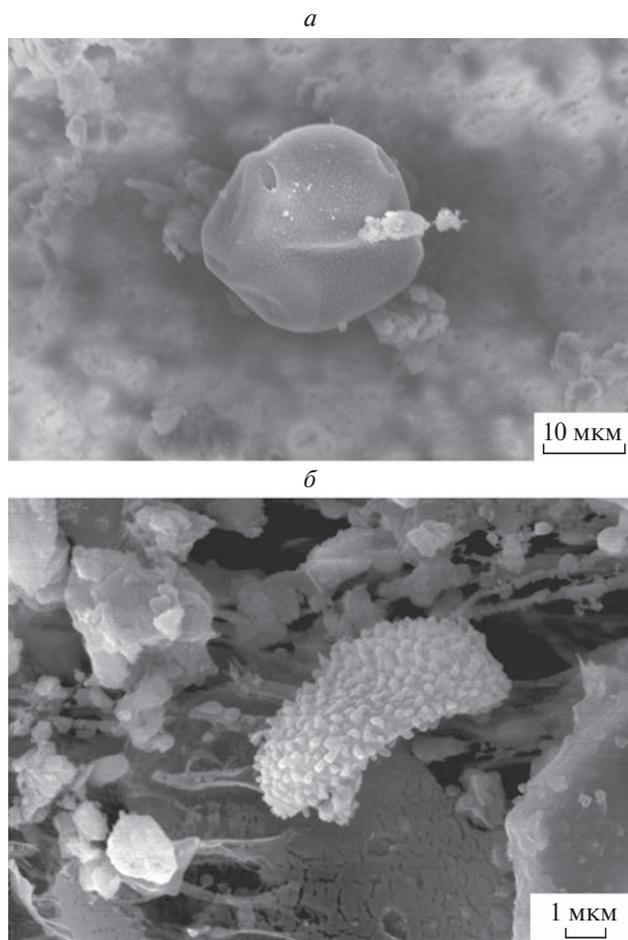


Рис. 3. РЭМ-изображения биогенных аэрозольных частиц (биоаэрозолей) в приземном слое атмосферы Московского мегаполиса: пыльца (*а*); конидиоспора (*б*).

рованы в зарубежных исследованиях, в частности, в работах [3, 7, 15, 34]. В отечественной литературе подобная информация встречается редко, например, [35, 36], а сведения о брохосомах в составе приземных аэрозолей вовсе отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РЭМ и РСМА исследованы морфология и состав отдельных частиц в составе приземного аэрозоля в Московском мегаполисе в разные сезоны 2019–2022 г. и при различных синоптико-метеорологических условиях. По результатам морфологического анализа проб выявлены основные типы аэрозольных частиц антропогенного и природного происхождения. К первой группе относятся фрактальные кластеры сажи, летучая зола, серосодержащие и солевые частицы, а также частицы, обогащенные тяжелыми металлами. Их эмиссия в городской воздух обусловлена различными локальными источниками (предприятия

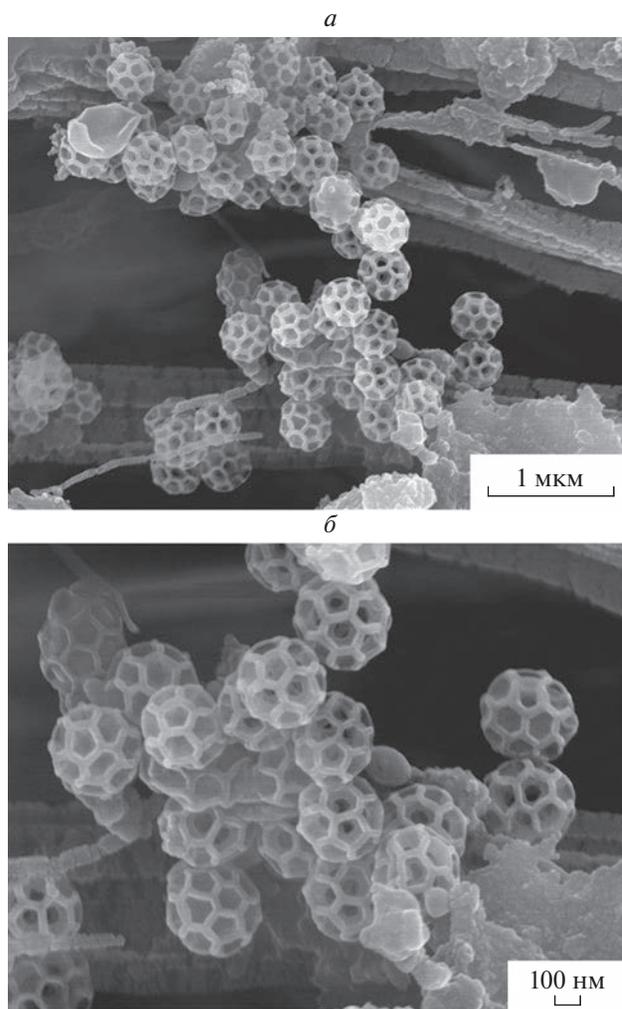


Рис. 4. РЭМ-изображения брохосом, обнаруженных в составе приземного аэрозоля в Москве летом 2021 г., полученные при различных увеличениях: $\times 23000$ (*а*), $\times 50000$ (*б*).

теплоэнергетики и общепита, промышленное производство, выбросы от транспорта и др.). Ко второй группе принадлежат минеральные частицы, состоящие из различных типов силикатов и алюмосиликатов. Их источники связаны с подстилающей поверхностью в теплое время года, а также с региональным и дальним переносом пылевого аэрозоля. Также в составе приземного аэрозоля в Москве обнаружены биоаэрозоли: споры грибов, пыльца растений, органические волокна и брохосомы. Идентификация последних – редкий и новый результат, впервые полученный при натуральных наблюдениях характеристик приземного аэрозоля в Москве и в других регионах России.

Работа выполнена в рамках тем государственных заданий ИФА им. А.М. Обухова РАН и ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН”, а

также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-05-50088; Микромир).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. 2nd edition. N.Y.: Wiley, 2006. 1232 p.
2. Pósfai M., Buseck P.R. // Annu Rev. Earth Planet. Sci. 2010. V. 38. No. 1. P. 17.
3. Kang E., Park I., Lee Y.J. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. No. 7. Art. No. 6016.21.
4. Yue W., Li X., Liu J. et al. // Sci. Total. Environ. 2006. V. 368. No. 2–3. P. 916.
5. Mishra S.K., Saha N., Singh S. et al. // MAPAN. 2017. V. 32. No. 3. P. 229.
6. Li W., Shao L., Wang Z. et al. // J. Environ. Sci. 2010. V. 22. No. 4. P. 561.
7. Pachauri T., Singla V., Satsangi A. et al. // Aerosol Air Qual. Res. 2013. V. 13. No. 2. P. 523.
8. Murari V., Kumar M., Singh N. et al. // J. Atmos. Chem. 2016. V. 73. P. 165.
9. Ueda S., Osada K., Takami A. // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. No. D17. Art. No. D17207.
10. Genga A., Siciliano T., Siciliano M. et al. // Environ. Monit. Assess. 2018. V. 190. No. 8. P. 456.
11. Ebert M., Müller-Ebert D., Benker N. et al. // J. Environ. Monit. 2012. V. 14. No. 12. P. 3257.
12. Karaca F., Anil I., Yildiz A. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2019. V. 26. No. 23. P. 24020.
13. Longoria-Rodríguez F.E., González L.T., Mancilla Y. et al. // Toxics. 2021. V. 9. P. 37.
14. Mugica V., Maubert M., Torres M. et al. // J. Aerosol Sci. 2002. V. 33. No. 1. P. 91.
15. Cong Z., Kang S., Dong S. et al. // Environ. Monit. Assess. 2010. V. 160. No. 14. P. 323.
16. Shao L., Li W., Yang S. et al. // Sci. China Ser. D. 2007. V. 50. No. 6. P. 953.
17. Mishra S.K., Agnihotri R., Yadav P.K. et al. // Aerosol Air Qual. Res. 2015. V. 15. P. 974.
18. Tumolva L., Park J.-Y., Kim J. et al. // Aerosol Sci. Technol. 2010. V. 44. No. 3. P. 202.
19. China S., Mazzoleni C., Gorkowski K. et al. // Nature Commun. 2013. V. 4. Art. No. 2122.
20. Liu L., Kong S., Zhang Y. et al. // Sci. Reports. 2017. V. 7. Art. No. 5047.
21. China S., Salvadori N., Mazzoleni C. // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. No. 6. P. 3128.
22. Qin Z., Zhang Q., Luo J. et al. // Environ Res. 2022. V. 214. Part 2. Art. No. 113895.
23. Wu Yu., Cheng T., Zheng L. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 168. P. 158.
24. Поповичева О.Б., Кустлер М., Киреева Е.Д. и др. // Изв. РАН. Физ. атм. и океана. 2017. Т. 53. № 1. С. 56; Popovicheva O.B., Kireeva E.D., Persiantseva N.M. et al. // Izv. Atmos. Ocean. Phys. 2017. V. 53. № 1. P. 49.
25. Поповичева О.Б., Козлов В.С., Рахимов Р.Ф. и др. // Опт. атм. и океана. 2016. Т. 29. № 4. С. 323.
26. Shevchenko V.P., Vorobyev S.N., Krickov I.V. et al. // Atmosphere. 2020. V. 11. P. 1184.
27. Топчая В.Ю., Чечко В.А., Шевченко В.П. // Опт. атм. и океана. 2012. Т. 25. № 6. С. 518.
28. Gubanova D.P., Vinogradova A.A., Iordanskii M.A., Skorokhod A.I. // Atmosphere. 2022. V. 13. P. 574.
29. Sielicki P., Janik H., Guzman A. et al. // Crit. Rev. Analyt. Chem. 2011. V. 41. P. 314.
30. Suzuki K., Takii T., Tomiyasu et al. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. No. 19. P. 7022.
31. Gubanova D., Chkhetiani O., Vinogradova A. et al. // AIMS Geosci. 2022. № 8(2). P. 277.
32. Rakitov R., Moysa A.A., Kopylov A.T. et al. // Insect Biochem. Mol. Biol. 2018. V. 94. P. 10.
33. Трошин П.А., Любовская Р.Н. // Усп. химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 323.
34. Valsan A.E., Priyamvada H., Ravikrishna R. et al. // Atmos. Environ. 2015. V. 122. P. 321.
35. Бородулин А.И., Сафатов А.С., Белан Б.Д., Панченко М.В. // ДАН. 2002. Т. 385. № 1. С. 113; Boro-dulin A.I., Safatov A.S., Belan B.D., Panchenko M.V. // Dokl. Biol. Sci. 2002. V. 385. No. 1–6. P. 285.
36. Андреева И.С., Сафатов А.С., Пучкова Л.И. и др. // Опт. атм. и океана. 2021. Т. 34. № 6(389). С. 408.

Morphology of surface aerosol particles in Moscow via scanning electron microscopy

D. P. Gubanova^a*, N. V. Sadovskaya^b, M. A. Iordanskii^a, A. S. Avilov^b, V. M. Minashkin^c

^aObukhov Institute of Atmospheric Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia

^bFederal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics of the Russian Academy of Sciences”, Moscow, 119333 Russia

^cAll-Russian Scientific Research Institute “Center” of the Ministry of Industry and Trade, Moscow, 123242 Russia

*e-mail: gubanova@ifaran.ru

The morphology and composition of aerosol particles in the surface Moscow atmosphere have been studied by scanning electron microscopy and X-ray spectral microanalysis. The results are interpreted considering seasonal, synoptic, and meteorological conditions. The main morphological types of particles of natural and anthropogenic origin are revealed.

УДК 544.6.018.462.2

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТИСОНИТОВЫХ ФАЗ

© 2023 г. Р. М. Закалюкин^{1, 2, *}, Е. А. Левкевич^{1, 2}, В. В. Гребенев¹,
Т. Ю. Глазунова³, М. Е. Бузоверов³, А. С. Кумсков¹

¹Федеральное государственное учреждение

“Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”,
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: ruslan@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Нанопорошки тисонитовых твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$) впервые синтезированы термическим разложением трифторацетатов лантана и бария. Полученные образцы охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и импедансной спектроскопии. Обнаружено, что наночастицы являются кристаллическими и имеют характерные размеры 20–75 нм. Ионная проводимость твердых растворов в диапазоне до 300°C определяется поверхностными явлениями на границах частиц.

DOI: 10.31857/S0367676523702411, EDN: WXFFZT

ВВЕДЕНИЕ

Получение наночастиц фторидных материалов актуально для создания оптических керамик и фторидных стекол [1–3], фтор-ионных проводников [4–8] и катализаторов [9, 10].

К настоящему времени существует целый набор методик получения порошков фторидов, в том числе и с различными легирующими добавками. Первоначально нанопорошки фторидов получали из водных растворов осаждением или распылением раствора с последующим высушиванием. Метод осаждения из водных растворов довольно прост в реализации, но получаемые частицы агломерированы и имеют высокую гидратированность, что приводит к их частичному пиролизу при высушивании [11–14].

Механохимический метод синтеза довольно универсален [15, 16]. Фториды подвергают совместному помолу, в ходе которого происходит синтез необходимых порошков. Загрязненность продукта абразивом и пиролизу, который может протекать при помолу на воздухе, ограничивают применимость данного метода.

Метод синтеза в расплаве нитратов щелочных металлов характеризуется высокой скоростью синтеза и использованием более доступных исходных реактивов [17–19]. Проблемой является

дальнейшая очистка порошка от следов нитратов водными растворами, что является источником примесей и приводит к возможному пиролизу при дальнейшем высушивании образцов.

Предложенный в данной работе метод термического разложения трифторацетатов обладает рядом преимуществ: синтез происходит в одну технологическую стадию, выделяющиеся продукты термического разложения препятствуют пиролизу порошков фторидов. Использование трифторацетатов смешанного состава открывает путь к синтезу твердых растворов [20–23].

Таким образом, цель нашей работы – показать возможность синтеза фторидов редкоземельных элементов на примере фторида лантана и твердых растворов замещения с барием $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$) осуществляли термическим разложением при 550°C на воздухе трифторацетатов лантана и бария, полученных сокристаллизацией из водного раствора. Исходную смесь трифторацетатов получали растворением карбоната бария BaCO_3 (ч. д. а.) и гексагидрата карбоната лантана $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

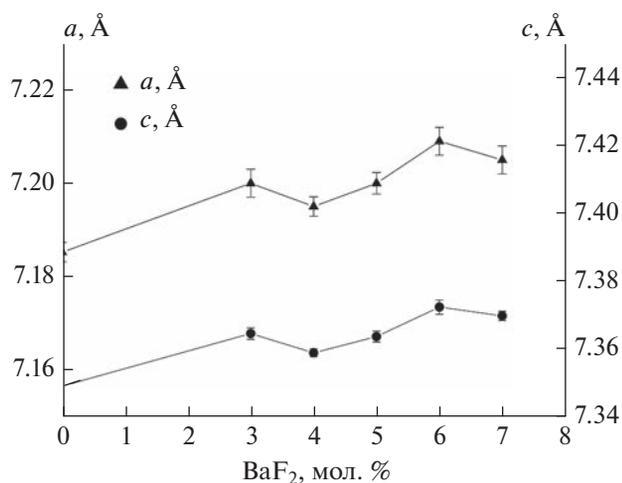


Рис. 1. Изменение параметров тисонитовой ячейки для синтезированных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$) в зависимости от содержания BaF_2 .

(х. ч.) в необходимых соотношениях в водном растворе трифторуксусной кислоты CF_3COOH (ч.). Раствор упаривали до полного удаления влаги. Полученную массу трифторацетатов количественно переносили в тигель для термического разложения. Масса полученного продукта (фторидов) отличалась от рассчитанной теоретически менее чем на 1%. Основываясь на методике синтеза фторидов разложением трифторацетатов, описанной в работах [22–24], полагаем, что состав соответствует фторидам и соотношение катионов соответствует исходно заданным значениям. Однофазность продукта в дальнейшем была подтверждена методом рентгенофазового анализа. В процессе образования фторидов реакция пирогидролитического разложения подавляется атмосферой большого количества образующихся газообразных продуктов, в том числе фторпроизводных. Это подтверждено проведением реакции термического разложения в токе аргона для образца $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0.05$), что привело к образованию продукта, идентичного полученному на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Shimadzu XRD 6000. Условия съемки: диапазон углов 2θ от 20° до 60° , шаг 0.02° , усреднение в точке 2 с, излучение $\text{CuK}\alpha$ с графитовым монохроматором. Полнопрофильный анализ проводили с использованием программы WinXPOW.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии диспергировали в ацетоне ультразвуком и наносили на сетки с микропористыми аморфными пленками углерода (SPI, США). Исследования выполняли на электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific (США) с ускоряющим напряжением 200 кВ. В процессе исследования морфологии, состава и размера частиц

применяли методы ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), ВРЭМ (высокоразрешающая электронная микроскопия), ПРЭМ (просвечивающая растровая электронная микроскопия), EDXS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия).

Для электрофизических измерений порошки прессовали в таблетки диаметром 4 мм и толщиной ~ 1 мм (~ 660 МПа). Плотность таблеток составляла 50–60% от рентгеновской плотности. В качестве контактов использовалась серебряная паста. Исследования методом импедансной спектроскопии проводили в режиме ступенчатого нагревания со стабилизацией температуры в диапазоне температур от 35 до 300°C и частот от 14 МГц до 1 Гц на установке Novoterm1200 с анализатором импеданса Alpha-A (Novocontrol Technologies, Германия). Годографы импеданса обрабатывали методом эквивалентных электрических схем в программе ZView (Scribner associates).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе индирования порошковых рентгеновских дифрактограмм образцов была обнаружена одна фаза — тисонит на основе LaF_3 , параметры чистого трифторида лантана согласуются с данными ICDD #32-0483. Значения параметров ячейки твердого раствора увеличиваются с увеличением процентного содержания BaF_2 в составе (рис. 1). При достижении концентрации бария в 4 мол. % наблюдается аномалия на зависимости параметров элементарной ячейки от состава твердых растворов. Стоит отметить, что подобное поведение параметров ячейки наблюдалось и для монокристаллических образцов, хотя авторы его не отметили [8], проводимость монокристалла этого состава близка к максимальной ионной проводимости (состав 5 мол. %).

По данным электронной микроскопии частицы образцов всех составов имеют схожие размеры и морфологию, которые можно рассмотреть на примере одного твердого раствора $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$. Образец представляет собой нанодисперсную матрицу кристаллических частиц с четкой границей, собранных в небольшие агломераты (рис. 2а). Размеры частиц лежат в нанометровом диапазоне ($20-75$ нм). Полосчатый контраст указывает на кристаллическую структуру (рис. 2б). С помощью растровой просвечивающей электронной микроскопии было получено изображение агломерата частиц (рис. 2в). Для данной области был проведен анализ химического состава методом EDXS и получены карты распределения элементов (рис. 2г–2е), подтверждающие наличие фтора, бария, лантана в образце, распределенных по объему частиц равномерно.

Годографы импеданса для всех составов представляют собой полуокружность и низкочастот-

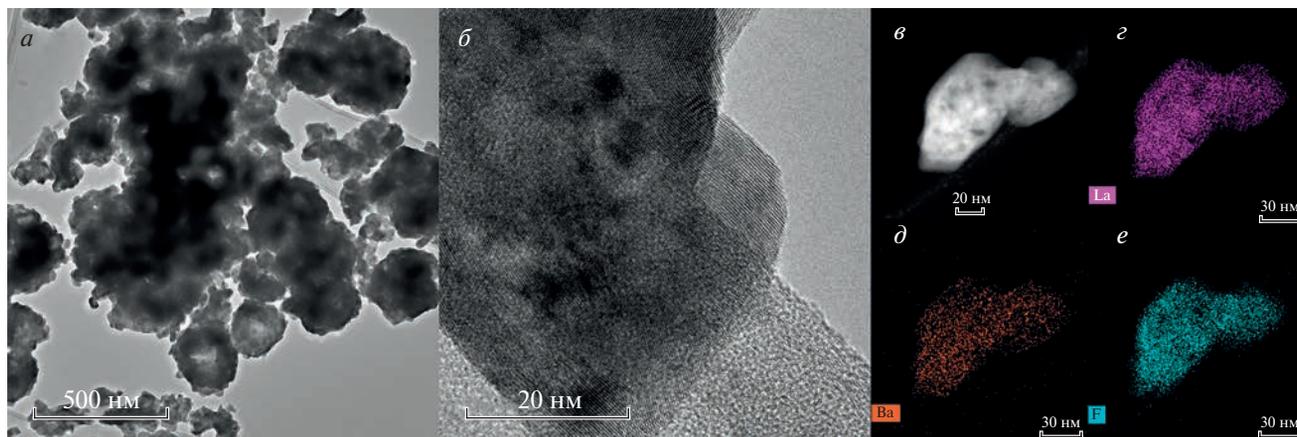


Рис. 2. Электронная микроскопия образца $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$. ПЭМ-изображение, общий вид (а); ПЭМ-изображение высокого разрешения (б); ПРЭМ-изображение (в); карты элементов La, Ba, F (г)–(е).

ный компонент — линию, отвечающую емкости двойного электрического слоя на границе электрод-электролит в случае блокирующих электродов. При расчете использовалась эквивалентная схема для описания только полуокружности и состоящая из сопротивления R и элемента постоянной фазы CPE (применен для формального описания процессов, не описываемых идеальной емкостью C), соединенных параллельно, и последовательно соединенной индуктивности L для учета вклада импеданса проводов. Параметр CPE в данном случае оказался близок к емкостному элементу ($n \approx 0.75-0.80$), величина емкости $\sim 10^{-10}$ Ф указывает на то, что полуокружность на годографах импеданса относится к явлениям на межзеренных границах, а вклад объемной составляющей импеданса самих зерен не наблюдается. Исследования для нанопорошков фторидов, проведенные ранее, показали, что уменьшение размера частиц до нанодиапазона приводит к существенному влиянию морфологии частиц, а именно — снижению химического контакта между зернами (даже при больших давлениях прессования), и, как следствие, материал характеризуется низкой интегральной проводимостью. Высокая проводимость и вклад объемной составляющей зерен начинают наблюдаться при отжиге таких материалов при температурах выше 500°C , что связано с началом рекристаллизации нанопорошка, образованием зерен микронных размеров и снижением их удельной поверхности [15, 16]. Предположительно, высокую фтор-ионную проводимость тисонитовых твердых растворов определяют кластеры $[\text{R}_3\text{F}_{18}]$, которые могут формироваться при отжиге [25]. На рис. 3 представлены температурные зависимости проводимости образцов. Для всех составов экспериментальные данные хорошо аппроксимируются уравнением Аррениуса. Для сравнения приведены данные по исследованию монокристаллического образца LaF_3 , легирован-

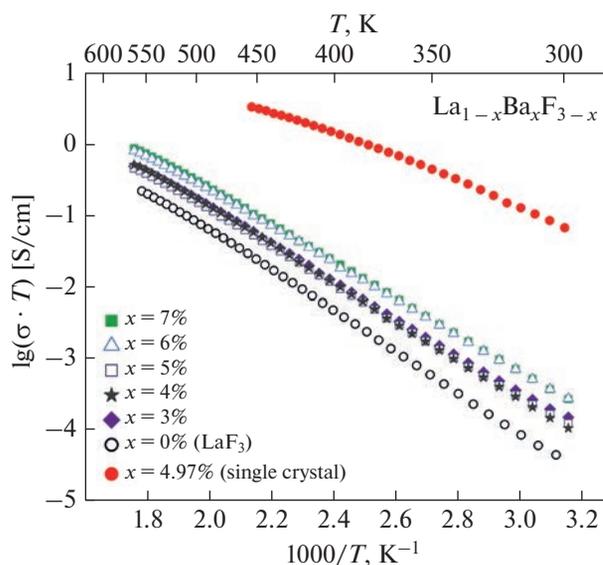


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости нанопорошков тисонитовых твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$) и монокристаллического образца ($x = 0.0497$).

ного 4.97 мол. % BaF_2 [4]. Таким образом, нанопорошки демонстрируют низкую проводимость, которая является прямым следствием размера кристаллитов порошка. Тем не менее, подобные материалы хорошо подходят для синтеза керамики и стекол за счет высокой активности и значительного снижения температуры синтеза, а сам метод является простым и удобным для получения сложных составов твердых растворов фторидных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы нанопорошки $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$) при термическом разложении сме-

шанных трифторацетатов лантана и бария, полученных совместной кристаллизацией. Полученные тисонитовые твердые растворы охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и импедансной спектроскопии. Нанопорошки представлены хорошо окристаллизованными частицами. Выявлена аномалия изменения параметра ячейки при четырехпроцентном замещении лантана на барий. Исследования ионной проводимости в диапазоне до 300°C показывают значительный вклад поверхностных явлений на границах частиц.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук” с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН” и Центра коллективного пользования МИРЭА – Российского технологического университета при поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Закалюкин Р.М., Болталин А.И., Федоров П.П. и др. // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 3. С. 355.*
2. *Сорокин Н.И., Закалюкин Р.М., Глазунова Т.Ю. и др. // Неорг. матер. 2000. Т. 36. № 8. С. 1008.*
3. *Dhanapala D.B., Munasinghe H.N., Suescun L. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 13311.*
4. *Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Kumskov A.S. // Ceram. Int. 2022. V. 48. No. 18. P. 26565.*
5. *Nowroozi M.A., Mohammad I., Molaiyan P. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. No. 10. P. 5980.*
6. *Toma O., Rotella H., Dahab H. et al. // J. Alloys Compounds. 2021. V. 862. Art. No. 158683.*
7. *Gopinadh S.V., Phanendra P.V.R.L., John B. et al. // Sust. Mater. Technol. 2022. V. 32. Art. No. e00436.*
8. *Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Sorokin N.I. // Crystals. 2021. V. 11. No. 6. P. 629.*
9. *Astruc A., Cochon C., Dessources C. et al. // Appl. Catalysis A. 2013. V. 453. P. 20.*
10. *Astruc A., Celerier S., Pavon E. et al. // Appl. Catalysis B. 2017. V. 204. P. 107.*
11. *Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. и др. // Журн. неорг. хим. 2010. Т. 55. № 4. С. 536; Kuznetsov S.V., Fedorov P.P., Voronov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. No. 4. P. 484.*
12. *Chen X., Wu Y. // J. Alloys Compounds. 2020. V. 817. Art. No. 153075.*
13. *He W., Du H., Fu J. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 1446.*
14. *Закалюкин Р.М., Левкевич Е.А., Николаева А.В. // Тонкие хим. технол. 2021. Т. 16. № 5. С. 426; Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Nikolaeva A.V. // Fine Chem. Tech. 2021. V. 16. No. 5. P. 426.*
15. *Chable J., Dieudonne B., Body M. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 19625.*
16. *Chable J., Martin A.G., Bourdin A. et al. // J. Alloys Compounds. 2017. V. 692. P. 980.*
17. *Fedorov P.P., Mayakova M., Alexandrov A. et al. // Inorganics. 2018. V. 6. P. 38.*
18. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. Art. No. 109374.*
19. *Федоров П.П., Александров А.А., Брагина А.Г. и др. // Журн. неорг. хим. 2022. Т. 67. № 6. С. 794; Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Bragina A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 861.*
20. *Морозов И.В., Карпова Е.В., Глазунова Т.Ю. и др. // Коорд. хим. 2016. Т. 42. № 10. С. 609.*
21. *Fedorova A.A., Fedulin A.I., Morozov I.V. // J. Fluorine Chem. 2015. V. 178. P. 173.*
22. *Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Федоров П.П. // Журн. неорг. хим. 2006. Т. 51. № 7. С. 1061; Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Fedorov A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 7. P. 983.*
23. *Buzoverov M.E., Glazunova T.Yu., Lermontova E.Kh. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. No. 2. P. 212.*
24. *Васильева А.А., Глазунова Т.Ю., Терещенко Д.С., Лермонтова Е.Х. // Тонкие хим. технол. 2021. Т. 16. № 4. С. 352; Vasilyeva A.A., Glazunova T.Yu., Tereshchenko D.S., Lermontova E.Kh. // Fine Chem. Tech. 2021. V. 16. No. 4. P. 352.*
25. *Федоров П.П. // Журн. неорг. хим. 1999. Т. 44. № 11. С. 1792; Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 1999. V. 44. No. 11. P. 1703.*

A novel method for the preparation of nanosized tysonite phases

R. M. Zakalyukin^{a, b, *}, E. A. Levkevich^{a, b}, V. V. Grebenev^a,
T. Yu. Glazunova^c, M. E. Buzoverov^c, A. S. Kumskov^a

^aShubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

^bMIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

^cMoscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ruslan@crys.ras.ru

Nanopowders of tysonite solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_3-x$ ($x = 0-0.07$) were synthesized for the first time by thermal decomposition of lanthanum and barium trifluoroacetates. The samples obtained were characterized by electron microscopy, X-ray phase analysis, and impedance spectroscopy. Nanoparticles are crystalline and have characteristic sizes of 20–75 nm. The ionic conductivity of solid solutions in the range up to 300°C is determined by surface phenomena at the particle boundaries.

УДК 537.624

ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАГНИТООПТИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТА В ИМПУЛЬСНОМ ПОЛЕ

© 2023 г. А. Д. Зигерт¹, Н. Б. Кузьмин¹, Н. Ю. Сдобняков¹ *,
А. И. Иванова¹, Г. Г. Дунаева¹, Е. М. Семенова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Тверской государственный университет”, Тверь, Россия

*E-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Представлены результаты фрактального анализа изображений поверхности постоянного магнита КС37, полученных методом полярного эффекта Керра с помощью индикаторной висмутсодержащей феррит-гранатовой пленки после перемагничивания импульсным полем 0.1–1.5 Тл. Полученные зависимости остаточной намагниченности от величины внешнего импульсного поля сопоставляются с фрактальной размерностью магнитооптических изображений поверхности магнита после воздействия импульсного поля. Показано, что максимальное значение фрактальной размерности соответствует размагниченному состоянию магнита.

DOI: 10.31857/S0367676523702423, EDN: GWVHLK

ВВЕДЕНИЕ

Перемагничивание постоянных магнитов происходит по петле гистерезиса, параметры которой (намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила) являются важнейшими критериями для применения магнитов в устройствах автоматики, электротехники и электроники [1–3]. Существует ряд аттестованных методов измерения полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ образцов, позволяющих получить их интегральные гистерезисные характеристики [4, 5]. Однако не менее важным является независимый анализ перемагничивания их поверхности, поскольку отдельные процессы как препятствующие, так и способствующие перемагничиванию протекают именно на поверхности, а также на границах структурных элементов (зерен и/или фаз).

Исследование перемагничивания поверхности ферромагнитного монокристалла или отдельного зерна сплава может быть осуществлено на основе наблюдений трансформации их магнитной доменной структуры (ДС) во внешнем магнитном поле [6–8]. В случае же спеченного постоянного магнита, образованного множеством зерен, такой подход требует огромной статистики, так как поведение ДС одного или нескольких зерен постоянного магнита может не отражать поведение системы в целом. Для изучения магнитного состояния поверхности магнетика можно задействовать индикаторную пленку феррита-граната, которая позволяет визуализировать магнитные поля рассеяния объекта, по-

мещенного над ней. Этот способ позволяет магнитооптическими методами регистрировать поля рассеяния всего образца или его части в окрестности контакта с пленкой. Градиенты полей рассеяния ДС и неоднородно намагниченных структурных составляющих визуализируются пленкой как области, различающиеся по контрасту, при этом регистрируется компонента намагниченности, перпендикулярная ее плоскости, так как пленка одноосная.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТ

В настоящем исследовании приводятся результаты эксперимента по воздействию на постоянный магнит импульсным полем (ИП) разной величины и знака с последующей визуализацией полей рассеяния магнита в состоянии остаточной намагниченности индикаторной пленкой методом полярного эффекта Керра. Анализ изображений, полученных с использованием металлографического микроскопа МИМ-8М и цифровой камеры Levenhuk M800 PLUS, позволяет оценить относительную остаточную намагниченность образца.

В качестве объекта исследования использовался постоянный магнит марки КС-37 (Sm–Co), линейные размеры которого составляли $1 \times 1.7 \times 0.5$ мм. Магнит помещали на индикаторную одноосную висмутсодержащую феррит-гранатовую (Vi:ФГ) пленку таким образом, чтобы его ось текстуры была перпендикулярна плоскости пленки. Эту систему подвергали воздействию импульсного поля, после чего

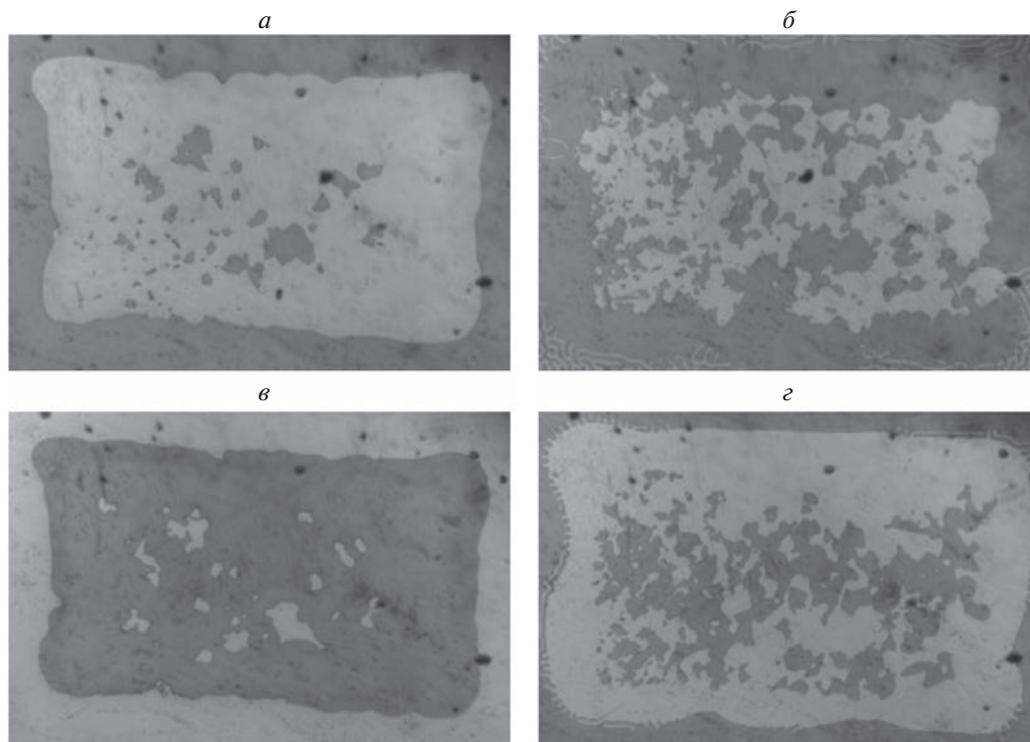


Рис. 1. Микрофотографии постоянного магнита КС-37 на Vi:ФГ пленке, полученные при различных значениях импульса магнитного поля, указанных на рис. 2. Линейные размеры базисной плоскости магнита 1×1.7 мм.

регистрировали поля рассеяния, визуализированные с помощью индикаторной пленки. Собственная лабиринтная ДС пленки не вносит существенного вклада в изображения, так как ее поверхность полностью намагничивается в поле магнита. В качестве источника импульсного поля использовался двойной соленоид (длительность импульса 40 мкс).

На рис. 1 представлены изображения полей рассеяния базисной плоскости магнита КС-37, полученные средствами магнитооптики на поверхности индикаторной Vi:ФГ пленки после воздействия импульсным полем в диапазоне от 0.1 до 1.5 Тл обеих полярностей. На снимках поверхности, полученных после максимального импульса (рис. 1а и 1в), четко видна граница магнита, что позволило определить область индикаторной пленки, относящуюся к образцу, и исключить участки снимка за его границей. Видно, что после воздействия импульсного поля, когда образец находится в состоянии остаточной намагниченности, на изображениях присутствуют области противоположного контраста.

На рис. 1а и 1в показаны снимки поверхности индикаторной пленки после двух импульсов одной и той же величины, но противоположного знака. По контрасту изображений видно, что после импульса 1.5 Тл в центре поверхности соприкосновения с пленкой присутствуют области обратного контраста. Это можно объяснить тем, что часть зерен магнита в остаточном состоянии име-

ют составляющую намагниченности, перпендикулярную плоскости пленки и обратную по отношению к намагниченности основного объема магнита. Определив относительное содержание областей противоположного контраста в поле зрения поверхности образца, можно оценить величину относительной намагниченности, считая за состояние полного насыщения состояние, когда на изображении отсутствуют области противоположного контраста.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1б и 1г представлены изображения, полученные после воздействия обратного импульсного поля 0.5 Тл. По сравнению с магнитооптическими изображениями, полученными после 1.5 Тл, количество областей обратного знака возрастает и при этом они имеют дискретную структуру, которую трудно описать какой-то определенной геометрией. На основании магнитооптических изображений, полученных после последовательного воздействия импульсного поля на магнит, размещенный на пленке, был построен график полевой зависимости остаточной намагниченности (рис. 2) в относительных единицах по вертикальной оси. На горизонтальной оси — величина импульсного поля, после воздействия которого определялась остаточная намагниченность. График, представленный на рис. 2а, имеет форму петли гистерезиса, где состояние насыщения

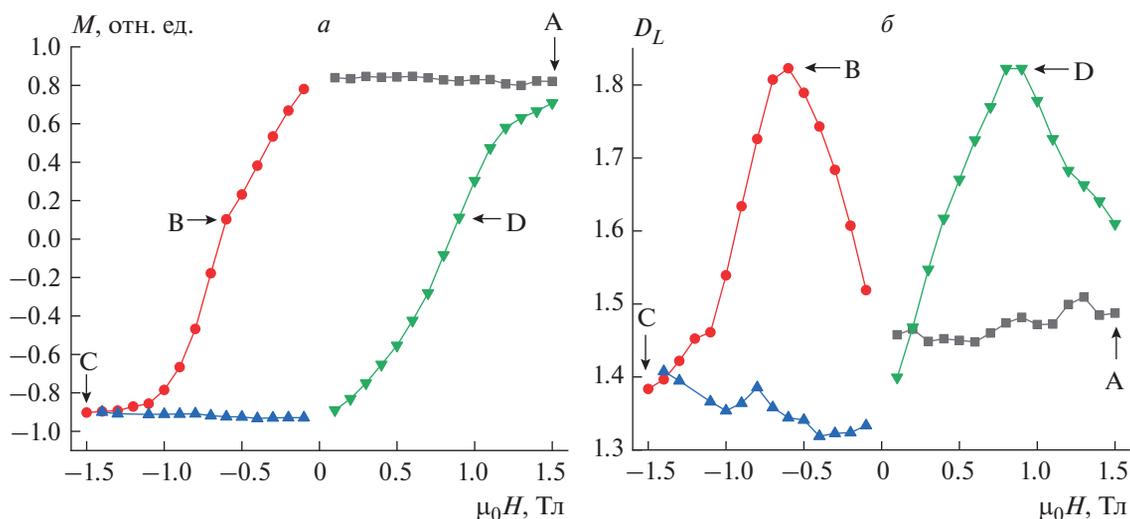


Рис. 2. Зависимость остаточной относительной намагниченности $M(H)$ (а) и ФР $D_L(H)$ (б) от внешнего импульсного МП. Цветовое обозначение соответствует следующему изменению внешнего импульсного магнитного поля: \blacksquare – $H_{\max} \rightarrow 0$; \bullet – $0 \rightarrow H_{\min}$; \blacktriangle – $H_{\min} \rightarrow 0$; \blacktriangledown – $0 \rightarrow H_{\max}$.

(участки А и С) соответствует остаточной намагниченности после воздействия импульсного поля максимальной величины. Последовательное воздействие обратным, возрастающим по величине импульсным полем, приводит к уменьшению значения остаточной намагниченности (участки В и D).

Анализ полученных магнитооптических изображений был выполнен также с применением инструментов фрактальной геометрии. Этот метод эффективен, когда рассматривается поведение системы в изменяющихся условиях на основе анализа сложных изображений [9–14]. В данной работе фрактальная размерность (ФР) определялась с использованием ПО [15]. На рис. 2б представлена левая зависимость ФР $D_L(H)$ магнитооптических изображений полей рассеяния магнита, зарегистрированных с помощью индикаторной Ви:ФГ пленки после воздействия импульсным полем H в диапазоне от 0.1 до 1.5 Тл.

График зависимости $D_L(H)$ демонстрирует неоднозначную зависимость величины ФР от импульсного поля H при его циклическом изменении. Функция $D_L(H)$ характеризуется экстремумами со значениями ФР равными 1.82, соответствующими размагниченному состоянию образца по обеим ветвям петли гистерезиса (см. рис. 2а). Минимальное значение ФР составляет 1.32 и соответствует горизонтальным участкам на графике рис. 2а, т.е. состоянию предельной остаточной намагниченности после воздействия импульсным полем. Следует отметить, что экстремальные участки зависимости $D_L(H)$, соответствующие правой и левой ветвям петли гистерезиса на рис. 2а, являются симметричными относительно вертикальной оси значений (рис. 2б). Это свидетельствует о том, что несмотря на то, что изображения, полученные магнитооптическим методом

после воздействия положительным или отрицательным импульсным полем на одном и том же участке различаются, их ФР близки по величине и демонстрируют идентичное поведение при воздействии как возрастающим, так и убывающим ИП. Таким образом ФР, полученная на основе магнитооптических изображений полей рассеяния постоянного магнита после воздействия импульсным полем, отражает процессы его перемагничивания, демонстрируя гистерезис. Следовательно, наблюдается соответствие между магнитным состоянием магнитного материала (остаточной намагниченностью) и фрактальной размерностью его магнитооптических изображений, полученных с помощью индикаторной Ви:ФГ пленки.

Необходимо отметить, что изображения поверхности магнита, полученные с помощью Ви:ФГ индикаторной пленки не могут быть идентифицированы как доменная структура поверхности его зерен. На рис. 3 представлено изображение доменной структуры, выявленное на металлографическом микроскопе Neophot-30 (Zeiss) методом полярного эффекта Керра. Магнитооптический контраст на поверхности металлографического шлифа базисной плоскости магнита после размагничивания обратным полем демонстрирует два типа зерен: 1) размагниченные или частично размагниченные с ДС близкой к лабиринтной и 2) зерна, в которых отсутствует доменный контраст, так как они остаются в намагниченном состоянии (рис. 3). Средняя ширина доменов на рис. 3 составляет 8 мкм, а области контраста, выявленные с помощью индикаторной пленки (рис. 1), имеют характерный размер порядка 40 мкм, что сопоставимо со средним размером зерен магнита. Таким образом, представленный выше метод описания состояния остаточной намагниченности образца КС37 с применением инстру-

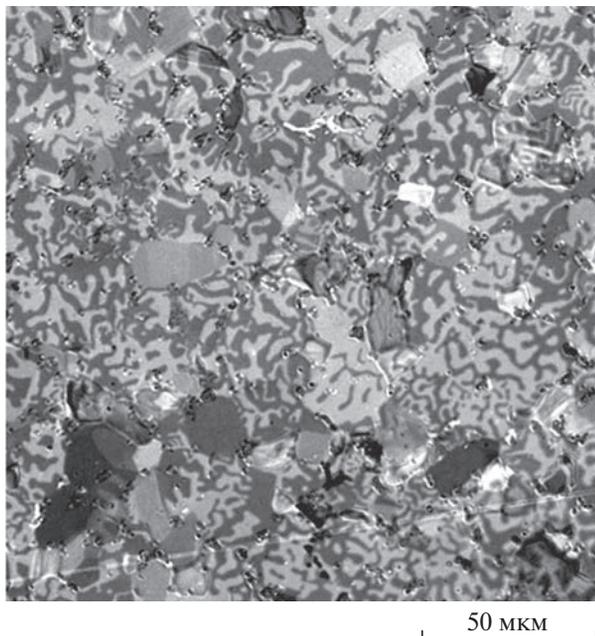


Рис. 3. Доменная структура, выявленная на базисной плоскости постоянного магнита КС37 после размагничивания обратным полем. Изображение получено методом полярного эффекта Керра.

ментов фрактальной геометрии использует магнитооптические изображения, являющиеся визуализацией магнитного состояния зерен и их конгломератов после воздействия ИП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фрактальный подход был применен для анализа изображений базисной поверхности постоянного магнита КС37, полученных с помощью индикаторной пленки Вi:ФГ после воздействия перемагничивания импульсным полем 0.1–1.5 Тл. Показано, что полученные зависимости остаточной намагниченности от величины внешнего импульсного поля коррелируют с поведением фрактальной размерности соответствующих магнито-

оптических изображений, что указывает на то, что имеется взаимосвязь между магнитным состоянием магнитного материала (остаточной намагниченностью) и фрактальной размерностью его магнитооптических изображений, полученных с помощью индикаторной Вi:ФГ пленки.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coey M.H. // *Engineering*. 2020. V. 6. No. 2. P. 119.
2. Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E. et al. // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. No. 7. P. 821.
3. Wu C., Jin J. *Frontiers in magnetic materials: from principles to material design and practical applications*. CRC Press, 2022. 290 p.
4. Fiorillo F. // *Metrologia*. 2010. V. 47. No. 2. Art. No. S114.
5. Franco V., Dodrill B. *Magnetic measurement techniques for materials characterization*. Springer, 2021. 820 p.
6. Hubert A., Schaefer R. *Magnetic domains: analysis of magnetic microstructures*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. 686 p.
7. Karpenkov A., Skokov K.P., Dunaeva G. et al. // *J. Physics D*. 2022. V. 55. No. 45. Art. No. 455002.
8. Иванов В.Е., Лепаловский В.Н. // *Письма в ЖТФ*. 2022. Т. 48. № 13. С. 20;
9. Лисовский Ф.И., Лукашенко Л.И., Мансветова Е.Г. // *Письма в ЖЭТФ*. 2004. Т. 79. № 7. С. 432; *Lisovskii F.V., Lukashenko L.I., Mansvetova E.G.* // *JETP Lett.* 2004. V. 79. No. 7. P. 352.
10. Зигерт А.Д., Дунаева Г.Г., Сдобняков Н.Ю. // *Физ.-хим. асп. изуч. класт. наностр. и наномат.* 2021. № 13. С. 134.
11. Семенова Е.М. Иванов Д.В., Ляхова М.Б. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 9. С. 1245; *Semenova E.M., Ivanov D.V., Lyakhova M.B. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Ser. Phys.* 2021. V. 85. No. 9. P. 955.
12. Attané J.P., Tissier M., Marty A., Vila L. // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. No. 2. Art. No. 024408.
13. Semenova E.M., Lyakhova M.B., Kuznetsova Yu.V. et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. V. 1658. Art. No. 012050.
14. Zigert A.D., Dunaeva G.G., Semenova E.M. et al. // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2022. V. 35. No. 8. P. 2187.
15. <http://gwyddion.net>.

Fractal analysis of magneto-optical visualization of the remagnetization of a permanent magnet in a pulsed field

A. D. Zigert^a, N. B. Kuz'min^a, N. Yu. Sdobnyakov^{a, *}, A. I. Ivanova^a,
G. G. Dunaeva^a, E. M. Semenova^a

^aTver State University, Tver, 170002 Russia

*e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

The results of fractal analysis of images of the surface of a permanent magnet KS37, obtained by the method of the polar Kerr effect using an indicator bismuth-containing ferrite-garnet film after magnetization reversal by a pulsed field of 0.1–1.5 T, are presented. The obtained dependences of the residual magnetization on the magnitude of the external pulsed field are compared with the fractal dimension of the magneto-optical images of the magnet surface after exposure to the pulsed field. It is shown that the maximum value of the fractal dimension corresponds to the demagnetized state of the magnet.

УДК 539.216.2

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК РАЗНОЙ ТОЛЩИНЫ

© 2023 г. Д. В. Иванов¹, А. С. Антонов¹, Н. Б. Кузьмин¹, Н. Ю. Сдобняков^{1, *}, М. С. Афанасьев^{2,3}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тверской государственный университет”, Тверь, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

³Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук”, Фрязино, Россия
*E-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

С помощью сканирующего туннельного микроскопа изучена морфология поверхности наноразмерных пленок меди и никеля на слюде. Определены высотные параметры и значения фрактальной размерности для пленок меди и никеля разной толщины. Указаны характерные размеры структурных агломератов для пленок меди и никеля в зависимости от толщины. Выбор толщины пленки и условий ее получения позволяют формулировать рекомендации по развитию технологии “выращивания” структур с заданной морфологией поверхности.

DOI: 10.31857/S0367676523702435, EDN: KMLFFJ

ВВЕДЕНИЕ

Концепция фрактальной геометрии находит свое применение в различных сферах, включая медицину, геофизику, порошковую металлургию, биометрику и т.д. Огромное количество систем в природе показывают свойства самоподобия, например, береговые линии, горы, облака. Подобные системы не могут быть описаны евклидовой геометрией, а нуждаются в использовании фрактальной геометрии [1].

При изучении тонких пленок фрактальный анализ используется чаще всего при осаждении и формировании поверхностного слоя. Так, в работе [2], исследовалась эволюция выращиваемых тонких пленок серебра и меди в зависимости от времени осаждения. Ожидалось, что эволюция тонкой пленки, выращенной в неравновесных условиях, приведет к образованию самоаффиной поверхности, в связи с чем для оценки данных поверхностей использовался фрактальный анализ. По изображениям, полученным с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ), была оценена фрактальная размерность, а также показателю Хёрста. Авторами работы [3] была предложена процедура по выращиванию тонких пленок, состоящих из частиц меди и никеля. Данные пленки выращивались на подложках из стекла и кремния, и в процессе осаждения формировались

наноконкомпозиты, причем время осаждения варьировалось. Показана зависимость показателя фрактальной размерности от времени осаждения. С увеличением времени осаждения растет и фрактальная размерность, причем этот рост имеет нелинейный характер. То же самое было показано и автором статьи [4], но для тонких пленок титана.

Работа [5] посвящена исследованию пленок, полученных при осаждении на поверхность атомарного потока, что происходит, например, при взаимодействии плазмы с внутренней поверхностью термоядерной установки. Была предложена модель, объясняющая особенности рельефа таких пленок, исходя из роста структур из одиночных атомов, диффундирующих по поверхности. Причиной того, что пленка имеет сложную фрактальную структуру, является образование устойчивых кластеров либо в результате флуктуационного образования зародышей критического размера, либо их образования на аддитивных атомах, служащих центрами зарождения кластеров. При высоких температурах возможен перенос атомов на более горячие элементы рельефа за счет уменьшения энергии активации диффузии, происходящего при повышении температуры. Это способствует формированию фрактальной структуры пленки.

В [6] рассмотрено формирование наноструктур на поверхности прокатанных тонких плати-

новых фольг при нагревании и циклах “растяжение–сжатие” в условиях сверхвысокого вакуума. Поверхность была охарактеризована методами дифракции медленных электронов (ДМЭ), оже-электронной спектроскопии, АСМ, оптической микроскопии и микрорамановской спектроскопии. Количественную характеристику рельефа поверхности производили методом фрактального анализа. При приложенном растяжении наблюдались изменения картин ДМЭ и АСМ, а также было установлено, что перед образованием магистральной трещины поверхность становится дифракционно неупорядоченной с переходом фрактальности рельефа в изотропную.

В работе [7] методами высоковакуумной сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии с атомарным разрешением исследовано формирование нанорельефа поверхности золота, меди и индия при их термическом испарении на поверхность монокристалла кремния. Начальная стадия формирования наноструктур меди, как и золота, носит фрактальный характер. Механизм роста заключается в образовании конгломератов наночастиц с последующим превращением их в эллипсоидальные частицы, после чего происходит формирование нанокристаллов.

Авторами [8] методом АСМ была исследована поверхность монокристалла висмута, облученная потоком атомарного водорода. При увеличении времени обработки происходит формирование на поверхности крупных выступов субмикронных размеров. Фрактальный анализ обнаружил присутствие четырех разнородных групп объектов со значениями фрактальной размерности порядка ~ 2.002 – 2.030 . Анализ результатов позволяет предположить определяющую роль дефектов поверхности монокристаллов висмута в формировании микрорельефа поверхности в результате обработки в атмосфере водорода.

В [9] методами электронной микроскопии исследовались оптические свойства медь-полимерного нанокompозита, а также фрактальная агрегация частиц меди размером около 10 нм внутри полимерной матрицы. Их фрактальная структура и значение фрактальной размерности указывают на то, что в данной системе существует кластерно-кластерный процесс агрегации.

Авторами статьи [10] с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт исследовались фрактальные агрегаты наночастиц золота, покрытых бромидом цетилтриметиламмония на границе раздела воздух/вода после нанесения их раствора в хлороформе на поверхность воды. Было выяснено, что такие фрактальные агрегаты могут хаотично перемещаться по водным поверхностям и обладают высокой сжимаемостью, что позволяет им объединяться в крупные сети, которые также имеют фрактальную структуру. При промежуточных по-

верхностных давлениях фрактальная размерность агрегатов составляет порядка ~ 1.67 .

В современных технологических процессах, как правило, используются наноразмерные металлические пленки с заданным значением фрактальной размерности. Кроме того, необходимо контролировать высотные параметры таких пленок [11, 12]. В работах [13–15] нами исследовались наноразмерные металлические пленки меди и никеля. Однако определенный интерес вызывают исследования процессов деградации/создания фрактального рельефа при изменении толщины пленок. При изучении эволюции рельефа поверхности тонкопленочных структур наиболее удобной величиной, описывающей характер рельефа, является фрактальная размерность.

Авторами работы [16] величина фрактальной размерности была выбрана для изучения эволюции тонкопленочных проводников при пропускании электрического тока высокой плотности. Причем изучалось различие влияния тока высокой плотности на образцы с промежуточным слоем диэлектрика между подложкой и слоем проводника и без такого слоя. Показано, что деградация поверхностного слоя проводника обуславливается двумя факторами: механическим напряжением и процессами электромиграции. Для описания самой деградации поверхности были выбраны показатели среднеквадратичной шероховатости, перепад высот и фрактальная размерность. Последняя представляет для нас наибольший интерес. Установлено, что величина фрактальной размерности может быть использована как критерий предразрушения поверхностного слоя, что позволяет предсказывать события деградации, так как при воздействии внешних факторов (в данном случае при пропускании тока высокой плотности) величина фрактальной размерности сначала постепенно возрастает, что обуславливается появлением микропор и отслаиванием, а затем резко уменьшается. Перед тем как поверхностный слой разрушается полностью величина фрактальной размерности достигает своего максимального значения.

Таким образом, к настоящему времени закономерности создания и деградации нанорельефа, включая образование фрактальных структур, изучены в недостаточной степени. Целью данной работы является изучение закономерностей изменения высотных параметров и фрактальной размерности пленок никеля и меди при изменении их толщины.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТ

Как известно [17], фрактальная размерность объекта может быть найдена из соотношения

$$D_f = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln N(\delta)}{\ln(1/\delta)}, \quad (1)$$

где N определяет число кубов размеров δ , покрывающих исследуемый объект. Для фрактального агрегата, содержащего N частиц и линейным размером R , согласно [18] может быть записано соотношение

$$N = k_0 (R/a)^{D_f}, \quad (2)$$

где коэффициент k_0 называют префактором, структурным фактором или лакунарностью, a – размер мономеров. В [19] данный безразмерный параметр интерпретировался как приведенная плотность фрактального объекта и обозначался как ρ . Как правило [11, 19–22], для нахождения кластерной фрактальной размерности используется соотношение (2), в котором значение префактора устанавливается равным 1. В [23] такой вывод подтверждается на основе анализа данных численного моделирования и натурального эксперимента именно для металлических агломератов, хотя и оговорено, что значение префактора может зависеть от механизма образования поверхности образца. Кроме того, в [19] произведена численная оценка префактора и доказана адекватность данного подхода, хотя и с определенными оговорками в частности конечности размера агрегата нанокластеров, состоящих из конкретных мономеров с характерным линейным размером a , при этом, исходя из соотношения (1) должно выполняться условие $\delta \rightarrow 0$. Кроме того, переписав выражение (2) в другом виде

$$\ln(N) = \ln(k_0) + D_f \ln(R/a) \quad (2a)$$

можно видеть, что величина $\ln(k_0)$ прямо не влияет на наклон кривой, построенной в логарифмических координатах, а определяет лишь ее смещение, т.е., в конечном счете, определение погрешности для линейной аппроксимации (2) косвенно, но учитывает ненулевое значение величины префактора k_0 . Хотя ради справедливости отметим, что в достаточно ранних работах [24] отмечается, что частичное спекание агломератов (т.е. отсутствие точечного контакта, используется термин “necking” – формирование перешейка) приводит к расхождению между значениями фрактальной размерности, отвечающей проекции и самому трехмерному агломерату [25]. При этом оценки, приведенные в работах [24, 25] относятся к органическим агломератам, а не металлическим. Кроме того, под R в (2) в [24, 26] понимается радиус инерции. В наших исследованиях мы анализируем изображения сканирующего туннельного или атомно-силового микроскопа и под R понимается линейный размер агломерата.

Существует четыре основных метода расчета фрактальной размерности: метод подсчета кубов, метод триангуляции, метод спектра мощности и вариационный метод. Метод подсчета кубов

(be counting) [27, 28] следует непосредственно из определения фрактальной размерности. На изображение накладывается кубическая решетка с некоторой постоянной l , которая при каждой итерации уменьшается в 2 раза. Наклон графика зависимости логарифма количества кубов $N(l)$ от логарифма $1/l$ напрямую и определяет фрактальную размерность. Метод триангуляции (triangulation method) [27, 28] весьма похож на предыдущий и также выводится напрямую из определения фрактальной размерности, отличие лишь в том, что в основе подсчета за единицу измерения берется треугольник. Вариационный метод (variance method) [29, 30] основан на зависимости от масштаба дробного броуновского движения, а метод спектра мощности (power spectrum method) [29–31] на зависимости спектра мощности от дробного броуновского движения. Все эти методы реализованы, например, в программном обеспечении (ПО) [32]. С точки зрения практической реализации первые два метода нам представляются наиболее удобными, так как логарифмические зависимости (для случая фрактального рельефа) на графиках специализированного ПО выглядят линейными, в то время как в последних двух методах приходится выбирать наиболее линейный участок вручную, так как на всем диапазоне размеров и числа агрегатов линейной размерности, как правило, не наблюдается.

Очевидно [14, 33], что фрактальная размерность поверхности, найденная любым из вышеперечисленных способов, может отождествляться с соответствующей кластерной размерностью трехмерных агрегатов. По крайней мере, нами экспериментальных оценок параметра k_0 для металлических наноразмерных пленок не обнаружено. Таким образом, при анализе изображений в дальнейшем без ограничения общности мы будем использовать соотношение вида

$$N = (R/a)^{D_f}. \quad (3)$$

Пленки из никеля и меди формировались на подложке из слюды методом электронно-лучевого напыления на установке A700QE/DI12000. Величина вакуума в процессе напыления составляла 10^{-4} Па. Скорость напыления 2.0 ± 0.2 Å/с. Размер подложки 50×40 мм². Толщина получаемых пленок определена с погрешностью ± 2 нм. Температура подложки в процессе напыления была 70°C . В камере установлены шесть инфракрасных нагревателей, которые перед началом напыления нагревают подложку для улучшения адгезионных свойств поверхности. Также в камере установлен кварцевый осциллятор, который в режиме реального времени контролирует скорость напыления с ангстремной точностью.

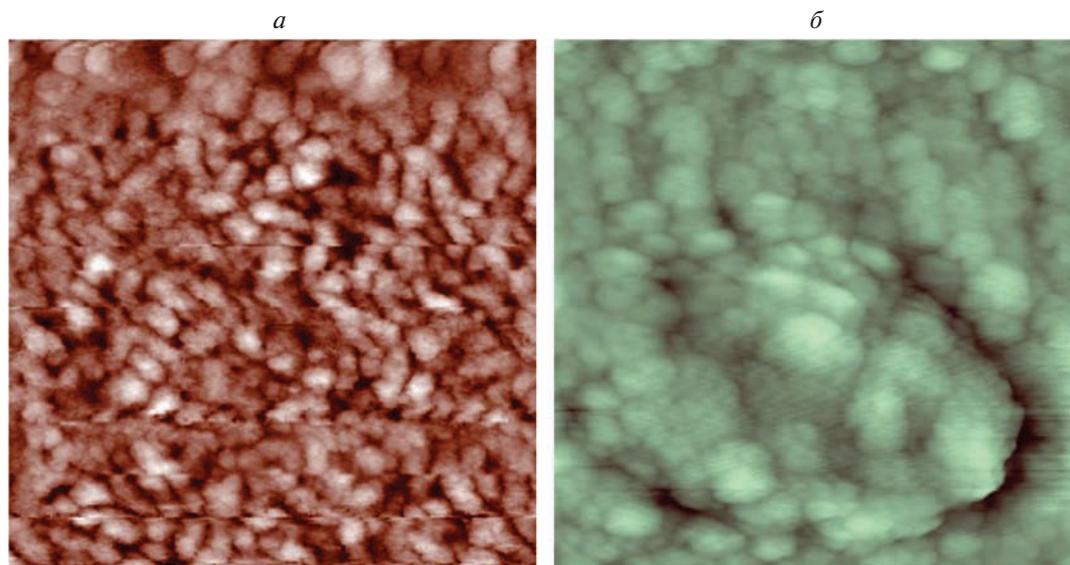


Рис. 1. СТМ-изображения пленок меди (а) и никеля (б) разной толщины 1000 нм. Масштаб изображений – 500 нм.

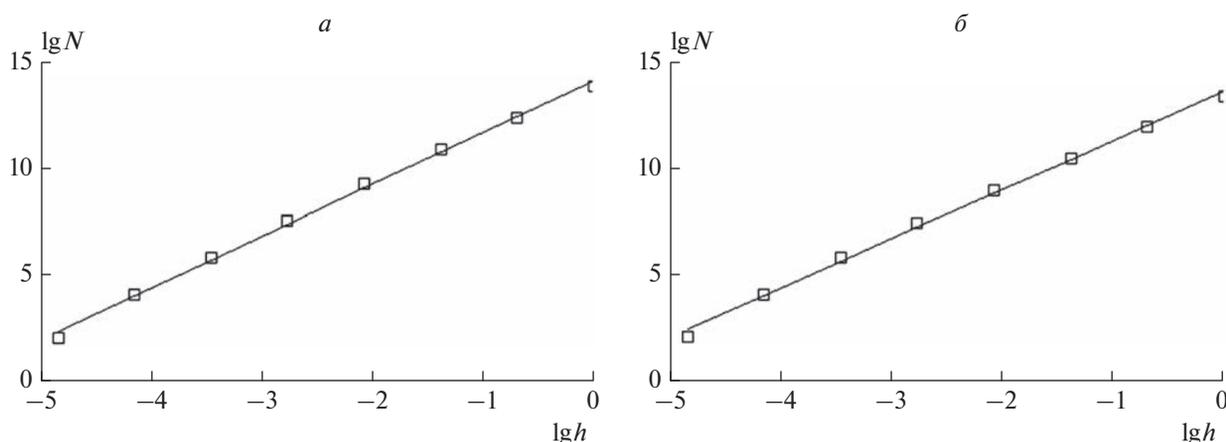


Рис. 2. Зависимость логарифма количества кубов $N(l)$ от логарифма $h = l^{-1}$, полученная при использовании метода подсчета кубов для пленок меди (а) и никеля (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера на рис. 1 представлены типовые изображения (полученные на сканирующем туннельном микроскопе – СТМ) пленок меди и никеля толщиной 1000 нм. Хотя аналогичные изображения были получены нами и анализировались также для толщин 500 и 1400 нм соответственно. Изображения, представленные на рис. 1, обрабатывались ПО [32] для определения как высотных параметров (см. табл. 1), так и значения фрактальной размерности методом подсчета кубов. Высотные параметры вычислялись вдоль главной диагонали (линия, соединяющая верхний левый угол с нижним правым углом, для каждого изображения), фрактальная размерность также определена

для конкретного изображения, а с учетом серии измерений определен диапазон погрешности.

На рис. 2 (здесь и далее масштаб изображения и толщины пленок соответствуют рис. 1) представлены зависимости логарифма количества кубов $N(l)$ от логарифма величины, обратной постоянной используемой кубической решетки. Угол наклона данной зависимости и определяет фрактальную размерность. Погрешность значения фрактальной размерности оценивалась на основе серии измерений на одном образце.

Для выявления закономерностей процессов создания и деградации рельефа в процессе роста пленок меди и никеля на рис. 3 показаны трехмерные изображения рельефа пленок. Визуаль-

Таблица 1. Типичные значения высотных характеристик и фрактальной размерности для пленок меди и никеля на слюде различной толщины

Параметры	Медь			Никель		
	500	1000	1400	500	1000	1400
S_a , нм	3.00	2.32	0.70	2.29	0.60	0.41
S_q , нм	4.05	3.02	0.92	2.87	0.82	0.54
S_z , нм	24.00	26.32	6.31	15.77	6.71	4.22
S_{10z} , нм	21.41	14.62	4.88	14.55	4.43	2.75
S_{ku}	3.95	9.10	3.91	3.12	6.68	4.86
S_{sk}	-0.42	-1.29	-0.16	-0.42	-0.59	-0.58
\bar{D}_c	2.25 ± 0.04	2.44 ± 0.05	2.40 ± 0.03	2.35 ± 0.04	2.40 ± 0.03	2.35 ± 0.07

Обозначения: средняя арифметическая шероховатость $S_a = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)|$; среднеквадратичное отклонение $S_q = \sqrt{\frac{1}{M \cdot N} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^2}$; максимальная высота от пика до впадины на поверхности образца $S_z = z_{\max} - z_{\min}$; сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины $S_{10z} = (\sum_{i=1}^5 |z_{\max i}| + \sum_{i=1}^5 |z_{\min i}|) / 5$; коэффициент эксцесса – параметр, учитывающий форму функции распределения амплитуды (определяет степень изрезанности поверхности) $S_{ku} = \frac{1}{M \cdot N \cdot S_q^4} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^4$; коэффициент асимметрии – параметр, который описывает форму функции распределения амплитуды (показывает симметрию изменения поверхности относительно ее средней линии) $S_{sk} = \frac{1}{M \cdot N \cdot S_q^3} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^3$.

ный анализ в совокупности с данными, представленными в табл. 1, позволяют сделать вывод о том, что с ростом толщины пленок может происходить как деградация фрактального рельефа (значения \bar{D}_c уменьшаются), так и формирование более развитого фрактального рельефа (см. данные для толщины 1000 нм). При этом для пленок никеля удалось обеспечить повторяемость значения фрактальной размерности, соответствующей толщинам 500 и 1400 нм. Кроме того, как можно видеть в табл. 1, профили поверхности как меди, так и никеля имеют отрицательный коэффициент асимметрии S_{sk} , что говорит о наличии ряда четких впадин (лакун) в гладких участках типа “плато”. Как и значение фрактальной размерности, так и значения коэффициентов асимметрии и эксцесса ведут себя нелинейным образом при росте толщины пленок (максимальные значения соответствуют толщине пленок 1000 нм), что говорит об увеличении изрезанности профиля поверхности пленок именно при данной толщине, т.е. наличию более развитого фрактального рельефа.

Полученные значения фрактальной размерности хорошо согласуются с результатами следующих работ: так в [34] наблюдались участки с фрактальной размерностью $\bar{D}_c = 2.25 \pm 0.03$, а в [35] фрактальная размерность находилась в пределах $\bar{D}_c = 2.29-2.49$. При этом начало диапазона

соответствует модели k – корреляции для автоковариантной функции для пространственной частоты (the k – correlation model for the auto-covariance function for spatial frequency), а конец диапазона – использованию встроенного программного обеспечения в используемом атомно-силовом микроскопе. Заметим, что пленки никеля в [35] были получены методом электроосаждения. Для пленок меди к настоящему времени получены противоречивые результаты. Так в [36] на установке плазменной фокусировки не удалось получить фрактальные структуры на пленках меди на поверхности слюды, в то время как в [37] исследовались пленки меди толщиной 5–50 нм и были получены значения фрактальной размерности в диапазоне $\bar{D}_c = 2.31-2.50$, что также хорошо согласуется с результатами, представленными в табл. 1.

Таким образом, комбинируя методы получения пленок (электронно-лучевое, термовакуумное, магнетронное) и управляя толщиной пленок, можно получать фрактальные структуры, отвечающие требуемым значениям фрактальной размерности. Причем зависимость фрактальной размерности \bar{D}_c от толщины пленок носит нелинейный характер, что демонстрируют данные, полученные как для пленок меди, так и для пленок никеля. Кроме того, из рис. 3 можно выявить еще одно отличие пленок меди от пленок

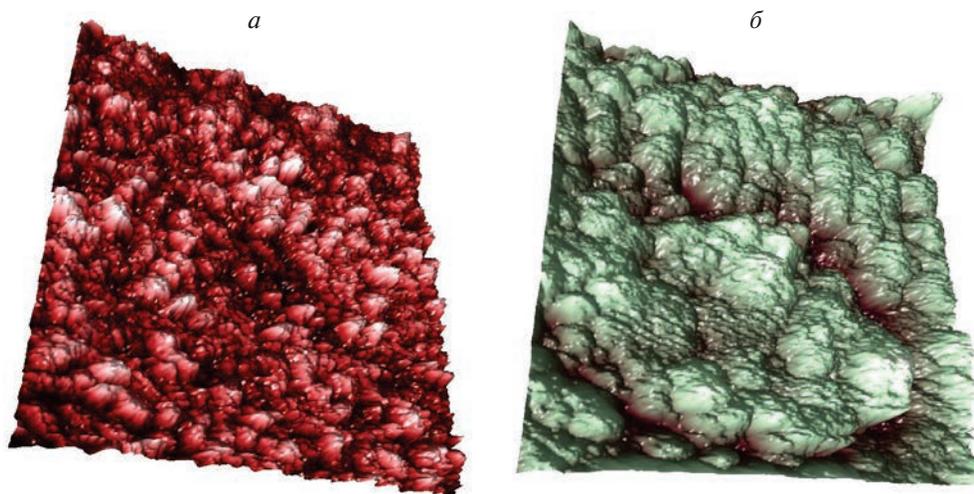


Рис. 3. 3D-изображения пленок меди (а) и никеля (б) разной толщины.

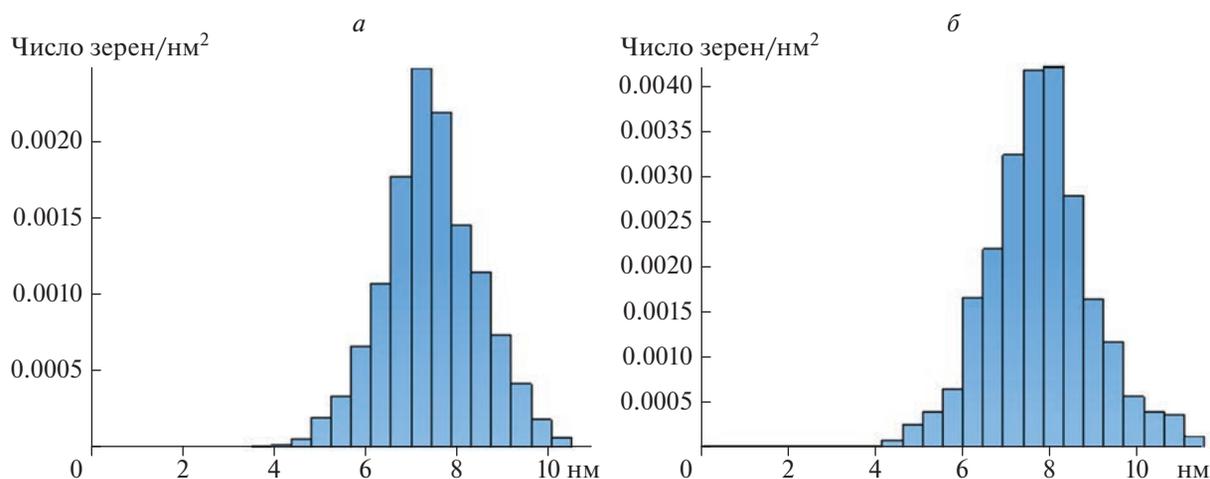


Рис. 4. Гистограммы плотности зёрен для пленок меди (а) и никеля (б) разной толщины.

никеля: визуализированные структурные элементы поверхности для пленок меди характеризуются более крупными размерами, по сравнению с пленками никеля. С целью определения типичных размеров агломератов, образующихся на поверхности пленок меди и никеля в процессе напыления, были построены гистограммы плотности зёрен для пленок меди и никеля в ПО [38] (см. рис. 4). Пик плотности, отвечающий самому малому и самому крупному масштабам измерений, для пленок меди по сравнению с пленками никеля смещен в сторону больших размеров зёрен, в то время как для толщины 1000 нм наблюдается обратная ситуация. Возможно, это связано с разной размерной зависимостью основных параметров, определяющих особенности роста пленок (поверхностное натяжение, коэффициент диффузии) для меди и никеля. Кроме того, имен-

но для толщины 1000 нм диапазоны наблюдаемых размеров зёрен для пленок никеля и меди практически совпадают, т.е. толщину в 1000 нм формально можно рассматривать как границу изменения закономерностей процессов структурообразования в рассматриваемых металлических пленках. Такого рода распределения, в частности для наноразмерных пленок никеля и меди, были получены в [39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Очевидно, что закономерности формирования фрактального рельефа поверхности на наноуровне во многом определяются как методом получения наноразмерных по толщине пленок, так и внешними условиями. На наш взгляд, комбинация схем напыления, применение различных

способов отжига образцов (температура и скорость ее изменения, время термического воздействия) позволяет активировать и управлять всеми основными типами морфологических изменений [40]: коалесценция, коагуляция, агрегирование, гетеродиффузия, миграция и т.д. Причем по сравнению с тонкими металлическими пленками [40] интенсивность обозначенных выше процессов на наноуровне будет существенно выше, при этом именно размерный эффект [41], может провоцировать создание рельефов с уникальными свойствами (например, высокоразвитого рельефа со значением фрактальной размерности близким к 3 [42]). Таким образом, развитие технологий эпитаксиального роста позволяет получать наноразмерные металлические пленки с заранее предопределенным спектром морфологических характеристик, включая фрактальную размерность, которые могут формироваться как за счет вышеперечисленных эффектов, так и за счет деградации уже имеющегося [16], в том числе фрактального рельефа [11, 12].

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006), а также в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mwema F.M., Akinlabi E.T., Oladipo O.P. et al.* // In: Modern manufacturing processes. Amsterdam: Elseviers, 2020. P. 13.
2. *Țălu Ș., Yadav R.P., Mittal A.K. et al.* // Opt. Quantum Electron. 2017. V. 49. No. 7. P. 256.
3. *Nikpasand K., Elahi S.M., Sari A.H., Boochani A.* // Mater. Sci. Poland. 2020. V. 38. No. 2. P. 328.
4. *Astinchap B.* // Optik (Stuttgart). 2019. V. 178. P. 231.
5. *Martynenko Y.V., Nagel M.Y.* // Nanotechnol. Russ. 2009. V. 4. No. 9. Art. No. 612.
6. *Korsukov V.E., Butenko P.N., Kadomtsev A.G. et al.* // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2018. V. 9. No. 1. P. 58.
7. *Karbiivska L., Karbiivskii V., Romansky A. et al.* // Proc. 39th ELNANO (Piscataway, 2019). P. 214.
8. *Марков О.И., Хрипунов Ю.В., Емельянов В.М., Жусубалиев Ж.Т.* // Изв. ЮЗГУ. Сер. Техн. и технол. 2019. Т. 9. № 1(30). С. 78.
9. *Huang C., Yang C.Z.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. No. 12. P. 1692.
10. *Cheng W., Dong S., Wang E.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. No. 41. Art. No. 19213.
11. *Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В.* Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2019. 168 с.
12. *Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В., Семенова Е.М.* // В кн: Перспективные материалы и технологии. Минск: Изд. центр БГУ, 2021. С. 253.
13. *Иванов Д.В., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. и др.* // Физ.-хим. асп. изуч. класт. нанострукт. и наноматер. 2019. № 11. С. 138.
14. *Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю., Иванов Д.В. и др.* // Хим. физика и мезоскопия. 2017. Т. 19. № 3. С. 473.
15. *Иванов Д.В., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. и др.* // Физ.-хим. асп. изуч. класт. нанострукт. и наноматер. 2018. № 10. С. 291.
16. *Панин А.В., Шунуров А.Р.* // Физ. мезомеханика. 2000. Т. 3. № 5. С. 101.
17. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
18. *Ролдугин В.И.* // Усп. хим. 2003. Т. 72. № 10. С. 823.
19. *Самсонов В.М., Кузнецова Ю.В., Дьякова Е.В.* // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 2. С. 71; *Samsonov V.M., Kuznetsova Y.V., D'yakova E.V.* // Tech. Phys. 2016. V. 86. No. 2. P. 227.
20. *Иванов Г.С., Брылкин Ю.В.* // Геометрия и графика. 2016. Т. 4. № 1. С. 4.
21. *Брылкин Ю.В., Кусов А.Л., Флоров А.В.* // Изв. КБГУ. 2014. Т. 4. № 5. С. 86.
22. *Белко А.В., Никитин А.В., Стрекаль Н.Д., Герман А.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 2009. № 5. С. 11.
23. *Wu M.K., Friedlander S.K.* // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 159. P. 246.
24. *Oh C., Sorensen C.M.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 193. P. 17.
25. *Tirado-Miranda M., Schmitt A., Callejas-Fernandez J. et al.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 7541.
26. *Wu M.K., Friedlander S.K.* // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 159. P. 246.
27. *Douketis C., Wang Z., Wang Z. et al.* // Prog. Surf. Sci. 1995. V. 50. No. 1–4. P. 187.
28. *Zahn W., Zösch A.* // Fresenius J. Analyt. Chem. 1995. V. 365. No. 1–3. P. 168.
29. *Van Put A., Vertes A., Wegryzynek D. et al.* // Fresenius J. Analyt. Chem. 1994. V. 350. No. 7–9. P. 440.
30. *Mannelquist A., Almquist N., Fredriksson S.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. Suppl. № 1. P. S891.
31. *Zahn W., Zösch A.* // Fresenius J. Analyt. Chem. 1997. V. 358. No. 1–2. P. 119.
32. <http://gwyddion.net>.
33. *Иванов Д.В., Васильев С.А., Сдобняков Н.Ю. и др.* // Физ.-хим. асп. изуч. класт. нанострукт. и наноматер. 2020. № 12. С. 424.
34. *Makabe A., Oshikawa W., Saitou M.* // Trans. Japan. Soc. Mech. Engin. C. 2001. V. 67. No. 664. P. 1955.
35. *Torabi M., Dolati A.* // Int. J. Surf. Sci. Engin. 2016. V. 10. No. 5. P. 444.
36. *Kolokoltsev V., Borovitskaya I., Nikulin V. et al.* // Proc. 7th Int. Cong. EFRE 2020 (Tomsk, 2020). P. 971.
37. *Arman A., Țălu Ș., Luna C. et al.* // J. Mater. Sci. 2015. V. 26. P. 9630.
38. <https://www.digitalsurf.com>.

39. Кузьменко А.П., Динт Н., Кузько А.Е. и др. // Изв. вузов. Матер. электрон. техн. 2016. Т. 19. № 3. С. 195.
40. Трусов Л.И., Холмянский В.А. Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973. 320 с.
41. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. 176 с.
42. Соколов Ю.В., Железный Ю.В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 8. С. 91; Sokolov Yu.V., Zheleznyĭ V.S. // Tech. Phys. Lett. 2003. V. 29. No. 8. P. 627.

On regularities of the formation of fractal structure on the surface of metal films of different thickness

D. V. Ivanov^a, A. S. Antonov^a, N. B. Kuz'min^a, N. Yu. Sdobnyakov^{a, *}, M. S. Afanasiev^{b, c}

^aTver State University, Tver, 170002 Russia

^bMIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

^cFryazino Branch of the Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Fryazino, 141190 Russia

*e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

The surface morphology of nanosized copper and nickel films on mica is studied using a scanning tunneling microscope. Altitude parameters and fractal dimension are determined for copper and nickel films of different thicknesses. The characteristic sizes of structural agglomerates for copper and nickel films are indicated depending on the thickness. The choice of the film thickness and the conditions for its production makes it possible to formulate recommendations for the development of the technology of “growing” structures with a given surface morphology.

УДК 546.26:544.227:546.083

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПЬЕЗООТКЛИКА

© 2023 г. М. В. Ильина^{1, *}, О. И. Соболева², М. Р. Польшвинова²,
Д. И. Селиванова², С. А. Хубежов^{2, 3}, О. И. Ильин²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
Таганрог, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Лаборатория технологии функциональных наноматериалов, Таганрог, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова”, Владикавказ, Россия

*E-mail: mailina@sfedu.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

С использованием метода силовой микроскопии пьезоотклика охарактеризованы пьезоэлектрические свойства вертикально ориентированных углеродных нанотрубок и установлена их зависимость от концентрации легирующей примеси азота. Показано, что углеродные нанотрубки обладают преимущественно продольной поляризацией, что обусловлено направлением дипольного момента в бамбукообразных “перемычках” нанотрубок. Установлено, что уменьшение температуры роста от 690 до 645°C приводит к увеличению пьезоэлектрического модуля углеродных нанотрубок от 4.5 до 21.2 пм · В⁻¹. Полученные результаты могут быть использованы при разработке энергоэффективных устройств нанопьезотроники.

DOI: 10.31857/S0367676523702447, EDN: GXAYJJ

ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет показывают, что на проводимость полупроводниковых наноструктур значительное влияние может оказывать пьезотронный эффект, связанный с изменением динамики носителей зарядов за счет пьезоэлектрической поляризации деформированной наноструктуры [1–3]. Исследованиями в данной области занимается новое междисциплинарное направление на стыке пьезоэлектричества, физики полупроводников и наноматериалов – нанопьезотроника [2]. Основной целью нанопьезотроники является разработка устройств гибкой и носимой электроники, сенсоров деформации, МЭМС и автономных источников питания [1, 4]. Функциональным материалом нанопьезотроники, как правило, выступают не тонкие пленки, а одномерные наноструктуры (нитевидные нанокристаллы и нанотрубки) в виду их более высоких значений упругости и чувствительности к внешним механическим воздействиям, включая наноразмерные деформации и вибрации [5]. Исторически первыми материалами нанопьезотроники являлись полупроводни-

ковые нитевидные нанокристаллы со структурой вюрцита или цинковой обманки, такие как ZnO, GaN и CdS [5, 6]. Однако, данные наноструктуры демонстрировали недостаточно высокие значения пьезоэлектрических коэффициентов (менее 20 пм · В⁻¹ [7]), что существенно ограничивало их применение в устройствах нанопьезотроники. На следующем этапе рассматривались наноструктуры ВаТiО₃, представляющие собой бесвинцовый пьезокерамический материал со значением пьезоэлектрического модуля до 130 пм · В⁻¹ [8]. Однако, из-за высокой хрупкости и низкой прочности наноструктуры ВаТiО₃ не подходили для гибких и деформируемых устройств.

В последние годы в качестве материала нанопьезотроники активно исследуются углеродные наноструктуры в виду высоких значений упругости, прочности и аномальных пьезоэлектрических свойств [9–12]. Проявление пьезоэлектрических свойств в углеродных наноструктурах возможно при нарушении их centrosymmetricной структуры путем создания неравномерной деформации [9–12], формирования несиммет-

Таблица 1. Геометрические и структурные параметры экспериментальных образцов УНТ

Температура роста, °С	Диаметр УНТ, нм	Длина УНТ, мкм	Концентрация азота, %	N ₅ [*] , %	N ₆ [*] , %	N _G [*] , %
645	59 ± 31	24.2 ± 0.64	4.47	36.8	39.8	17.6
660	66 ± 22	20.7 ± 0.63	3.50	40.2	35.2	18.5
675	58 ± 28	16.9 ± 0.37	2.87	27.7	48.6	20.3
690	79 ± 33	30.8 ± 0.75	2.80	27.3	43.2	19.3

* Распределение азота по типу формируемых дефектов: N₅ – азот пиррольного типа; N₆ – азот пиридинового типа, включая его оксид; N_G – азот графитового типа.

ричных пор [13] или селективной адсорбции атомов [14]. Наибольший интерес при разработке устройств нанопьезотроники представляют одномерные углеродные наноструктуры – вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (УНТ), выступающие альтернативой нитевидным нанокристаллам и демонстрирующие значения пьезоэлектрического модуля (до 200 пм · В⁻¹ [15]), сопоставимые со значениями для объемных пьезокерамических материалов [5]. Как показали результаты наших исследований, столь высокое значение пьезоэлектрического модуля УНТ обусловлено неравномерным перераспределением плотности электронов в результате легирования нанотрубок атомами азота и формирования бамбукообразных “перемычек” [16–18]. Однако на данный момент остаются открытыми вопросы о влиянии концентрации легирующей примеси азота на их пьезоэлектрические свойства.

В связи с этим возникает необходимость характеристики пьезоэлектрических свойств вертикально ориентированных УНТ в зависимости от данных параметров. Основной сложностью при экспериментальных исследованиях данных структур является необходимость формирования верхнего электрода к вершине единичной УНТ. Частично данная проблема решается при использовании методов атомно-силовой микроскопии (АСМ), где в качестве верхнего электрода выступает проводящий зонд. Однако применение контактных методик АСМ, к которым относится и силовая микроскопия пьезоотклика (СМП), приводит к отрыву УНТ от подложки вблизи ее основания [19, 20], что ограничивает их применение для характеристики вертикально ориентированных УНТ.

В данной работе обозначенные трудности решались с использованием метода СМП в прыжковом режиме, который позволяет минимизировать величину латеральных сил при взаимодействии зонда с нанотрубкой и предотвратить ее отрыв от подложки. Использование данного метода позволило охарактеризовать направление поляризации и величину пьезоэлектрического модуля УНТ в зависимости от концентрации легирующей примеси азота.

МЕТОДЫ

Для установления экспериментальных закономерностей влияния концентрации легирующей примеси азота на пьезоэлектрические свойства УНТ была выращена серия образцов вертикально ориентированных УНТ методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (ПХОГФ). Изображения образцов, полученные с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке NovaNanoLab 600 (FEI, Нидерланды), представлены на рис. 1. В качестве нижнего электрода выступал подслоя TiN толщиной 100 нм, нанесенный методом магнетронного напыления на подложку кремния. Толщина каталитического слоя никеля составляла 15 нм. Мощность DC плазмы составляла 40 Вт (400 В, 0.1 А). Соотношение потоков технологических газов ацетилена и аммиака в процессе роста составляло 1 : 3 (70 и 210 см³ · мин⁻¹, соответственно). Время роста составляло 15 мин. Контроль дефектности и концентрации легирующей примеси азота, в частности, выполнялся путем изменения температуры роста УНТ от 645 до 690°С. Уменьшение дефектности УНТ с ростом температуры нами было показано в предыдущих работах [21, 22]. Основные параметры экспериментальных образцов вертикально ориентированных УНТ представлены в табл. 1.

Оценка геометрических параметров УНТ производилась на основе статистической обработки РЭМ изображений с помощью встроенного программного обеспечения NovaNanoLab 600. Оценка концентрации легирующей примеси азота выполнялась на основе результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием установки K-AlphaThermoScientific с источником монохроматического рентгеновского излучения Al K_α (hν = 1486.6 эВ).

Исследования пьезоэлектрических свойств вертикально ориентированных УНТ выполнялись методом СМП в прыжковом режиме с использованием зондовой нанолaborатории (ЗНЛ) NTEGRA (NTMDT-SI, Россия). Прыжковый режим СМП является более щадящей методикой исследования, так как производится подвод и отвод зонда АСМ в каждой точке измерения без его

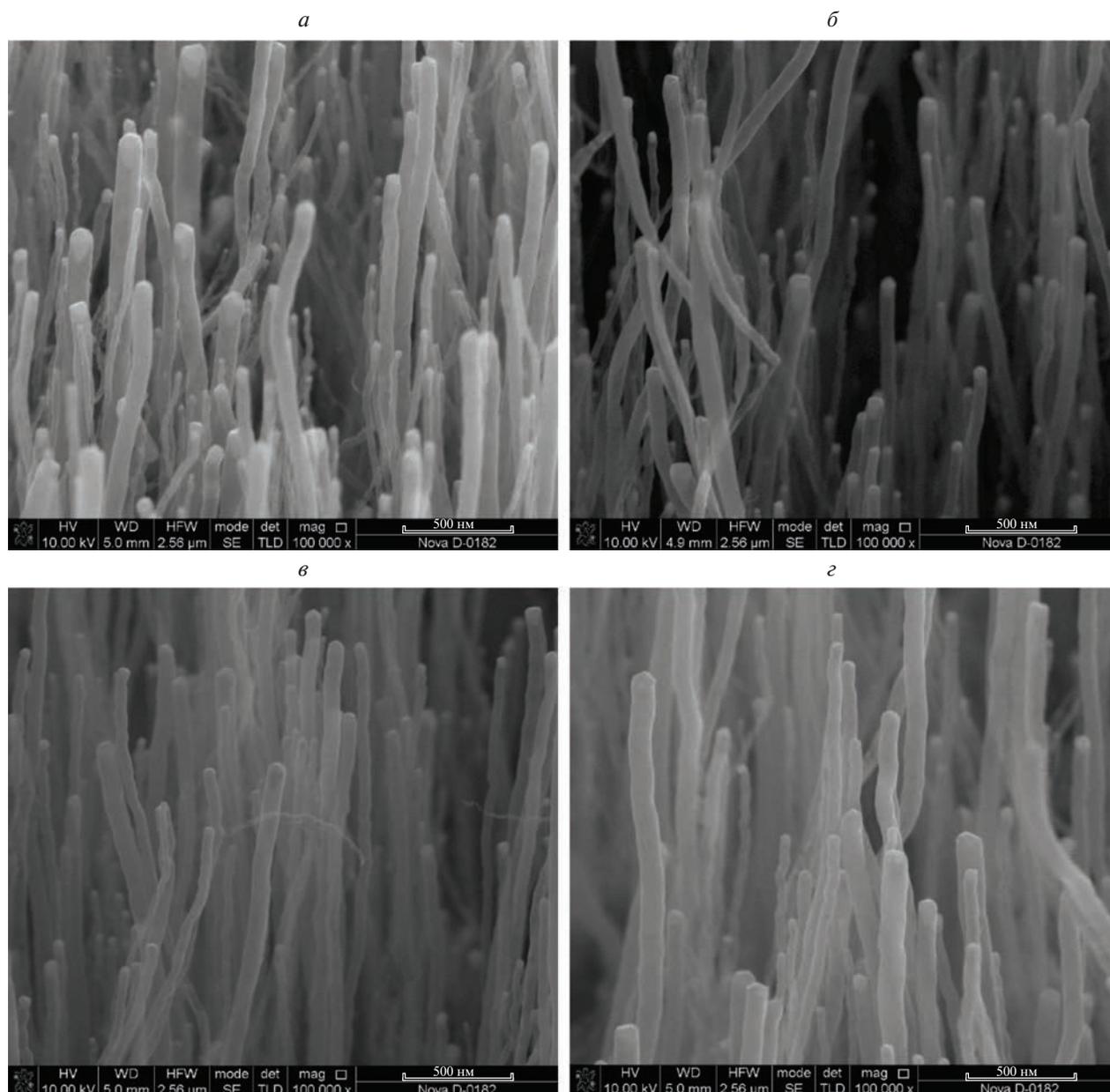


Рис. 1. РЭМ-изображения исследуемых массивов УНТ, выращенных при температуре: 645 (а); 660 (б); 675 (в) и 690°C (г).

латерального смещения в момент контакта с поверхностью образца, что отличает его от контактных методиках АСМ, приводящих к отрыву вертикально ориентированных УНТ от подложки в процессе сканирования [19]. Карты распределения нормального и латерального пьезооткликов строились на основе набора силовых кривых при подаче переменного напряжения $U_{AC}(\sin(\varphi t))$ ($U_{AC} = 1$ В, $\varphi = 5$ кГц) в момент касания зондом образца. В качестве верхнего электрода использовался зонд марки НА_НС с проводящим платиновым покрытием. Коэффициент жесткости зонда составлял $12 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, резонансная частота

235 кГц. Величина пьезоэлектрического модуля d_{33} оценивалась на основе зависимости амплитуды нормального пьезоотклика A от величины U_{DC} импульса напряжения $U = U_{DC} + U_{AC}(\sin(\varphi t))$ по формуле $d_{33} = kdA/dU_{DC}$ [23]. В качестве пьезоотклика выступало смещение зонда, возникающее в результате деформации УНТ при приложении импульса напряжения, а коэффициент k представлял собой коэффициент пропорциональности, связывающий измеренное смещение зонда в нА и деформацию УНТ в пм. Для данной измерительной системы $k = 19 \text{ пм} \cdot \text{нА}^{-1}$.

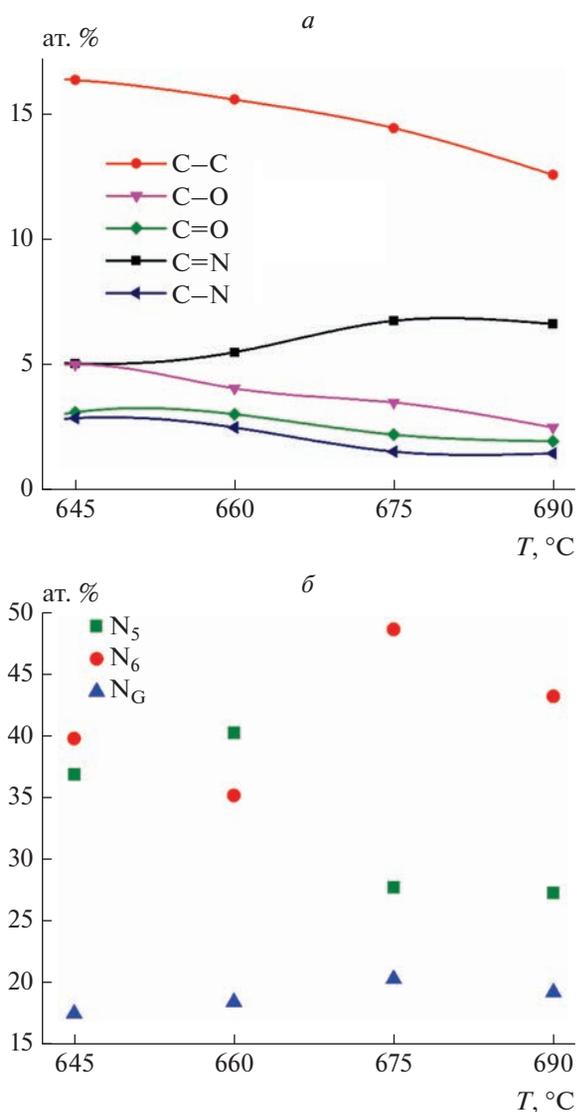


Рис. 2. Распределение связей углерода (а) и азота (б) в УНТ в зависимости от температуры роста.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований массивов УНТ методом РЭМ показали, что при уменьшении температуры роста наблюдается уменьшение диаметра и увеличение длины выращенных нанотрубок (табл. 1). Изменение геометрических параметров УНТ было вызвано увеличением скорости поверхностной диффузии атомов никеля при увеличении температуры роста. Данный факт, в свою очередь, приводил к коагуляции мелких каталитических центров в более крупные центры и к последующему увеличению диаметра нанотрубок [24]. Кроме того, увеличение диаметра каталитических центров приводило к снижению их каталитической активности в результате уменьшения скорости диффузии атомов углерода внутрь ката-

лизатора, что вызывало и уменьшение длины выращенных УНТ [24]. При этом при температуре 690°C наблюдалось резкое увеличение длины нанотрубки, что может быть вызвано существенным снижением ее дефектности [25].

Результаты исследований образцов УНТ методом РФЭС показали снижение концентрации примеси азота в УНТ почти в 2 раза с увеличением температуры роста от 645 до 690°C (табл. 1). Кроме того, анализ спектра линии углерода $C1s$ показал, что концентрации связи $C-C$, характеризующей нарушение двумерной структуры нанотрубки, и связей углерода с кислородом ($C-O$ и $C=O$) уменьшаются (рис. 2а). Снижение концентрации связей углерода с кислородом также позволяет говорить о уменьшении степени дефектности УНТ в виду того, что данные связи возникают, в первую очередь, на дефектах структуры, а бездефектные УНТ обладают гидрофобными свойствами [26]. Интересным представляется также тот факт, что с увеличением температуры роста наблюдается одновременное увеличение концентрации связи $C=N$ от 5.1 до 6.6% и уменьшение концентрации связи $C-N$ от 2.9 до 1.4% (рис. 2а), что говорит о перераспределении атомов азота по типу формирующихся дефектов.

Так анализ спектра линии углерода $N1s$ показал, что при увеличении температуры роста УНТ наблюдалось не только уменьшение концентрации азота, но и его перераспределение по типу формирующихся дефектов. Концентрация азота пиррольного типа (400.1–400.2 эВ), представляющего собой замещение атома углерода атомом азота с образованием дефекта-пятиугольника и отвечающего за формирование бамбукообразных дефектов [27–29], уменьшалась от 40.2 до 27.3 ат. % (рис. 2б). Концентрация азота пиридинового типа (398.5–398.8 эВ) и его окисленной формы (403.2 эВ), представляющих собой замещение атома углерода атомом азота с образованием вакансии [27–29], увеличивалась от 35.2 до 48.6 ат. % (рис. 2б). Концентрация азота графитового типа (401.1 эВ), представляющего собой простое замещение атома углерода атомом азота [27–29], изменялась незначительно от 17.6 до 20.3 ат. % (рис. 2б). Таким образом, наблюдалось снижение дефектности УНТ за счет одновременного уменьшения концентрации легированного азота и его пиррольной формы, приводящей к наибольшему искажению гексагональной решетки УНТ.

Исследования методом СМП в прыжковом режиме позволили проанализировать распределение пьезоотклика по поверхности массивов УНТ и достаточно четко локализовать вершины нанотрубок (рис. 3). Было показано, что на вершинах УНТ наблюдается значительный нормальный пьезоотклик (рис. 3б), в 3–6 раз превосходящий

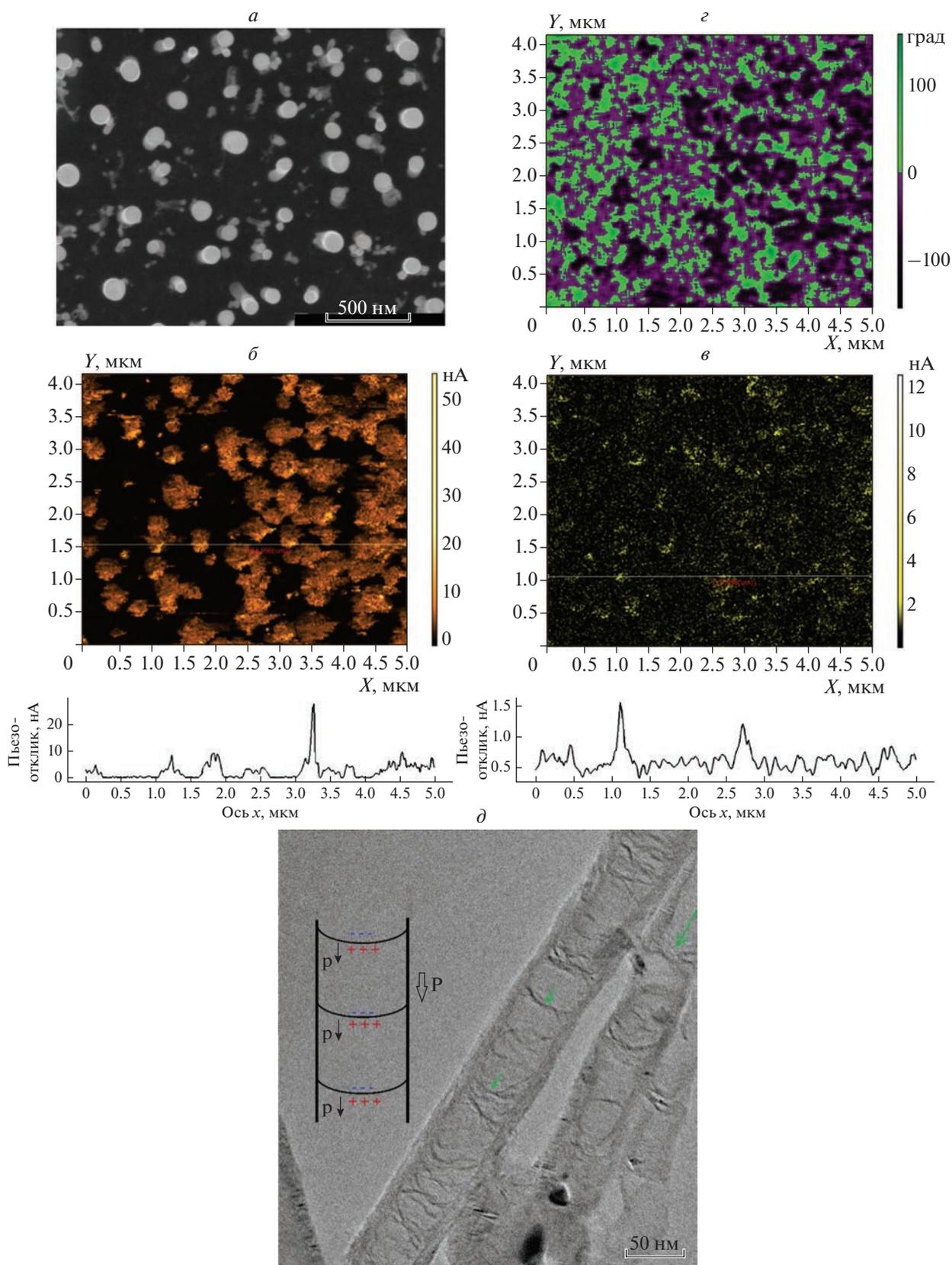


Рис. 3. РЭМ-изображение участка массива УНТ размером $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, вид сверху (а); распределения по поверхности массива УНТ: нормального пьезоотклика с сечением вдоль оси x (б), латерального пьезоотклика с сечением вдоль оси x (в), фазы сигнала нормального пьезоотклика СМП (г); ПЭМ-изображение УНТ с бамбукообразными “перемычками” (некоторые отмечены зелеными стрелками) со схематическим изображением направления поляризации УНТ (д).

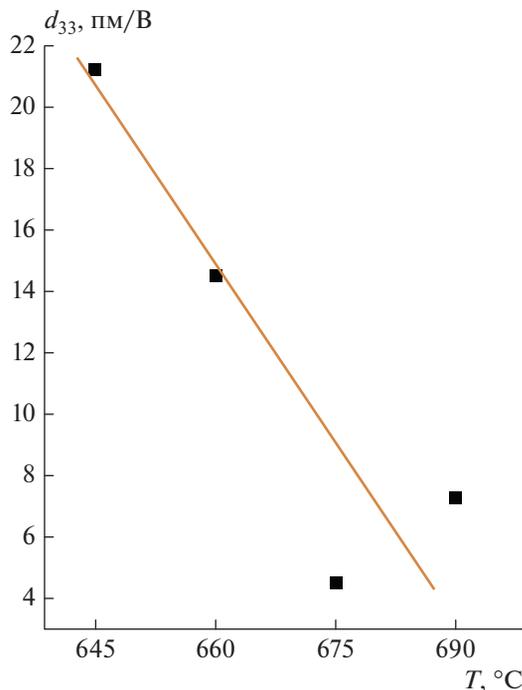


Рис. 4. Экспериментальная зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} УНТ в зависимости от температуры роста.

латеральный пьезоотклик (рис. 3*б*). При этом анализ сигнала фазы продольного пьезоотклика СМП показал, что продольная поляризация направлена от вершин нанотрубок к основанию, что соответствует отрицательным значениям фазы (темные области на рис. 3*г*). Данное направление обусловлено направлением дипольного момента p_i в бамбукообразных “перемычках” в УНТ, представляющих собой изогнутую графеновую плоскость, где в области сжатия должен концентрироваться отрицательный заряд, а в области растяжения – положительный (рис. 3*д*).

Результаты исследования пьезоэлектрического модуля (d_{33}) УНТ показали уменьшение значения d_{33} от 21.2 до 4.5 пм · В⁻¹ при увеличении температуры роста от 645 до 675°C (рис. 4). При температуре 690°C значение d_{33} увеличилось до 7.2 пм · В⁻¹, что, вероятно, вызвано значительным увеличением аспектного отношения длины к диаметру УНТ (табл. 1). Так, с уменьшением диаметра нанотрубки увеличивается кривизна поверхности графенового листа, образующего бамбукообразную “перемычку”, которая вызывает пропорциональное увеличение дипольного момента p_i [30]. Увеличение длины УНТ приводит к увеличению числа “бамбукообразных” перемычек и, как следствие, увеличению суммарного дипольного момента. При этом общая тенденция снижения пьезоэлектрического модуля УНТ с увеличением температуры роста вызвана

уменьшением концентрации азота, в частности пиррольного типа (рис. 2*б*). Данная закономерность хорошо согласуется с предложенным ранее механизмом возникновения пьезоэлектрического эффекта, основанного на формировании дипольного момента в УНТ в результате ассиметричного перераспределения плотности электронов в бамбукообразных “перемычках”, образующихся при внедрении азота пиррольного типа [16]. Полученную закономерность необходимо учитывать при разработке устройств нанопьезотроники на их основе таких как элементы энергонезависимой памяти [31, 32] и наногенераторы [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с использованием метода силовой микроскопии пьезоотклика охарактеризованы пьезоэлектрические свойства вертикально ориентированных углеродных нанотрубок и установлена их зависимость от концентрации легирующей примеси азота. Показано, что УНТ обладают преимущественно продольной поляризацией, направленной от вершин нанотрубок к их основанию, что обусловлено направлением дипольного момента в бамбукообразных “перемычках” нанотрубок. Показано, что уменьшение температуры роста от 690 до 645°C приводит к увеличению концентрации легирующей примеси азота, в частности пиррольного типа, что вызывает увеличение пьезоэлектрического модуля УНТ от 4.5 до 21.2 пм · В⁻¹. Дальнейшие исследования будут направлены на повышение пьезоэлектрического модуля УНТ путем повышения концентрации легирующей примеси азота пиррольного типа в результате снижения температуры роста и повышения соотношения технологических газов ацетилена и аммиака с целью разработки высокоэффективных наногенераторов и высокочувствительных сенсоров деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в области научной деятельности № FENW-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z.L. // Adv. Mater. 2012. V. 24. No. 34. P. 4632.
2. Wang Z.L. // Adv. Mater. 2007. V. 19. No. 6. P. 889.
3. Gao Y., Wang Z.L. // Nano Lett. 2007. V. 7. No. 8. P. 2499.
4. Hu Y., Wang Z.L. // Nano Energy. 2014. V. 14. P. 3.
5. Wang Z.L. // Nano Today. 2010. V. 5. No. 6. P. 540.
6. He J. H., Hsin C. L., Liu J. et al. // Adv. Mater. 2007. V. 19. No. 6. P. 781.
7. Mahapatra S. Das, Mohapatra P.C., Aria A.I. et al. // Adv. Sci. 2021. V. 8. No. 17. Art. No. 2100864.
8. Choi I., Lee S.-J., Kim J.C. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 511. Art. No. 145614.

9. Wang X., Tian H., Xie W. et al. // NPG Asia Mater. 2015. V. 7. No. 1. Art. No. e154.
10. da Cunha Rodrigues G., Zelenovskiy P., Romanyuk K. et al. // Nature Commun. 2015. V. 6. Art. No. 7572.
11. Bistoni O., Barone P., Cappelluti E. et al. // 2D Mater. 2019. V. 6. No. 4. Art. No. 045015.
12. Duggen L., Willatzen M., Wang Z.L. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. No. 36. P. 20581.
13. Chandratre S., Sharma P. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. No. 2. Art. No. 023114.
14. Ong M.T., Reed E.J. // ACS Nano 2012. V. 6. No. 2. P. 1387.
15. Il'ina M.V., Il'in O.I., Guryanov A.V. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. No. 18. P. 6014.
16. Il'ina M., Il'in O., Osotova O. et al. // Carbon. 2022. V. 190. P. 348.
17. Il'ina M.V., Osotova O.I., Rudyk N.N. et al. // Diam. Relat. Mater. 2022. V. 126. Art. No. 109069.
18. Il'ina M.V., Soboleva O.I., Rudyk N.N. et al. // J. Adv. Dielectr. 2022. Art. No. 2241001.
19. Il'ina M.V., Il'in O.I., Smirnov V.A. et al. Atomic-force microscopy and its applications. IntechOpen, 2019. P. 49.
20. Агеев О.А., Ильин О.И., Коломийцев А.С. и др. // Нано-микросист. техн. 2012. № 3. С. 9.
21. Il'ina M. V., Il'in O.I., Rudyk N.N. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. No. 11. Art. No. 2912.
22. Il'in O.I., Il'ina M.V., Rudyk N.N. et al. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2018. V. 9. No. 1. P. 92.
23. Neumayer S.M., Saremi S., Martin L.W. et al. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. No. 17. Art. No. 171105.
24. Il'in O.I., Rudyk N.N., Fedotov A.A. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. No. 3. Art. No. 554.
25. Louchev O.A. // Phys. Stat. Sol. Appl. Res. 2002. V. 193. No. 3. P. 585.
26. Lee W.J., Maiti U.N., Lee J.M. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. No. 52. P. 6818.
27. Yamada Y., Kim J., Matsuo S., Sato S. // Carbon. 2014. V. 70. P. 59.
28. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. // Carbon. 2018. V. 132. P. 104.
29. Arenal R., Henrard L., Roiban L. et al. // Nano Lett. 2014. V. 14. No. 10. P. 5509.
30. Kundalwal S.I., Meguid S.A., Weng G.J. // Carbon. 2017. V. 117. P. 462.
31. Ильина М. В., Ильин О. И., Осотова О. И. и др. // Росс. нанотехнол. 2021. Т. 16. № 6. С. 857. Il'ina M.V., Il'in O.I., Osotova O.I. et al. // Nanobiotechnol. Rep. 2021. V. 16. No. 6. P. 821.
32. Il'ina M.V., Il'in O.I., Osotova O.I. et al. // Diam. Relat. Mater. 2022. V. 123. Art. No. 108858.

Characterization of vertically aligned carbon nanotubes by piezoresponse force microscopy

**M. V. Il'ina^{a, *}, O. I. Soboleva^b, M. R. Polyvianova^b,
D. I. Selivanova^b, S. A. Khubezhov^{b, c}, O. I. Il'in^b**

^a*Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics and Equipment Engineering, Taganrog, 347922 Russia*

^b*Southern Federal University, Research Laboratory of Functional Nanomaterials Technology, Taganrog, 347922 Russia*

^c*North Ossetian State University, Vladikavkaz, 125993 Russia*

^{*}*e-mail: mailina@sfedu.ru*

The piezoelectric properties of vertically aligned carbon nanotubes (CNTs) are characterized using the piezoresponse force microscopy method. Dependence of piezoelectric properties on the nitrogen concentration is established. It is shown that CNTs have predominantly longitudinal polarization due to the direction of the dipole moment in the bamboo-like “bridges”. It has been established that a decrease in the growth temperature from 690 to 645°C leads to an increase in the piezoelectric strain coefficient of CNTs from 4.5 to 21.2 pm · V⁻¹. The obtained results can be used in the development of energy-efficient nanopiezotronic devices.

УДК 669.24'71:548.4:539.374

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОБРАЗЦАХ ИЗ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 316L, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНОЙ 3D ПЕЧАТЬЮ

© 2023 г. Н. В. Казанцева^{1,2, *}, Н. И. Виноградова¹, Ю. Н. Коэмец¹, И. В. Ежов¹, Д. И. Давыдов^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук”,
Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Уральский государственный университет путей сообщения”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: kazantseva-11@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изучены структура и фазы в пористых образцах из аустенитной стали 316L, полученных с помощью лазерной 3D печати. Методом просвечивающей электронной микроскопии, в образце, наряду с аустенитом, обнаружено присутствие остаточного δ -феррита. Также в образце наблюдается высокая плотность дислокаций. EBSD анализ выявил отсутствие текстуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702459, EDN: ZAFHRO

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря хорошим показателям механических и физических свойств, изделия из аустенитной стали 316L широко используются в различных отраслях промышленности: от медицины до деталей нефте- и газопроводов, и реакторного машиностроения.

Кроме равновесной фазы дельта феррита, имеющего ОЦК кристаллическую решетку, в определенных условиях в стали 316L могут образовываться метастабильные мартенситные фазы: α' -фаза с ОЦК кристаллической решеткой и ϵ -фаза с ГПУ кристаллической решеткой. Образование мартенсита деформации (α' -фазы) в аустенитной стали 316L наблюдали при низкотемпературных деформационных воздействиях или при больших процентах деформации ($\geq 50\%$) при комнатной температуре [1–3]. Известно, что вызванное деформацией мартенситное превращение (α' -мартенсит) вызывает охрупчивание материала [4]. Кроме того, эта мартенситная фаза является ферромагнитной [5], что нежелательно для медицинских материалов, используемых в качестве имплантатов. ϵ -Мартенсит является метастабильной промежуточной фазой в превращении $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ и обнаруживается в массивных образцах стали 316L только после деформации при криогенных температурах [6].

Аустенитная сталь 316L активно используется в медицине благодаря хорошему сочетанию механических, коррозионных свойств и стоимости. Особый интерес представляют исследования пористых металлических образцов, как наиболее перспективных для процессов остеointеграции. В пористых образцах из стали 316L, полученных традиционным способом литья, мартенситная α' -фаза была обнаружена после деформации сжатием при комнатной температуре до 30% [7].

Активное развитие аддитивных технологий, направленных на получение металлических изделий представляет большой научный и практический интерес. Многочисленные исследования показали существование большого отличия в структуре сплавов, полученных с помощью 3D принтера. Особенно это касается изделий, полученных с помощью лазерной 3D печати (лазерный синтез на подложке, ЛС, L-PBF), структура и свойства которых значительно отличаются от их литых аналогов. Сегодня уже известно, что не все сплавы пригодны для использования в аддитивной лазерной печати. Это связано с особенностями металлических порошков, необходимых для использования в 3D принтере. Такие факторы как: форма частиц порошка и гранулометрический состав оказывают влияние на текучесть и теплофизические свойства порошка, а также на

плотность упаковки частиц в сплавляемом слое [8]. Немаловажным также является жидкотекучесть металла и его склонность к образованию горячих трещин. Среди всех аустенитных сталей, полученных с помощью лазерной 3D печати, сталь 316L занимает первое место, поскольку ЛС образцы из этой стали показывают прочностные свойства, а также износостойкость, значительно выше своих аналогов, полученных традиционными способами [9–13]. Однако, несмотря на большое количество публикаций и даже обзоров, большая часть которых посвящена выбору режимов работы 3D принтера, исследований морфологии образующихся фаз в ЛС образцах из стали 316L практически нет. Также нет четкого понимания причин образования различных фаз в ЛС образцах из этой стали во время их формирования в лазерном 3D принтере.

Целью работы является исследование фазовых превращений в пористых образцах из аустенитной стали 316L, полученных с помощью лазерной 3D печати.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования были взяты образцы, полученные с помощью лазерного 3D принтера Repishaw AM 400 с мощностью лазера 400 Вт. При печати использовали режимы, рекомендованные производителем для получения стальных образцов. Для создания определенной степени пористости образцов мощность лазера была снижена на 25% от рекомендуемой производителем. Образцы имели длину 70 мм, диаметр 15 мм и во время роста были расположены горизонтально в камере 3D принтера. Структурный анализ был выполнен вдоль и поперек направления роста образца. Для лазерной 3D печати был использован порошок ASTM F3184 (сталь 316L). Плотность полученных образцов, определенная по методу Архимеда, составила 92%. Структурный анализ был выполнен с помощью растрового микроскопа ZEISS CrossBeam AURIGA (РЭМ) и просвечивающего электронного микроскопа JEM 200CX в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН и в Уральском федеральном университете (Екатеринбург). Для структурно-фазового анализа был использован рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, излучение $\text{CuK}\alpha$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным рентгеноструктурного анализа полученные ЛС образцы находились в однофазном (γ -фаза) аустенитном состоянии. Никаких дополнительных рефлексов других фаз или карбидов не обнаружено.

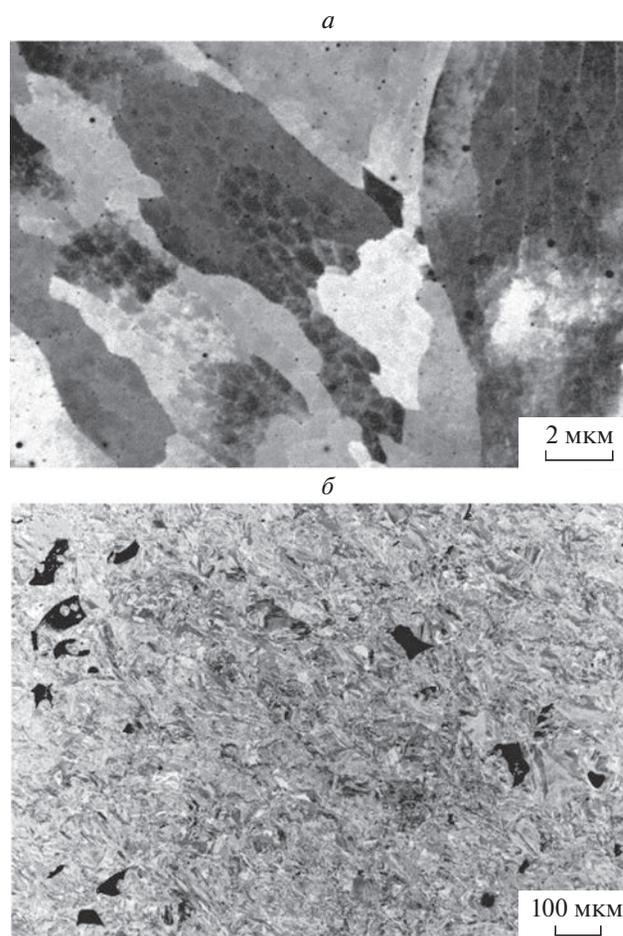


Рис. 1. Микроструктура ЛС образца, сканирующая электронная микроскопия: ячейисто-дендритная структура (а); участок образца с порами (б).

Рисунок 1 представляет результаты растровой электронной микроскопии исследования полученных ЛС образцов. Все ЛС образцы имеют ячейисто-дендритную структуру (рис. 1а). В зависимости от ориентации зерен, на рисунке можно видеть различные сечения ячеек. Ячейки имеют вытянутую форму, диаметр сечения ~ 1 мкм. Также на рис. 1а можно видеть округлые газовые поры с размерами 100–200 нм. Рисунок 1б представляет структуру ЛС образца с другим увеличением. Здесь хорошо видны технологические поры, имеющие неправильную форму. Размер пор достигает 150 мкм. Внутри технологических пор можно видеть нерасплавленные металлические порошки.

На изображениях, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2) представлены различные участки образца. Ячейистая структура аустенитной фазы имеет субструктуру в виде субзерен с широкими дефектными границами (рис. 2а). Изображения на

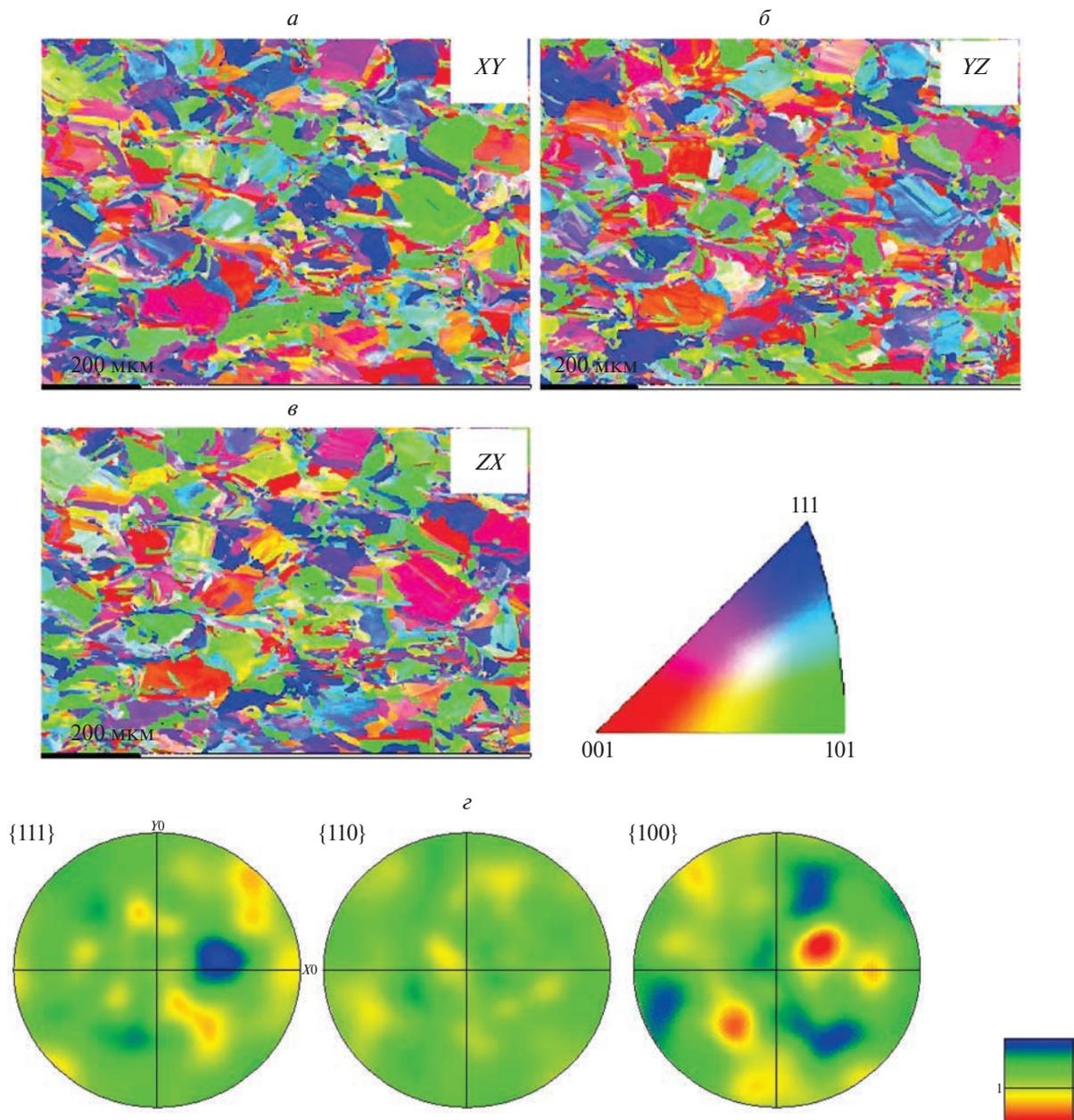


Рис. 3. Результаты текстурного анализа ЛС образца, EBSD-анализ, сканирующая электронная микроскопия: различные ориентации образца (а–в), ось z – направление роста образца в камере 3D принтера; полюсные фигуры (г).

Курдюмова–Закса для кристаллических решеток аустенита и δ-феррита:

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{\text{оцк}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}_{\text{гцк}}, \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{гцк}} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{оцк}}. \quad (2)$$

Результаты текстурного анализа ЛС образца приведены на рис. 3. Образец был исследован со трех сторон. На рис. 3 ось z выбрана в направ линии роста образца в камере 3D принтера. Согласно полученным результатам, образец находится в безтекстурном состоянии, поскольку ни в одном из сечений образца не обнаружено вытянутых зерен (рис. 3а–3в). Полюсные фигуры также не показали наличия в ЛС образце преимущественной ориентировки (рис. 3г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аустенитная сталь 316L (русский аналог 03X17H14M3) относится к разряду стабильных аустенитных сталей [14]. Согласно диаграмме состояния [15], в этой стали фазовый переход из аустенита (γ -фаза, ГЦК) в дельта феррит (ОЦК) происходит при температуре $\sim 850^\circ\text{C}$. В зависимости от химического состава, условий плавления и последующей термомеханической обработки эта сталь может находиться в двухфазном (аустенит + дельта феррит) состоянии при комнатной температуре [16]. Согласно [15], фазовый состав стали 316L можно рассчитать с помощью диаграммы Шефлера, зная хромо-никелевый эквивалент $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$:

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = \text{Ni} + 30\text{C} + 0.5\text{Mn}, \quad (3)$$

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = \text{Cr} + \text{Mo} + 1.5\text{Si} + 0.5\text{Nb}. \quad (4)$$

В зависимости от $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ фазовый состав стали 316L может изменяться от полностью аустенитной до аустенитно-ферритной. Как показано в [15], при $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}} = 1.71$ δ -феррит в небольшом количестве может быть сохранен в аустенитной матрице стали 316L при быстром охлаждении.

Метод лазерного синтеза на подложке (ЛС) характеризуется высокой скоростью охлаждения расплава, что создает градиент температур на фронте кристаллизации. Это приводит к сохранению в материале высокого уровня остаточных упругих напряжений, проявляющегося в повышении дефектности, увеличении плотности дислокаций, двойниковании [13]. В большинстве работ рентгеноструктурный анализ образцов из стали 316L, полученных лазерным сплавлением регистрирует однофазное аустенитное состояние, такое же, как и в исходном порошке [9, 10, 12]. При наличии δ -феррита в исходном порошке, он был обнаружен и в ЛС образцах стали 316L, причем в ЛС образцах интенсивность рентгеновских отражений δ -феррита была значительно ниже, чем в исходном порошке и зависела от технологических параметров принтера [11, 13]. В ЛС образце с плотностью 99.23%, полученном с высокой скоростью сканирования (3000 мм/с), δ -феррит был обнаружен в двух видах: в виде тонких иголок, очень сильно напоминающих ОЦК мартенсит (хотя авторы работы [11] утверждают, что это феррит), и в виде областей с неправильными границами. В работе [13] в ЛС образце методом просвечивающей электронной микроскопии кроме остаточного δ -феррита в аустенитной матрице была обнаружена мартенситная ϵ -фаза с ГПУ кристаллической решеткой и параметрами: $a = 0.245 \text{ нм}$, $c = 0.393 \text{ нм}$, появление которой в ЛС образце также связано с выбором технологических параметров 3D принтера. Таким образом, можно сказать, что в ЛС образцах из стали 316L фазовый состав зависит от температурно-скорост-

ных условий процесса кристаллизации, которые контролируются технологическими параметрами 3D принтера. В нашем случае, учитывая чувствительность метода рентгеноструктурного анализа ($\sim 5\%$), процентное содержание остаточного δ -феррита в ЛС образце мало. В тоже время, сам факт его присутствия в образце связан с изменением технологических параметров принтера (снижением мощности лазера на 25% от рекомендуемой производителем).

Технологические параметры лазерного 3D принтера оказывают влияние и на плотность [13] и текстуру ЛС образца [17]. Появление газовых пор в исследованном ЛС образце свидетельствует о длительном пребывании расплава при температуре кипения. Крупные технологические поры с нерасплавленными порошинками внутри формируются при недостаточном температурно-скоростном режиме плавления (в нашем случае за счет снижения мощности лазера). Образование текстуры (благоприятно ориентированных зерен) может способствовать двойникованию и фазовому превращению $\gamma \rightarrow \epsilon$ в ЛС образце [13]. В нашем случае снижение мощности лазера привело к формированию безтекстурного состояния в исследованном ЛС образце. Возможно поэтому мы не наблюдали ни двойников, ни ϵ -фазы в структуре ЛС образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фазовых превращений в пористом образце из стали 316L, полученном с помощью лазерного 3D принтера. Показано, что появление в аустенитном образце дополнительных фаз (δ -феррита или мартенсита) зависит от технологических параметров 3D принтера. В нашем случае появление остаточного δ -феррита произошло за счет снижения мощности лазера при печати, что привело к изменению температурного диапазона, в котором находился образец при его росте в камере 3D принтера.

Снижение мощности лазера привело к формированию газовых и технологических пор, появление которых свидетельствует о длительном нахождении образца в режиме кипения (газовые поры) и недостаточном температурно-скоростном режиме для полного расплавления порошка (технологические поры).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01514). Структурные исследования были выполнены в Центре электронной микроскопии Испытательного центра нанотехнологий и перспективных материалов Института физики металлов Уральского отделения РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранникова С.А., Никонова А.М., Колосов С.В. // Вест. ПНИПУ. Мех. 2021. № 1. С. 22.
2. Shrinivas V., Varma S.K., Murr L.E. // Metall. Mater. Trans. A. 1995. V. 26A. P. 661.
3. Tucho W.M., Lysne V.H., Austbø H. et al. // J. Alloys Compounds. 2018. V. 740. P. 910.
4. Solomon N., Solomon I. // Rev. Metal. 2010. V. 46. No. 2. P. 121.
5. Meszaros I., Prohaszka J. // J. Mater. Process. Technol. 2005. V. 161. P. 162.
6. Nalepka K., Skoczko B., Ciepielowska M. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 127.
7. Gradzka-Dahlke M., Waliszewski J. // Defect Diffus. Forum. 2009. V. 283. P. 285.
8. Vock S., Klöden B., Kirchner A. et al. // Progr. Add. Manufact. 2019. V. 4. P. 383.
9. Bartolomeu F., Buciumeanu M., Pinto E. et al. // Add. Manufact. 2017. V. 16. P. 81.
10. Bajaj P., Hariharan A., Kini A. et al. // Mater. Sci. Engin. A. 2020. V. 772. Art. No. 138633.
11. Zhongji Sun, Xipeng Tan, Shu Beng Tor, Wai Yee Yeong // Mater. Design. 2016. V. 104. P. 197.
12. Krakhmalev P., Fredriksson G., Svensson K. et al. // Metals. 2018. V. 8. Art. No. 643.
13. Tucho W.M., Lysne V.H., Austbø H. et al. // J. Alloys Compounds. 2018. V. 740. P. 910.
14. Lo K.H. // Mater. Sci. Engin. R. 2009. V. 65. P. 39.
15. Saluja R., Moeed K. // Int. J. Engin. Sci. Technol. 2012. V. 4. № 5. P. 2206.
16. Fofanov D., Riedner S. // Proc. 2011 SSW Conf. Exhib. (Maastricht, 2011). P. 1.
17. Andreaua O., Koutiri I., Patrice Peyre P. et al. // J. Mater. Proc. Tech. 2019. V. 264. P. 21.

Electron-microscopic study of phase transformations in 316L austenitic steel manufactured by laser 3D printing

N. V. Kazantseva^{a, b, *}, N. I. Vinogradova^a, Yu. N. Koemets^a, I. V. Ezhov^a, D. I. Davidov^{a, b}

^aInstitute of Metal Physics of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia

^bUral State University of Railway Transport, Ekaterinburg, 620034 Russia

*e-mail: Kazantseva-11@mail.ru

We studied the structure and phases in porous samples of 316L austenitic steel manufactured by laser 3D printing. Transmission electron microscopy revealed the presence of residual δ -ferrite along with austenite in the sample. A high density of dislocations is also observed in the sample. EBSD analysis revealed a lack of texture.

УДК 57.086

ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДАМИ ТРАНСМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. А. Г. Масютин^{1, 2, *}, Е. К. Тарасова², Г. Е. Онищенко¹, М. В. Ерохина^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Биологический факультет,
Кафедра клеточной биологии и гистологии, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
“Центральный научно-исследовательский институт туберкулеза”,
Отдел патоморфологии, клеточной биологии и биохимии, Москва, Россия

*E-mail: squiggoth@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Углеродные наночастицы – распространенный тип наночастиц, идентификация которых в биологических образцах сопряжена с наибольшими трудностями. Продемонстрировано, что надежным и релевантным инструментом идентификации углеродных наночастиц в биологических образцах является применение стандартной трансмиссионной электронной микроскопии в сочетании с методом дифракции электронов.

DOI: 10.31857/S0367676523702460, EDN: PJZMVK

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные наночастицы (УНЧ) – один из широко распространенных типов наночастиц, контакт человека с которыми наиболее вероятен. Существуют как природные источники УНЧ – вулканические выбросы, наночастицы в составе космической пыли [1], так и антропогенные. В окружающую среду попадают преимущественно УНЧ антропогенного происхождения – в результате их широкого применения в разных сферах (производство электроники, проводников и фотоэлементов, строительных и композитных материалов [2, 3], сгорания углеводородного топлива [4]).

Визуализация и идентификация УНЧ в биологических образцах сопряжена с рядом трудностей. Во-первых, существуют методические ограничения: биологические образцы состоят преимущественно из углерода и элементный анализ, например, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), не позволяет достоверно определить в них УНЧ. Во-вторых, в клетках и тканях присутствуют включения разной химической природы, которые также необходимо отличить от искомым наночастиц [5]. В-третьих, необходимо различать между собой и сами УНЧ, которые достаточно разнообразны и могут вызывать разные последствия при контакте с живыми организмами [6]. В связи с этим, методы

трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) для идентификации УНЧ в биологических образцах могут быть наиболее релевантными, так как они позволяют не только изучать ультраструктуру клеток и тканей, но также исследовать внутриклеточную локализацию УНЧ и их морфологию [7].

Углеродные наночастицы, к которым относятся нанотрубки, фуллерены, наночастицы алмаза, графен, нанорожки и другие – различаются между собой прежде всего своей кристаллической структурой [8]. Именно для изучения кристаллической структуры применяется один из методов аналитической электронной микроскопии – дифракция электронов. Данный метод широко используется в кристаллографии. Его принцип заключается в том, что при прохождении через кристаллическую решетку вещества, электроны дифрагируют. Результатом этого процесса является формирование специфической дифракционной картины (электронограммы), уникальной для каждого обладающего кристаллической структурой вещества. Таким образом, данный метод может быть использован для идентификации разных УНЧ на ультратонких срезах биологических образцов [9]. В свою очередь, стандартная ТЭМ позволяет достичь разрешения в несколько ангстрем, что дает возможность изучать морфологию даже одиночных наночастиц [10]. Эти воз-

возможности стандартной и аналитической ТЭМ были апробированы для выявления УНЧ в биологических образцах с целью отличить их от электронно-плотных скоплений разной природы. Для реализации цели исследования была поставлена задача провести морфологический анализ и идентификацию многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), фуллерена C_{60} и наночастиц алмаза, используя комбинацию методов стандартной ТЭМ и дифракции электронов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе были использованы следующие наночастицы: МУНТ “Таунит” (ООО “НаноТехЦентр”, Тамбов, Россия; частицы “Фуллерен C_{60} ” (ЗАО “Фуллерен-центр”, Нижний Новгород); ультрадисперсные синтетические детонационные алмазы марки “УДА-СП” НП ЗАО “Синта” (Минск, Беларусь).

В качестве модельного объекта в работе использовали клеточную линию ТНР-1 (Российская коллекция клеточных культур, НИИ Цитологии, Санкт-Петербург). Клетки культивировали в среде RPMI-1640 (ПанЭко, Москва, Россия) с добавлением 2 mM L-глутамин (ПанЭко, Москва, Россия) и 10% эмбриональной телячьей сыворотки (HyClone, США). Инкубацию клеток проводили при 37°C и 5% CO_2 . Экспериментальная концентрация клеток составляла 500 000 клеток на 1 мл среды. Макрофагальную дифференцировку индуцировали добавлением в среду культивирования 10^{-7} M форболового эфира (Sigma, США). Наночастицы в виде водной суспензии (50 мкг/мл) добавляли к клеткам через 72 ч дифференцировки, согласно ранее полученным данным о фагоцитарной активности макрофагов ТНР-1 [11]. Клетки инкубировали с наночастицами в течение 48 ч.

Наночастицы C_{60} вводили внутрибрюшинно мышам линии C57Bl/6 × DBA/2 (получены из виварно-экспериментального комплекса ООО “НИИ Митохонтериологии МГУ”) в концентрации 250 мг на 1 кг веса животного в виде суспензии, приготовленной на основе изотонического раствора хлорида натрия и подвергнутой ультразвуковой обработке. Через 4 ч после инъекции, животных выводили из эксперимента передозировкой диэтилового эфира и для анализа использовали брыжейку и селезенку.

Исследование ультраструктуры клеток и тканей проводили по стандартной методике [12]. Образцы промывали 0.1 M фосфатным буфером (pH 7.2–7.4) и фиксировали 2.5% глутаровым альдегидом (TedPella, INC) на 0.1 M фосфатном буфере в течение 2 ч. Далее отмывали от фиксатора и дофиксировали 1% раствором тетраоксида осмия (OsO_4) в течение 2 ч на +4°C. Обезвоживание образцов производили в спиртах восходящей концентрации (50, 60, 70% с 2% уранилацетата, 80, 96,

100%) и ацетоне, после чего заключали в эпоксидную смолу. Ультратонкие срезы получали на ультрамикротоме LEICA UCT 4 (Leica, Германия). Дополнительное контрастирование срезов производили 2% водным раствором уранилацетата и цитратом свинца по Рейнольдсу [13]. Для первичного поиска наночастиц на ультратонких срезах (60–80 нм) отдельные образцы не подвергали контрастированию по Рейнольдсу. Препараты исследовали с помощью аналитического электронного микроскопа “JEM 2100” (Jeol, Япония) (200 kV, non-corrected, LaB6 cathode). Использовали камеру Gatan FT1000 2k (Gatan, Pleasanton, CA, USA).

Сравнение электронограмм проводили по стандартной методике, описанной в МР 1.2.0045-11 [12] путем совмещения изображений в графическом редакторе Adobe Photoshop CS6 (Adobe, Inc., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид УНЧ

и получение эталонных электронограмм

Изображения, полученные с помощью ТЭМ, показали, что наружный диаметр МУНТ составляет 46 ± 15 нм, а внутренний — 9 ± 4 нм (рис. 1а). Наноалмазы представляют собой округлые частицы диаметром 3–5 нм (рис. 1б). Фуллерены имеют размер 1 нм, но в водных средах образуют агрегаты размером от 10 до 500 нм (рис. 1в).

В целях дальнейшей идентификации УНЧ в клетках, методом дифракции электронов были получены их эталонные электронограммы. Последние содержат набор светящихся точек (рефлексов), которые в случае скоплений кристаллов формируют дифракционные кольца. Полученная для МУНТ электронограмма содержит 4 дифракционных кольца (рис. 1г). Электронограмма наночастиц алмаза также имеет четыре кольца (рис. 1д), но их расположение отличается от эталонной электронограммы для МУНТ. Для образцов фуллеренов C_{60} характерны три дифракционных кольца (рис. 1е), которые также не совпадают с электронограммами МУНТ и наноалмазов. Таким образом, электронограммы нативных УНЧ различаются между собой по числу и расположению дифракционных колец.

Выявление электронно-плотных наночастиц в биологических образцах при полном и неполном контрастировании ультратонких срезов

Традиционно при использовании ТЭМ проводится полное контрастирование биологического материала солями тяжелых металлов (тетраоксидом осмия, уранилацетатом и цитратом свинца [14]). Уранилацетат контрастирует макромолекулярные структуры, содержащие нуклеиновые кислоты, т.е. нуклеоплазму и рибосомы. При ис-

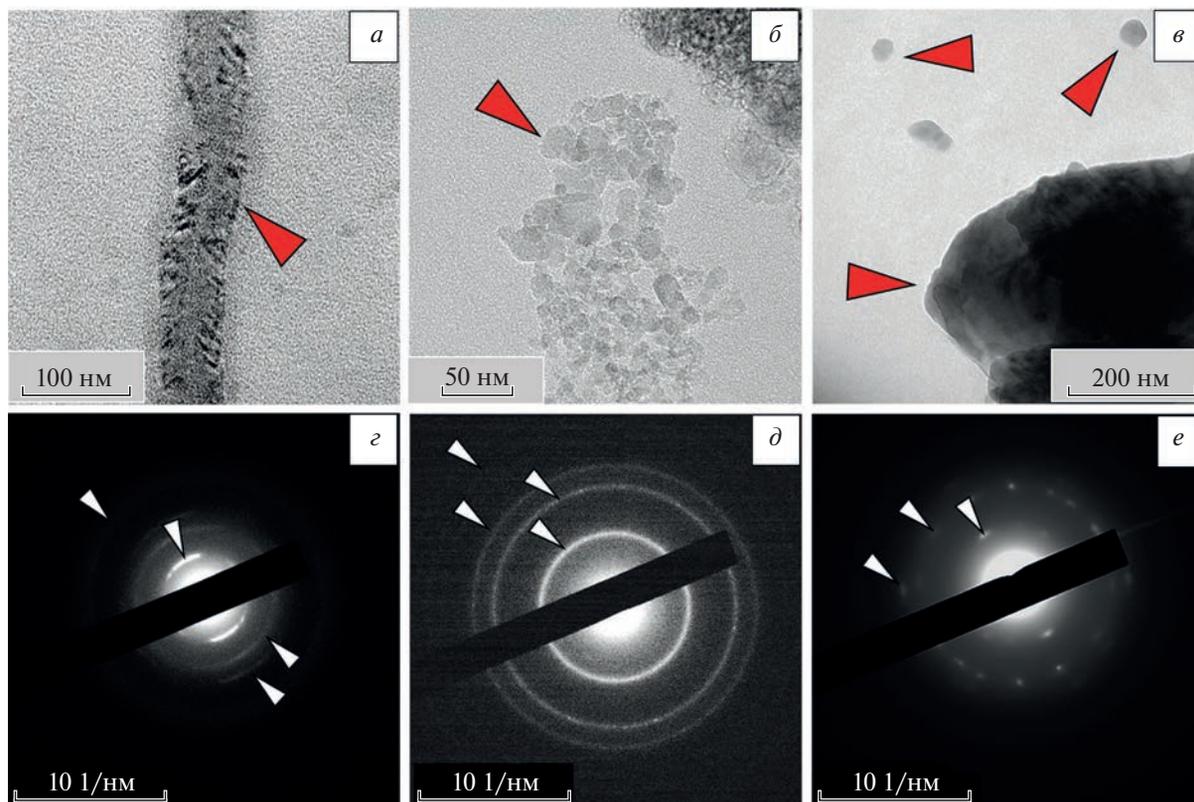


Рис. 1. Сравнение электронограмм разных типов УНЧ. Одиночная МУНТ (а), скопление наночастиц алмаза (б), кластеры наночастиц фуллерена C_{60} (в). Наночастицы показаны красными стрелками. ТЭМ. Электронограммы, полученные для а, б, в, соответственно (г, д, е). Белыми стрелками показаны дифракционные кольца. Дифракция электронов.

пользовании цитрата свинца, ионы свинца связываются с сульфгидрильными и карбоксильными группами в клетках, что приводит к усилению контраста за счет взаимодействия с белками и гликогеном. Тетраоксид осмия имеет химическое сродство к клеточным мембранам и липидным включениям.

Использование всех трех контрастирующих агентов затрудняет поиск одиночных наночастиц из-за снижения разницы в электронной плотности между наночастицами и образцом. Тетраоксид осмия в данном случае является незаменимым, поскольку позволяет визуализировать границы клеток и окруженные мембранами клеточные компартменты.

На рис. 2 представлены скопления частиц с высокой электронной плотностью в клетках при разных вариантах контрастирования. В отличие от полностью контрастированных препаратов (рис. 2а–2в), на срезах с неполным контрастированием, при котором не используется цитрат свинца, (рис. 2г–2е) включения наночастиц визуализируются более отчетливо, при этом остаются видимыми клеточные мембраны. Это позволяет быстро провести первоначальный поиск наночастиц, определить их локализацию в биологических образцах, и в дальнейшем проанализировать

с помощью дифракции электронов для определения их кристаллической структуры.

Идентификация УНЧ в макрофагах ТНР-1

В целях идентификации УНЧ в макрофагах ТНР-1, выявленные внутри клеток электронноплотные включения были исследованы методом дифракции электронов. Далее электронограммы, снятые со скоплений наночастиц МУНТ (рис. 3а) сравнили с электронограмм аминаночастиц алмаза (рис. 3б) и скоплений фуллерена C_{60} (рис. 3в). Как и для нативных наночастиц, дифракционные картины МУНТ (рис. 3г) отличаются расположением и/или количеством дифракционных колец от электронограмм наноалмазов (рис. 3д) и фуллеренов (рис. 3е). Это еще раз демонстрирует высокую специфичность метода дифракции электронов.

Выявление артефактов в биологических образцах

Углеродные наночастицы в крупных и плотных агрегатах могут иметь плохо различимую структуру, что не позволяет идентифицировать их по морфологическим признакам, и их кри-

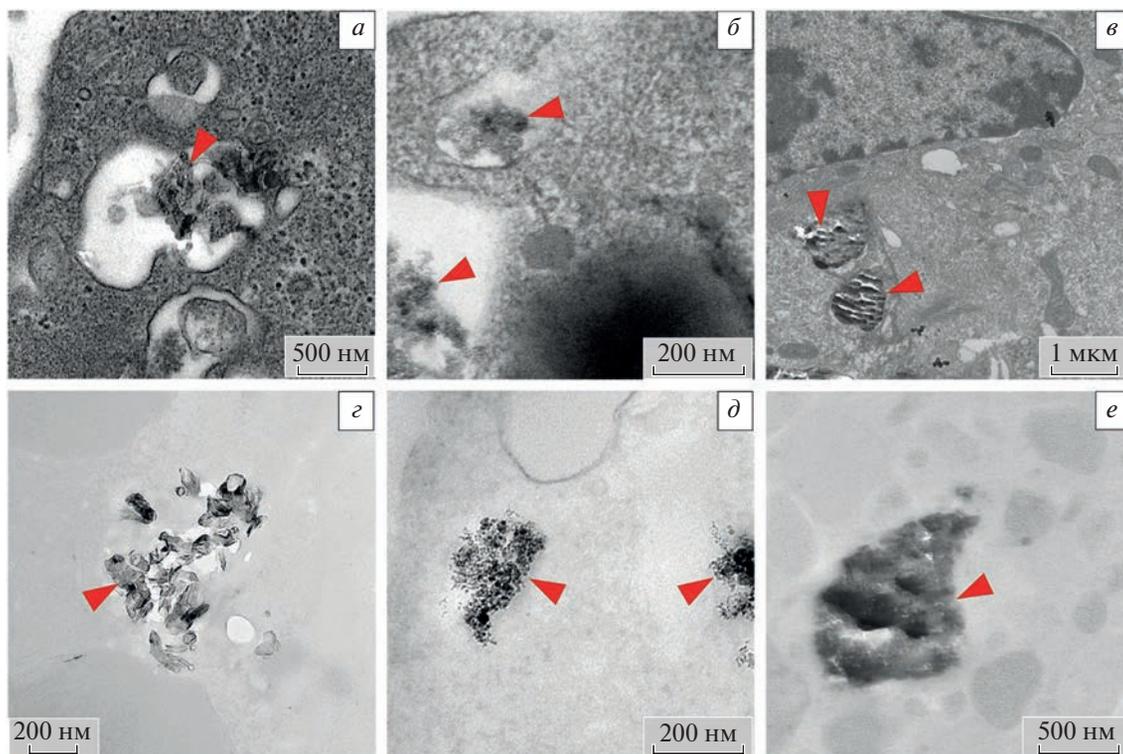


Рис. 2. Электронно-плотные кластеры наночастиц в биологическом материале при разных вариантах контрастирования. *a, б, в* – полное контрастирование (по Рейнольдсу); *г, д, е* – неполное контрастирование; *a, б, г, д* – электронно-плотные наночастицы в макрофагах ТНР-1 после добавления в культуральную среду МУНТ (*a, г*), наноалмазов (*б, д*); *в, е* – скопления наночастиц в клетках брыжейки (*в*) и селезенки (*е*) мыши после внутрибрюшинного введения суспензии фуллеренов C_{60} . Наночастицы показаны стрелками. ТЭМ.

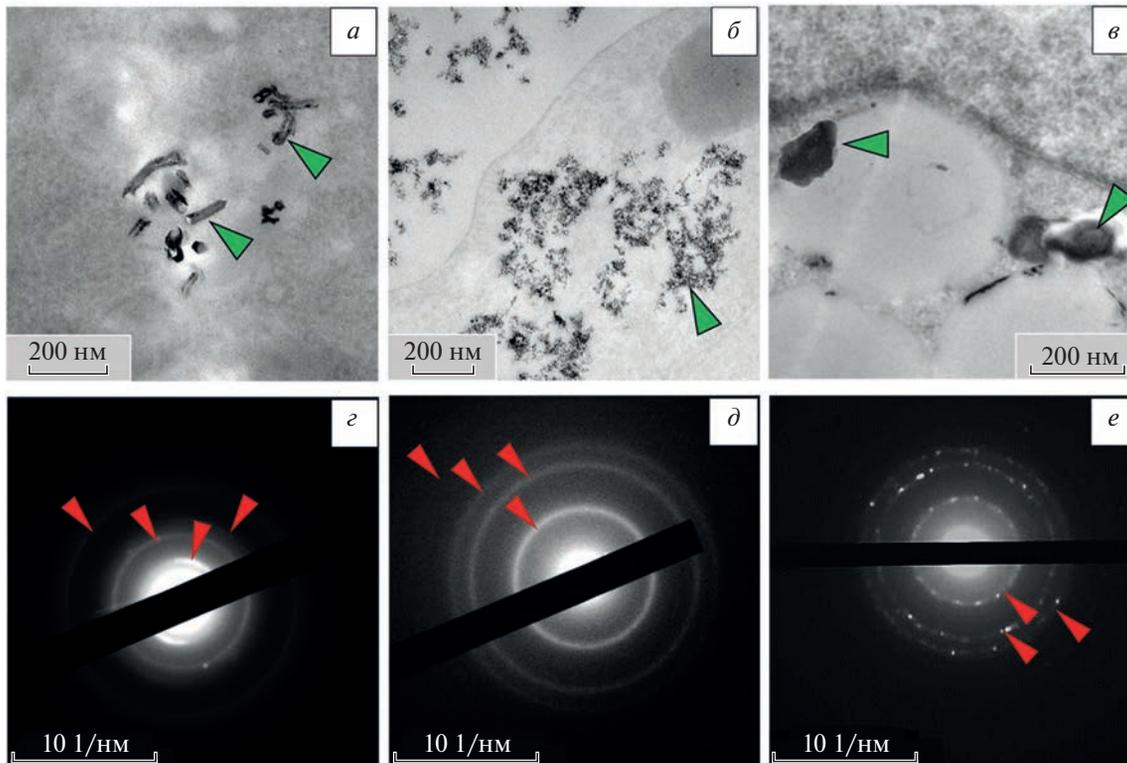


Рис. 3. Сравнение электронограмм, полученных с разных УНЧ в макрофагах ТНР-1. Одиночная МУНТ (*a*), скопление наночастиц алмаза (*б*), кластеры наночастиц фуллерена C_{60} (*в*). Наночастицы показаны зелеными стрелками. Неполное контрастирование. ТЭМ. Электронограммы, полученные для *a, б, в*, соответственно (*г, д, е*). Красными стрелками обозначены дифракционные кольца. Дифракция электронов.

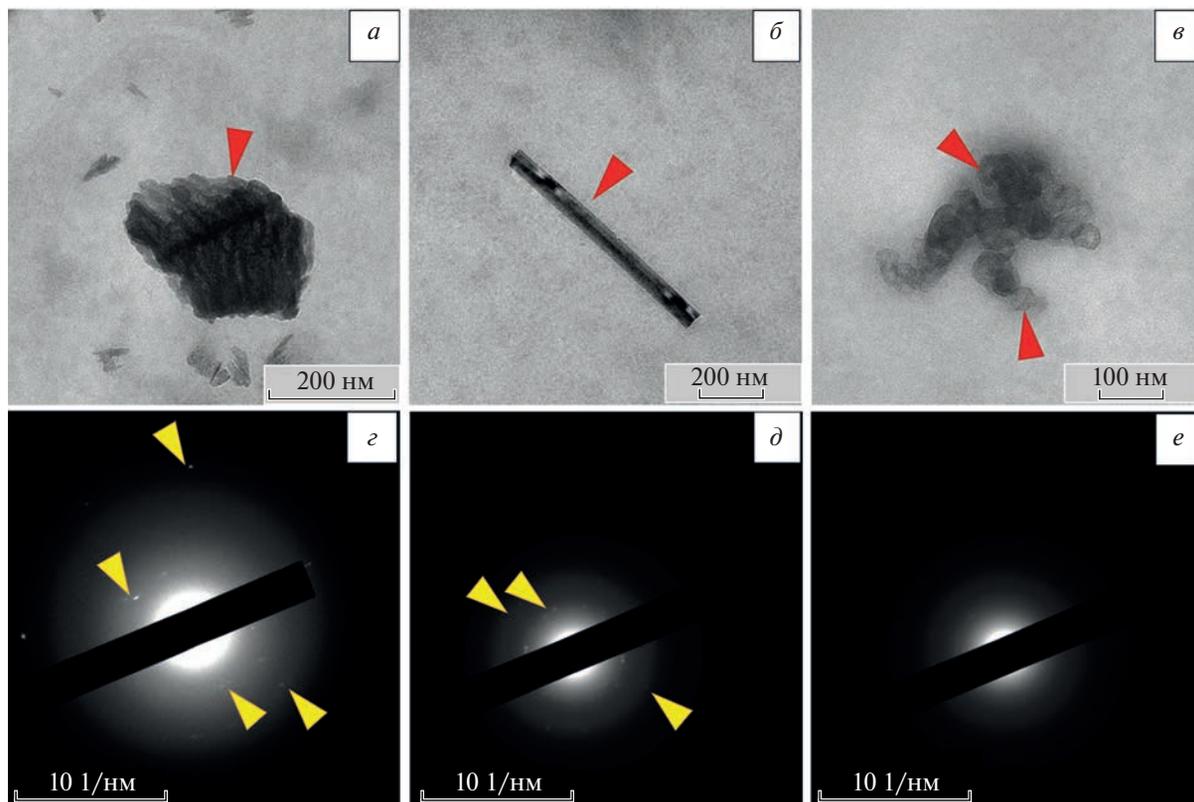


Рис. 4. Электронно-плотные артефакты в макрофагах ТНР-1. Электронно-плотные наноразмерные частицы с кристаллическими свойствами (*a, б*); электронно-плотные некристаллические наночастицы (*в*). Наночастицы показаны красными стрелками; соответствующие *a–в* электронограммы (*г–е*), желтыми стрелками показаны отдельные рефлексы.

сталлическую природу необходимо дополнительно подтверждать. Также не все частицы, выявляемые в клетках и обладающие высокой электронной плотностью, могут являться УНЧ. В связи с этим, все выявленные на ультратонких срезах клеток электронно-плотные частицы исследовали с помощью метода дифракции электронов. Принадлежность наночастицы к УНЧ определяли, получая электронограмму и сравнивая ее с эталонной путем совмещения изображений. Среди выявленных электронно-плотных включений встречаются как кристаллические частицы, не являющиеся искомыми УНЧ (рис. 4*a* и 4*б*) – их электронограммы не совпадают с эталонными (рис. 4*г* и 4*д*), так и некристаллические (рис. 4*в*) – для таких частиц электронограммы представляют собой равномерное гало без дифракционных колец и отдельных рефлексов (рис. 4*е*).

Следует отметить, что в большинстве работ по выявлению наночастиц на ультратонких срезах биологических образцов, основной доказательной базой для их идентификации является поиск частиц с высокой электронной плотностью, по размеру и форме соответствующих исследуемому наноматериалу. При этом совпадение подобных включений с экспериментальными наночастицами зачастую не подтверждается [15]. Такой под-

ход может приводить к некорректной трактовке полученных данных. Использование метода дифракции электронов позволяет провести верификацию выявляемых наночастиц.

В ряде работ наличие наночастиц в биологических образцах подтверждается при помощи использования флуоресцентных меток [16]. Этот метод не всегда подходит для выявления УНЧ, так как при этом изменяются поверхностные свойства наночастиц, что влияет на их взаимодействие с клетками [17] – такой материал будет отличаться от исходного.

Другим подходом является подтверждение химической природы выявляемых электронно-плотных включений такими методами аналитической электронной микроскопии как ЭДС или спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). В тех случаях, когда элементный состав выявляемых наночастиц значительно отличается от состава биологических образцов (наночастицы металлов), метод ЭДС является оптимальным [18, 19]. Но для УНЧ данный метод неэффективен. Использование СХПЭЭ для биологических образцов лимитировано высокими требованиями к толщине срезов, а также затрудняет использование контрастирующих агентов [20]. Таким образом, именно дифракция

электронов является единственным инструментом аналитической электронной микроскопии, с помощью которого можно осуществлять идентификацию МУНТ на ультратонких срезах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявление наночастиц в биологических образцах и их последующая идентификация необходимы при изучении их воздействия на живые объекты. Известно, что УНЧ (в частности, МУНТ) способны оказывать на живые объекты не только прямое воздействие (путем попадания в клетки), но и опосредованное – через запуск продукции провоспалительных цитокинов [21]. При отсутствии адекватных методов идентификации УНЧ, использование только морфологического критерия для их поиска на ультратонких срезах может приводить к ложноположительным выводам о наличии наночастиц в образце. Что, в свою очередь, может полностью исказить интерпретацию полученных результатов. В данной работе нами показано, что первичный поиск УНЧ наиболее целесообразно проводить на частично контрастированных срезах, без использования цитрата свинца. Дифракция электронов в сочетании с морфологическим анализом наночастиц при помощи стандартной ТЭМ являются необходимым и достаточным набором методов для выявления и идентификации УНЧ на ультратонких срезах. Критерием идентификации УНЧ является совпадение электронограмм выявленных наночастиц с полученными ранее эталонными. На наш взгляд, применение данного подхода при исследовании взаимодействия УНЧ и живых организмов, может повысить релевантность получаемых данных.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова № 22-2-21 (рег. номер ЦИТИС 121032300098-5) “Механизмы выживания и гибели клеток” и Соглашения № 1/2022 о научном сотрудничестве между ЦНИИТ и МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simakov S.K.* // Geosci. Front. 2018. V. 9. No. 6. P. 1849.
2. *Notarianni M., Liu J., Vernon K. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V. 7. P. 149.
3. *Bandlapalli C., SreeGaddam H.U., Chintmaneni P.K. et al.* // Saudi J. Med. Pharm. Sci. 2021. V. 7. No. 8. P. 395.
4. *Suzuki S., Mori S.* // J. Air Waste Manag. Assoc. 2017. V. 67. No. 8. P. 873.
5. *Losacco C., Perillo A.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. Art. No. 33901.
6. *Strojny B., Kurantowicz N., Sawosz E. et al.* // PLoS ONE. 2015. V. 10. No. 12. Art. No. e0144821.
7. *Glaeser R.M., Gareth T.* // Biophys. J. 1969. V. 9. No. 9. P. 1073.
8. *Yuan X., Zhang X., Sun L. et al.* // Part. Fibre Toxicol. 2019. V. 1. No. 16. P. 18.
9. *Malatesta M.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 12789.
10. *Mühlfeld C., Rothen-Rutishauser B., Vanhecke D. et al.* // Part. Fibre Toxicol. 2007. V. 4. Art. No. 11.
11. *Kurygina A.V., Erokhina M.V., Makarevich O.A. et al.* // Biochem. 2018. V. 83. No. 3. P. 200.
12. *Курочкин М.П.* Порядок выявления и идентификации агрегатов многостенных углеродных нанотрубок в срезах тканей животных и растений методами аналитической электронной микроскопии: Методические рекомендации МР 1.2.0045-11. М.: ФЦГиЭ Роспотребнадзора, 2012. с. 39.
13. *Reynolds E.S.* // J. Cell Biol. 1963. V. 1. No. 17. P. 208.
14. *Sasaki H., Arai H., Kikuchi E. et al.* // Sci. Reports. 2022. V. 12. No. 1. P. 7756.
15. *Yildirim L., Thanh N.T.K., Loizidou M. et al.* // Nano Today. 2011. V. 6. No. 6. P. 585.
16. *Joshi A., Kaur S., Singh P. et al.* // Appl. Nanosci. 2018. V. 6. No. 8. P. 1399.
17. *Nagaraju K., Reddy R., Reddy N.* // J. Appl. Biomater. Funct. Mater. 2015. V. 4. No. 13. Art. No. e301-12.
18. *Fomé C., Cartier C., Gaultier E. et al.* // Part. Fibre Toxicol. 2020. V. 1. No. 17. P. 26.
19. *Shebanova A. S., Bogdanov A.G., Ismagulova T.T. et al.* // Biophys. 2014. V. 2. No. 59. P. 284.
20. *Gass M., Porter A., Bendall J. et al.* // Ultramicroscopy. 2009. No. 110. P. 946.
21. *Snyder-Talkington B.N., Schwegler-Berry D., Castanova V. et al.* // Part. Fibre Toxicol. 2013. V. 10. P. 35.

Carbon nanoparticle identification using transmission electron microscopy methods in biological samples

A. G. Masyutin^{a, b, *}, E. K. Tarasova^b, G. E. Onishchenko^a, M. V. Erokhina^{a, b}

^aDepartment of Cell Biology and Histology, Faculty of Biology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234 Russia

^bDepartment of Pathomorphology, Cell Biology and Biochemistry, Central Tuberculosis Research Institute, Moscow, 107564 Russia

*e-mail: squiggoth@yandex.ru

Carbon nanoparticles are a common type of nanoparticles, the identification of which in biological samples is associated with great difficulties. It is demonstrated that the use of standard transmission electron microscopy in combination with the electron diffraction method is a reliable and relevant tool for the carbon nanoparticles identification in biological samples.

УДК 620.187

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОТРЕЩИН В Ni-ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДАХ

© 2023 г. И. А. Моисеев¹, А. А. Голубничий¹, А. П. Павлова¹, А. М. Абакумов¹, *

¹Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования
“Сколковский институт науки и технологий”, Москва, Россия

*E-mail: a.abakumov@skoltech.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии исследовано образование микротрещин в агломерированных частицах материалов положительного электрода (катода) на основе Ni-обогащенного слоистого оксида $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Продемонстрировано влияние добавки катионов магния на устойчивость структуры материала к накоплению структурных дефектов и образованию трещин при длительном гальваностатическом циклировании и предложен механизм релаксации напряжений.

DOI: 10.31857/S0367676523702472, EDN: PKJQCA

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в мире наблюдается тенденция перехода от применения ископаемых источников топлива к возобновляемым источникам энергии для электротранспорта, что накладывает ряд требований к тяговым батареям на основе литий-ионных аккумуляторов и к электродным материалам, от которых зависит срок службы, энергоёмкость и безопасность изделий. Одним из наиболее перспективных классов материалов для положительного электрода (катода) являются Ni-обогащенные слоистые оксиды $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{0.5-0.5x}\text{Co}_{0.5-0.5x}\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$) (NMC) [1] демонстрирующие высокие значения удельной энергоёмкости (до 850 Вт · ч/кг) по сравнению с материалом предыдущего поколения LiCoO_2 . Однако увеличение содержания никеля в катодном материале влечет за собой деградацию удельной электрохимической ёмкости материала при длительном циклировании. Было выявлено множество механизмов деградации, включая пассивацию границы раздела катод-электролит [2, 3], растворение переходных металлов в электролите при высоких значениях электродного потенциала [4, 5]. Однако к наиболее существенным механизмам можно отнести выделение кислорода из структуры материала на поверхности частиц [6] и структурное разупорядочение в виде смешивания катионов, приводящее к образованию шпинелеподобной фазы или структуры типа хлорида натрия в местах контакта с электро-

литом [7, 8]. В последнее время большое внимание уделяется механическому разрушению частиц катодного материала за счет образования трещин [9, 10]. Причиной образования трещин считается резкое анизотропное изменение параметров элементарной ячейки [11, 12] Ni-обогащенных NMC в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития, что приводит к деформации кристаллической решетки и накоплению напряжений [13]. Данные структурные деформации приводят к появлению наноразмерных трещин в первичных субмикронных частицах материала и микронных трещин в агломератах первичных частиц, что ускоряет деградацию из-за проникновения электролита вглубь частиц [14–20].

Несмотря на то, что образование трещин было показано для слоистых оксидов NMC после длительного гальваностатического циклирования (более 100 циклов), на сегодняшний день остается недостаточно изученным процесс зарождения и распространения трещин и их связь с протяженными структурными дефектами в катодном материале, а также влияние допирующих агентов на указанные изменения структуры. Для более полного понимания этих процессов в настоящей работе проведено электронно-микроскопическое исследование стабилизирующей роли добавок магния, препятствующих образованию трещин в так называемом “монокристаллическом” Ni-обогащенном слоистом оксиде $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ после длительного электрохимического циклирова-

ния и после нескольких циклов заряда/разряда в полуячейке с литиевым анодом.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Объектом исследования был выбран Ni-обогащенный слоистый оксид с химической формулой $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (далее обозначенный как SC) и его магний-допированный аналог $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{1-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ (далее обозначенный как SCMg). Выбор катиона Mg^{2+} в качестве допирующего агента был обоснован близостью его ионного радиуса ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$) к ионным радиусам катионов лития ($r_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$) и никеля ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$).

Прекурсор в виде смешанного гидроксида переходных металлов (ПМ) и магния ($\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{1-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ ($x = 0, 0.05$) был синтезирован с помощью метода соосаждения. Водный раствор сульфатов ПМ и сульфата магния ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , Alfa Aesar, 99%) взятых в стехиометрическом соотношении с общей концентрацией 2 моль/л медленно и непрерывно поступал в реактор смешения объемом 5 л с атмосферой аргона. Одновременно, раздельно друг от друга, в реактор поступали водный раствор осадителя NaOH (Alfa Aesar, 99%) с концентрацией 4 моль/л и 25% раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), который выступал в роли комплексообразователя. Во время синтеза температура в реакторе поддерживалась на уровне 50°C , а pH смеси поддерживался на уровне 11.0. После окончания соосаждения гидроксидов ПМ и магния полученная суспензия выдерживалась при температуре 50°C и постоянном перемешивании со скоростью 1000 об./мин в течение 12 ч. Полученную суспензию отделяли от маточного раствора на вакуумном фильтре и осадок высушивали под динамическим вакуумом при 110°C в течение 12 ч.

Для получения катодного материала прекурсор, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99%) и Li_2SO_4 (Alfa Aesar, 99.9%) в качестве флюса были смешаны в мольном соотношении 4 : 6 : 1. Полученная смесь отжигалась на воздухе при 900°C в течение 10 ч и затем охлаждалась со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 300°C и далее остывала вместе с печью. Полученный материал перетирался, промывался от флюса дистиллированной водой и высушивался в вакуумной печи при 80°C . После этого материал подвергался второму отжигу на воздухе при температуре 700°C в течение 6 ч.

Электрохимические испытания проводились в гальваностатическом режиме в окне потенциалов 4.3–2.7 В относительно Li/Li^+ с использованием в качестве электролита 1 М раствора LiPF_6 в смеси растворителей EC (этиленкарбонат), PC (пропи-

ленкарбонат) и DMC (диметилкарбонат), взятых в объемном соотношении 1 : 1 : 3. Испытания проводились в ячейке CR2032 (форм-фактор “таблетка” диаметром 20 мм и толщиной 3.2 мм) с анодом из металлического лития. Катоды для испытаний готовили методом раковой намазки суспензии, состоящей из активного катодного материала, поливинилиденфторида (PVDF) и сажи, взятых в массовом соотношении 80 : 10 : 10 соответственно. Толщина электрода выбиралась из расчета токовой нагрузки $0.61 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Все операции по сборке ячеек проводились в перчаточном боксе с атмосферой аргона. Испытания проводились при скорости заряда/разряда 1 C (1 C = 180 mA/г) в количестве 2 и 300 циклов. Значения разрядной емкости первого цикла составили $180 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ и $175 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ для образцов SC и SCMg, соответственно.

Подготовка тонких срезов полученных материалов для темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ), а также получение поперечных срезов электродов для визуализации микротрещин осуществлялись при помощи электронного двухлучевого микроскопа, оборудованного сфокусированным ионным пучком (СИП-СЭМ) с Xe-плазмой ThermoFisherHelios G4 Plasma FIB Uxe. Изготовление образцов производилось по стандартной методике получения ламелей в диапазоне энергий и тока ионного пучка 2–30 кэВ и 0.1–4 нА, соответственно.

Для количественной оценки образования трещин после 300 циклов заряда/разряда была проведена 3D-реконструкция объемных изображений электродов размером $20 \times 20 \times 15 \text{ мкм}$ с использованием технологии Slice&View. Для создания 3D-модели микротрещин первичный набор изображений был получен с помощью двухлучевого сканирующего электронного микроскопа FEI Helios G4 Plasma FIB. В ходе Slice&View эксперимента электрод послойно срезался сфокусированным ионным пучком с шагом в 20 нм. В промежутках между травлениями производилась автоматическая коррекция дрейфа, фокусировка и съемка изображений сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Полученный в процессе Slice&View эксперимента набор изображений в количестве 800–1000 шт. был обработан с помощью программного пакета Avizo в целях последующей реконструкции 3D-моделей микротрещин. Для этого области, отвечающие кристаллам, выделяли на каждом СЭМ изображении. Затем проводили процедуру сегментации, выделяя отдельно области, соответствующие материалу и трещинам, и, наконец, реконструировали объемные модели. Разметка и сегментация изображений вначале проводилась в автоматическом режиме исходя из контраста между отдельными элементами изображения. Далее разметка корректировалась в ручном режиме для более точно-

Таблица 1. Результаты уточнения параметров элементарной ячейки и анализа элементного состава образцов (ат. %)

Образец	$a, \text{Å}$	c	$V, \text{Å}^3$	Ni, %	Mn, %	Co, %	Mg, %
SC	2.86420(1)	14.2014(1)	100.8952(2)	60.1(4)	20.3(6)	19.6(5)	–
SCMg	2.87009(9)	14.2249(1)	101.4783(8)	56.8(8)	19.2(3)	19.3(3)	5.2(5)

го результата. Сегментация изображения и отнесение схожих по интенсивности пикселей к пространству трещин проводились путем анализа трехмерной геометрии отдельных кристаллов. С помощью программного пакета Avizo на основе полученных моделей была рассчитана площадь поверхности для кристаллов и трещин. Для сравнения образцов был выведен безразмерный коэффициент отношения площади кристаллов после циклирования к площади до циклирования. Площадь кристаллов до циклирования вычислялась путем вычитания площади трещин из площади кристаллов после циклирования. Конечная формула вычисления отношения площадей имеет вид:

$$\frac{S_{\text{после}}}{S_{\text{до}}} = \frac{S_{\text{кристаллов}}}{S_{\text{кристаллов}} - S_{\text{трещин}}}. \quad (1)$$

Изображения темнопольной сканирующей просвечивающей микроскопии (СПЭМ) и электронная дифракция (ЭД) с выбранной области были получены с помощью электронного микроскопа с корректором сферической абберации конденсорной системы ThermoFisher Titan Themis Z при ускоряющем напряжении 200 кВ, оборудованного детектором Super-X для анализа при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

РЕЗУЛЬТАТЫ

С помощью порошковой рентгеновской дифракции было показано, что полученные образцы являются однофазными и кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}m$ в структурном типе $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (структура O3 на основе “кубической” плотнейшей шаровой упаковки (ПШУ) анионов кислорода ABCABC [21]). Уточнение параметров элементарной ячейки методом Ритвельда (табл. 1) показало, что с введением магния объем элементарной ячейки увеличивается за счет большего ионного радиуса магния ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ Å}$) в сравнении с радиусами катионов переходных металлов ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ Å}$, $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.6 \text{ Å}$, $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0.53 \text{ Å}$, $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.61 \text{ Å}$), что является косвенным подтверждением успешного замещения катионами Mg^{2+} катионов $3d$ -переходных металлов. Катионный состав полученных образцов (табл. 1), а также го-

могенное пространственное распределение элементов были подтверждены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Длительное гальваностатическое циклирование катодов из полученных материалов показало, что после 300 циклов заряда/разряда параметр сохранения емкости для образца SC составил $88 \pm 1\%$, тогда как для SCMg – $95 \pm 1\%$, что свидетельствует о положительной роли магния с точки зрения уменьшения деградации электрохимических характеристик.

Морфология полученных образцов была изучена с помощью СЭМ. Образцы SC и SCMg кристаллизуются в виде призм и усеченных октаэдров с четко различимыми гранями $\{001\}$, $\{014\}$, $\{012\}$ и размером кристаллов в интервале 1–4 мкм, что согласуется с литературными данными [21]. С использованием СИП-СЭМ были получены изображения поперечных сечений электродов (рис. 1). Сечения электродов (рис. 1а, 1б) для обоих материалов демонстрируют отсутствие микротрещин до циклирования. Поперечные сечения электродов обоих материалов после 300 циклов заряда/разряда демонстрируют присутствие микротрещин, а также сохранение исходной морфологии кристаллов (рис. 1в и 1г). Для оценки количества трещин с помощью методики Slice&View была проведена 3D реконструкция и визуализация микротрещин (рис. 1д и 1е) в объеме электродного материала, а также количественно рассчитан коэффициент отношения площади частиц материала после циклирования к площади до циклирования. Значение отношения площадей для недопированного образца SC составило 6.7, тогда как для магний-допированного образца SCMg это значение достигает 3.4. Таким образом количественно подтверждено, что после 300 циклов заряда/разряда в магний-дозированном образце образуется в два раза меньше микротрещин, чем в исходном образце.

Для детального изучения структуры полученных материалов SC и SCMg после 300 циклов заряда/разряда на атомном масштабе были получены темнопольные изображения СПЭМ (рис. 2а и 2в) и картины электронной дифракции (ЭД) (рис. 2б и 2г). На темнопольных изображениях СПЭМ под решетка ПМ видна как точки доминирующей яркости. На СПЭМ-изображении для образца SC

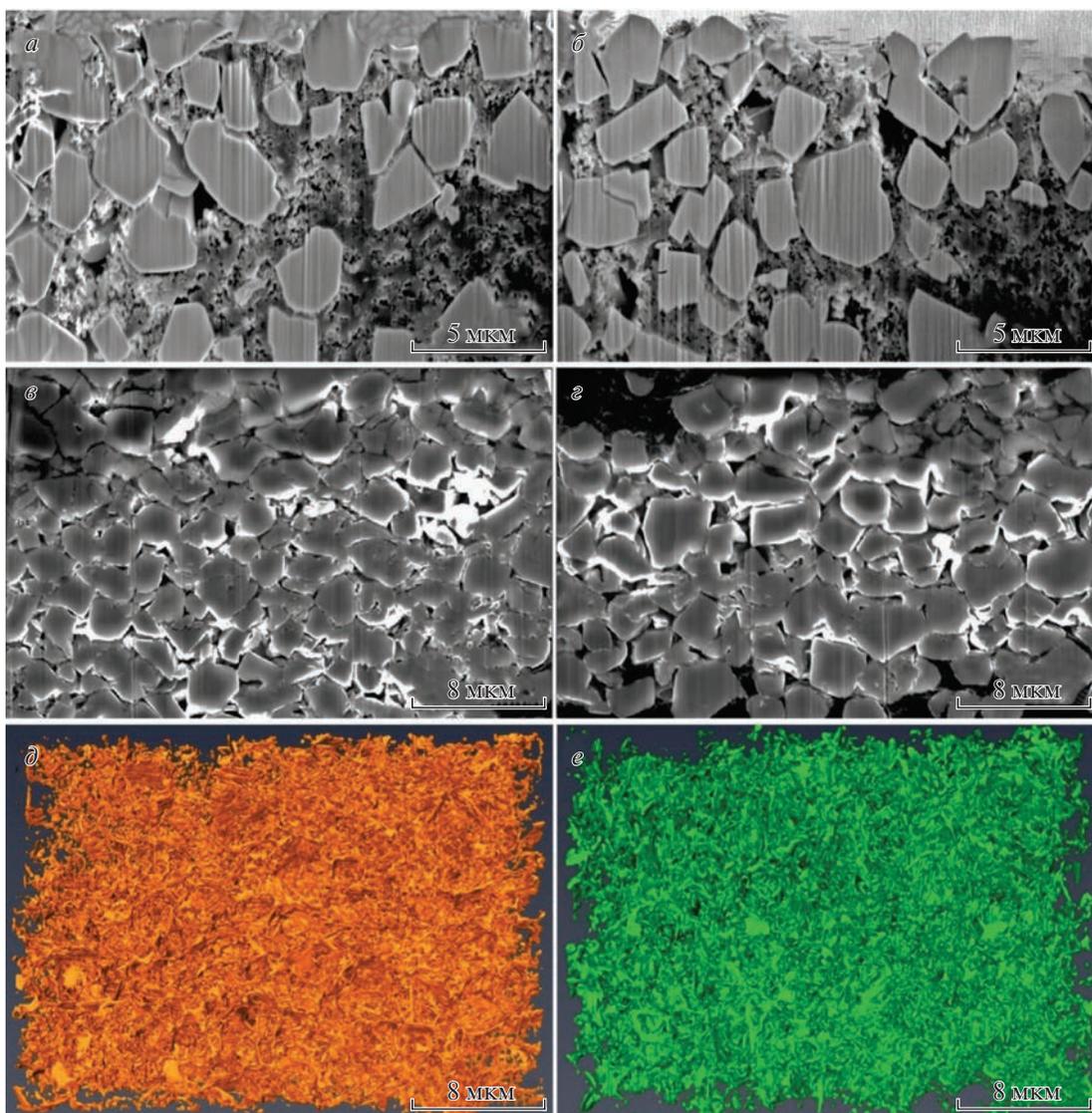


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечных сечений электродов до циклирования для образцов SC (а) и SCMg (б), поперечных сечений электродов после 300 циклов для образцов SC (в) и SCMg (г), а также 3D визуализация трещин после 300 циклов для образцов SC (д) и SCMg (е).

(рис. 2а) представлена зона роста трещины, где можно наблюдать области аморфизации структуры, катионного разупорядочения по краям трещины, заключающегося в присутствии сигнала HAADF между слоями ПМ (т.е. в слоях лития), а также локальные области образования структуры O1 на основе “гексагональной” ПШУ анионов кислорода АВВВ [22]. ЭД зоны [010] для образца SC (рис. 2б) соответствует исходной слоистой структуре *R-3m*, однако наблюдается уширение рефлексов, что может быть связано с накоплением напряжений в структуре материала SC после длительного циклирования. Деформации кристаллической структуры также проявляются на СПЭМ-изображении (рис. 2а) в виде искривлений атомных рядов вдоль слоев ПМ, параллель-

ных плоскости (001). Для магний-допированного образца SCMg наблюдается иная картина. На СПЭМ-изображении (рис. 2в) области аморфизации и катионного разупорядочения структуры меньше соответствующих областей для образца SC (рис. 2а) и присутствуют только на поверхности кристалла. Кластеры структуры по типу O1 в структуре SCMg также различимы. Более важным фактом является отсутствие накопления структурных напряжений после длительного циклирования, что отчетливо видно по изображению ЭД для зоны [010] с четкими неразмытыми рефлексами (рис. 2г).

На рис. 3 приведены СПЭМ-изображения тонких срезов катодов SC и SCMg после двух гальваностатических циклов заряда/разряда. В структуре не-

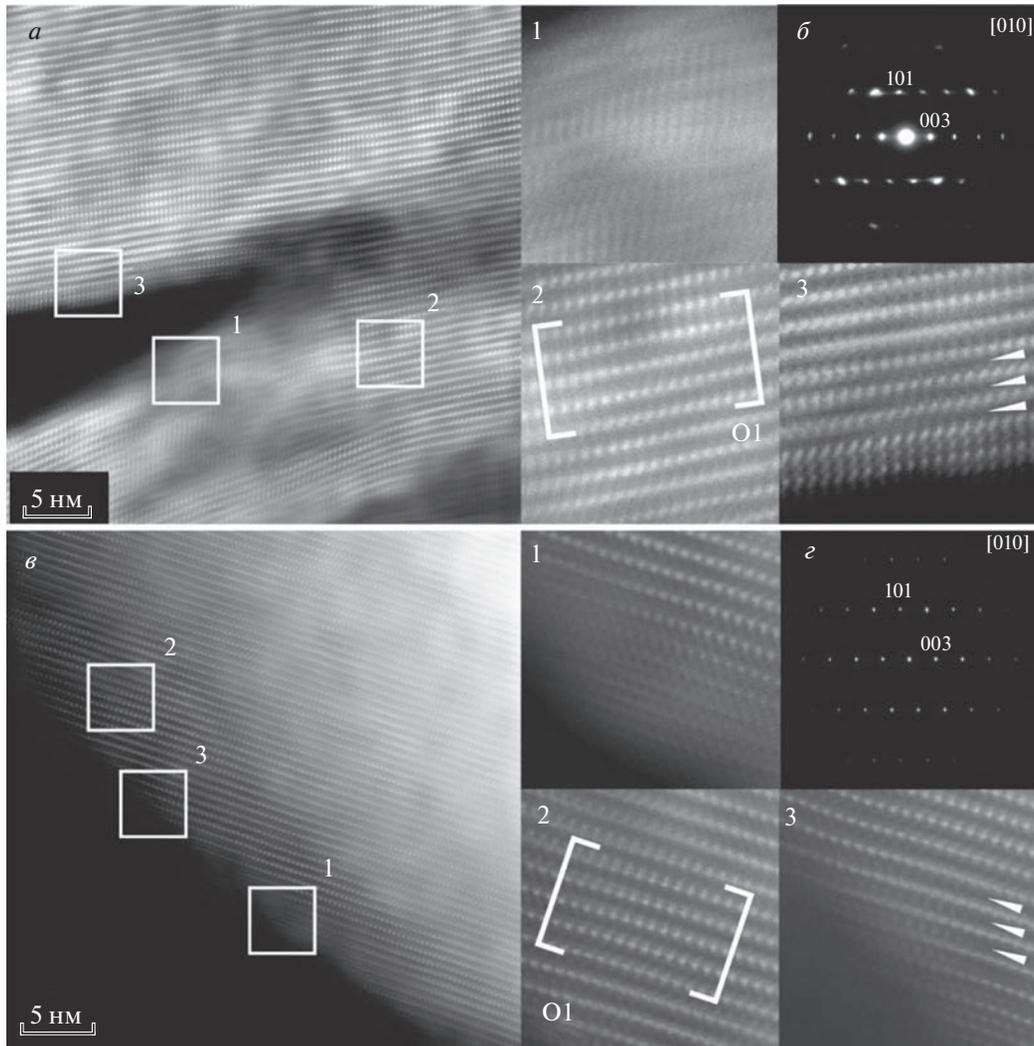


Рис. 2. СПЭМ-изображения и соответствующие им ЭД для образца SC (*a, б*) и для образца SCMg (*в, з*). Прямоугольными областями выделены соответствующие области аморфизации (1), образования кластеров структуры типа O1 (2), и катионного разупорядочения (3) для двух образцов. Изображения ЭД проиндицированы согласно структуре типа α -NaFeO₂ с пространственной группой *R-3m*. Слои лития отмечены стрелками.

допированного катодного материала наблюдается образование наноразмерной трещины, распространяющейся преимущественно вдоль плоскостей {001} и {014} и выходящей на поверхность кристалла (рис. 3*a*). Отмечается увеличенная дефектность слоистой структуры по краям трещины, проявляющаяся в виде катионного разупорядочения (вставка на рис. 3*б*).

Структура SCMg после двух циклов характеризуется наличием дислокационной сетки вместе с отсутствием трещин как на поверхности, так и в глубине кристалла (рис. 3*в*). Ранее в работе [23] было показано, что формирование контраста при использовании темнопольного СПЭМ-детектора происходит как за счет разницы в химическом составе (*Z*-контраст), так и за счет полей упругих

деформаций, возникающих вблизи структурных дефектов. Изучение областей повышенной яркости на изображении СПЭМ (рис. 3*в*) с использованием ЭДС-детектора показало отсутствие локального изменения химического состава. Этот результат совместно с изменением контраста при различных углах наклона образца позволил подтвердить дифракционную природу областей повышенной яркости (рис. 3*в*). СПЭМ-изображение высокого разрешения, полученное с внутренней области кристалла, демонстрирует бездефектную слоистую структуру с отсутствием катионного разупорядочения (рис. 3*г*). Также на изображении наблюдается область увеличенной интенсивности, проявляющаяся в виде вертикальной полосы, которая соответствует одной из дислокаций, наблюдаемых при меньших увеличениях.

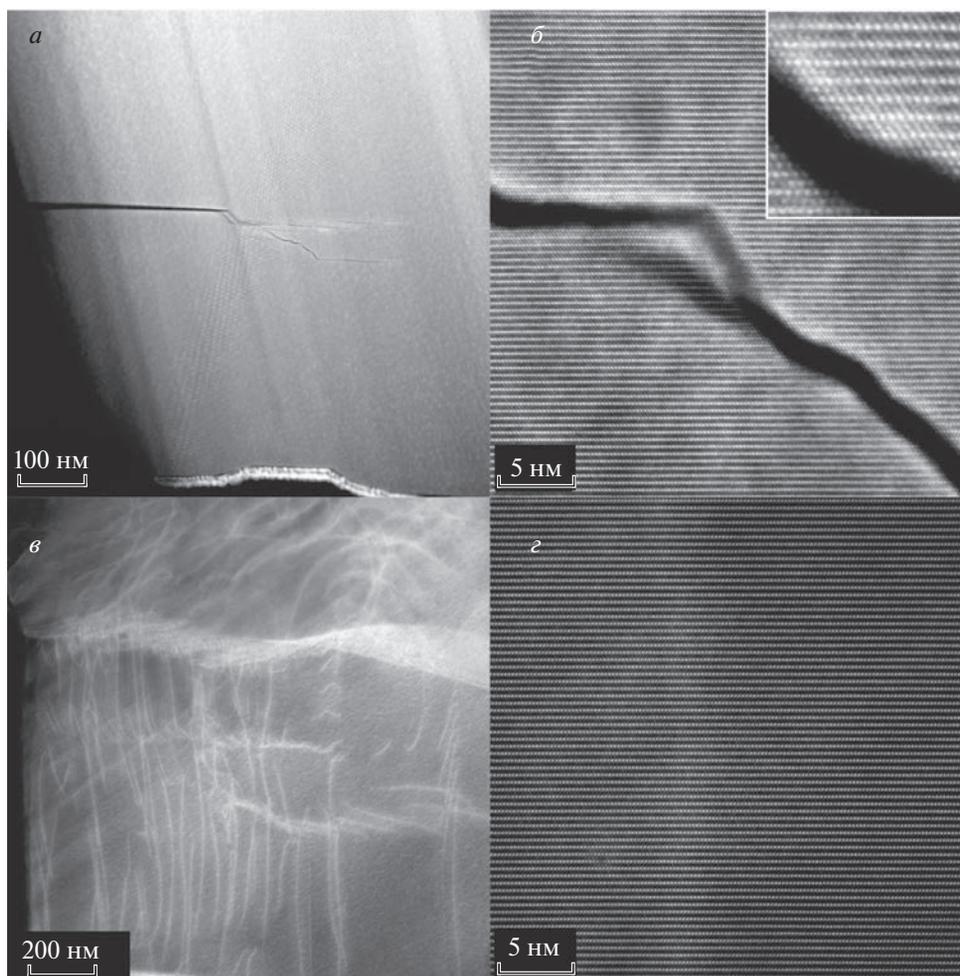


Рис. 3. СПЭМ-изображения тонких срезов катодных материалов после 2 циклов заряда/разряда: SC (а, б), SCMg (в, г). На вставке на рис. 3б показана увеличенная область катионного разупорядочения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью комбинации методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии было исследовано влияние катионного замещения на устойчивость “монокристаллического” Ni-обогащенного слоистого оксида $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ к образованию и распространению трещин на нано- и микроуровне. Введение магния в кристаллическую структуру $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ увеличивает устойчивость кристаллов к накоплению структурных напряжений, зарождению трещин и их распространению, что было продемонстрировано с помощью методов СИП-СЭМ, темнопольной СПЭМ высокого разрешения и ЭД.

Изучение тонких срезов образцов после 2 циклов заряда/разряда продемонстрировало образование микротрещин в структуре недопированного материала, тогда как в случае магний-допированного аналога наблюдалось образование сети дислокаций по объему кристаллов, что может указывать на различие в механизме релаксаций напряжений.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение природы механизма зарождения дислокаций и их влияние на стабильность кристаллов в процессе гальваностатического циклирования в магний-допированном Ni-обогащенном NMC слоистом оксиде $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30003). Авторы благодарят ЦКП “Визуализация высокого разрешения” Сколтеха за доступ к исследовательской инфраструктуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ming J., Danilov D.L., Rüdiger-A.E., Notten P.H.L.* // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. No. 48. Art. No. 2103005.
2. *Hausbrand R., Cherkashinin G., Ehrenberg H. et al.* // Mater. Sci. Engin. B. 2015. V. 192. P. 3.
3. *Li W., Dolocan A., Oh P., Celio H. et al.* // Nature Commun. 2017. V. 8. P. 14589.

4. *Li W., Kim U.-H., Dolocan A. et al.* // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 5863.
5. *Zhan C., Wu T., Lu J., Amine K.* // Energy Environ. Sci. 2018. V. 11. P. 243.
6. *Jung R., Metzger M., Maglia F. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. Art. No. A1377.
7. *Zhang H., May B.M., Serrano-Sevillano J. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 699.
8. *Lin Q., Guan W., Meng J. et al.* // Nano Energy. 2018. V. 54. No. 12. P. 321.
9. *Li J., Manthiram A.* // Adv. Energy Mater. 2019. V. 9. No. 45. Art. No. 1902731.
10. *Yan P., Zheng J., Gu M. et al.* // Nature Commun. 2017. V. 8. Art. No. 14101.
11. *Sun H., Zhao K.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 6002.
12. *Zhang S.S.* // E. Store. Mat. 2020. V. 24. P. 247.
13. *Mao Y., Wang X., Xia S. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 29. P. 18.
14. *Li J., Downie L.E., Ma L. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. Art. No. A1401.
15. *Zhang S.S.* // J. Energy Chem. 2020. V. 41. No. 2. P. 135.
16. *Yoon C.S., Dun D.W., Myung S.T., Sun Y.K.* // ACS Energy Lett. 2017. V. 2. P. 1150.
17. *Ryu H.H., Park K.J., Yoon C.S., Sun Y.K.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 1155.
18. *Bi Y., Tao J., Wu Y. et al.* // Science. 2020. V. 370. P. 1313.
19. *Kim H., Kim M.G., Jeong H.Y. et al.* // Nano Lett. 2015. V. 15. No. 3. P. 2111.
20. *Yan P., Zheng J., Gu M. et al.* // Nature Commun. 2017. V. 8. Art. No. 14101.
21. *Zhu J., Chen G.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 5463.
22. *Delmas C., Fouassier C., Hagenmuller P.* // Physica B + C. 1980. V. 99. No. 1–4. P. 81.
23. *Perovic D.D., Rossouw C.J., Howie A.* // Ultramicroscopy. 1993. V. 52. P. 353.

Study of the effect of cation substitution on the formation of microcracks in Ni-rich layered oxides

I. A. Moiseev^a, A. A. Golubnichiy^a, A. P. Pavlova^a, A. M. Abakumov^{a, *}

^a*Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, 121205 Russia*

^{*}*e-mail: a.abakumov@skoltech.ru*

The formation of microcracks in agglomerated particles of positive electrode (cathode) material based on Ni-enriched layered oxide $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ has been studied using transmission electron microscopy. The influence of magnesium cations as a doping additive on the stability of the material to the accumulation of structural defects and the formation of cracks during long-term galvanostatic cycling is demonstrated, and a mechanism for stress relaxation is proposed.

УДК 538.958

СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ОБЛУЧЕННОМ ИОНАМИ ГЕЛИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОМ НИТРИДЕ БОРА

© 2023 г. Ю. В. Петров¹, О. Ф. Вывенко¹, О. А. Гогина¹, *,
Т. В. Шаров¹, С. Ковальчук², К. Болотин²

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

²Свободный Университет Берлина, Берлин, Германия

*E-mail: o_gogina@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изучено влияние облучения сфокусированными пучками ионов гелия и электронов на катодолюминесценцию гексагонального нитрида бора. Показано, что облучение ионами гелия приводит к уменьшению интенсивности катодолюминесценции в области 200–700 нм. Последующее продолжительное облучение электронами приводит к увеличению интенсивности полосы 2 эВ.

DOI: 10.31857/S0367676523702484, EDN: PIVYRE

ВВЕДЕНИЕ

Гексагональный нитрид бора рассматривается в настоящее время как один из перспективных материалов для создания однофотонных источников (ОФИ, single photon emitter (SPE)), применяемых в квантовой криптографии [1, 2] и работающих при комнатной температуре, которыми являются центры примесной люминесценции в этом соединении с положением максимумов полос около 4 эВ [1] и около 2 эВ [2]. Наибольший интерес в этом отношении представляют центры в видимом диапазоне, характеризующиеся полосой люминесценции с энергией около 2 эВ [2], положение максимума которой может варьироваться от 1.8 до 2.1 эВ, в зависимости от внешних условий и технологии получения образца. Что касается происхождения и природы этой полосы, то результаты теоретических расчетов предсказывают возможность участия в ее формировании как собственных точечных дефектов, так и различных их комплексов [3–7], но для формулировки окончательного требуются дальнейшие исследования.

К настоящему времени уже опубликовано несколько работ, посвященных воздействию нейтронного, электронного, ионного и лазерного облучений на люминесцентную полосу 2 эВ гексагонального нитрида бора, обзор которых можно найти в работе [2]. Среди перечисленных видов воздействий особый интерес представляет облучение сфокусированными пучками ионов

или электронов, которое предоставляет возможность создания дефектных областей малых размеров с заданным расположением. Так, в работе [7] было показано, что локальное облучение сфокусированным пучком ионов гелия подавляет широкополосную второстепенную люминесценцию и делает полосу люминесценции 2 эВ доминирующей, а в работе [8] — что облучение электронным пучком в камере сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) в присутствии паров воды увеличивает интенсивность этой полосы.

В нашей предыдущей работе было показано, что облучение сфокусированным пучком ионов галлия с энергией 30 кэВ приводило к уменьшению интенсивности всех полос люминесценции, а облучение пучком ионов гелия приводило как к уменьшению интенсивности полос катодолюминесценции (КЛ) 4 и 5.8 эВ при любых дозах облучения, так и в некотором интервале относительно небольших доз к некоторому возрастанию интенсивности полосы 2 эВ [10]. Настоящая работа посвящена более детальному изучению последнего эффекта. Оказалось, что в действительности разгорание интенсивности полосы 2 эВ происходит вследствие комбинированного последовательно воздействия пучков ионов гелия и электронов. Обработка собственно ионами гелия уменьшала ее интенсивность, а последующее длительное воздействие электронным пучком приводило не только к восстановлению первоначального зна-

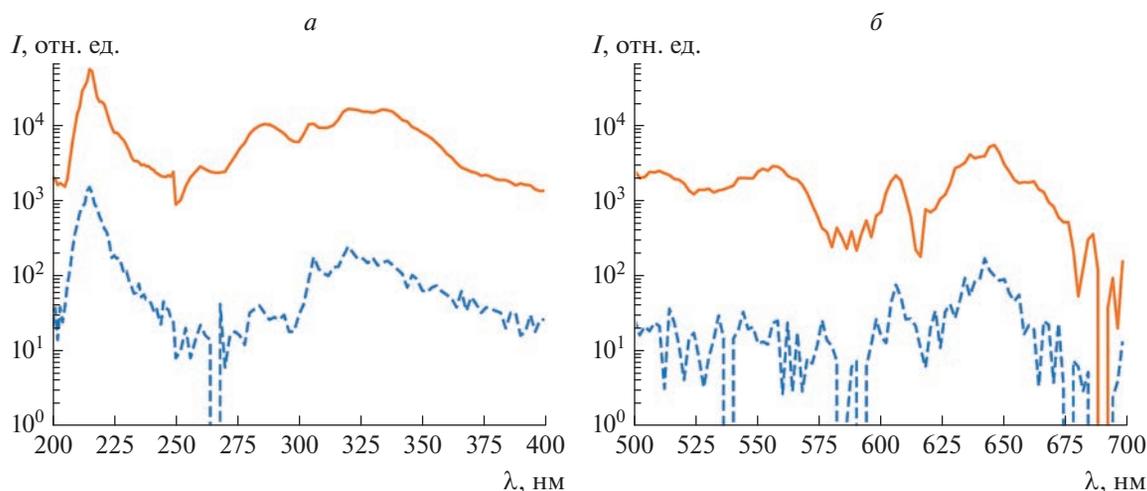


Рис. 1. Спектр КЛ необлученной ионами области (сплошная линия) и спектр КЛ области, облученной с дозой 10^{14} см^{-2} и шагом облучения 6 нм (пунктирная линия).

чения, но и к еще большему уровню детектируемого сигнала КЛ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовался тонкий кристалл гексагонального нитрида бора, полученный методом отслаивания от монокристалла и перенесенный на подложку нитрида кремния на кремнии. Толщина образца измерялась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и составила $190 \pm 10 \text{ нм}$. Исследования методом катодолуминесценции (КЛ) проводились при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–700 нм на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации Gatan Mono CL3+ в режиме непрерывного сканирования электронным пучком с энергией 5 кэВ и током 1.6 нА. Карты КЛ регистрировались как с использованием монохроматора, так и полосовых фильтров с полушириной полосы пропускания 80 нм.

Облучение образца сфокусированным пучком ионов гелия с энергией 30 кэВ проводили с помощью гелиевого ионного микроскопа Zeiss Orion Plus в растровом режиме. Четыре квадратных области со стороной 7 мкм были облучены с равными дозами в 10^{14} ион/см², но с разными расстояниями между эквидистантными точками растра: 6, 12, 24 и 50 нм. Вариация расстояния между точками растра при равной суммарной дозе в каждом квадрате соответствует вариации доли облученной поверхности и локальной дозы облучения в точке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры катодолуминесценции для участка образца, не подвергнутого облучению ионами

гелия, и для одного из облученных участков приведены на рис. 1 для двух характерных диапазонов 200–400 и 500–700 нм. В спектрах необлученной части помимо полосы межзонного излучения 215 нм (5.8 эВ), наблюдаются многочисленные полосы в примесной области, среди которых присутствуют и характерные полосы с максимумами около 320 (3.9 эВ) и 640 нм (1.9 эВ), которые, как упоминалось выше, претендуют на роль ОФИ.

Как видно из рисунка в результате облучения ионами гелия интенсивность всех полос КЛ значительно падает. При этом сигнал КЛ в спектральных областях 250–300 и 500–580 нм исчезает практически полностью, а интенсивность полос 1.9 и 3.9 эВ уменьшается примерно на два порядка.

В верхнем ряду рис. 2а–2в приведены монохроматические карты КЛ образца для трех характерных длин волн, полученные при облучении электронами с малой дозой ($2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) непосредственно после облучения ионами гелия четырех квадратных областей с разными шагами растра. Как видно из рисунков, наблюдается заметное уменьшение интенсивности всех полос КЛ, что проявляется на картах КЛ как появление темных квадратов. Количественный анализ показал, что относительное уменьшение интенсивности для каждой из длин волн в пределах погрешности не зависит от расстояния между точками растра.

Также необходимо отметить, что на карте КЛ наблюдаются линейчатые контрасты, в которых интенсивность зона-зонного излучения в 3–4 раза ниже, а полосы 2 эВ – в 2 раза выше по сравнению с гладкой поверхностью образца. АСМ профилирование поверхности показало, что указанные контрасты соответствуют выступам на поверхно-

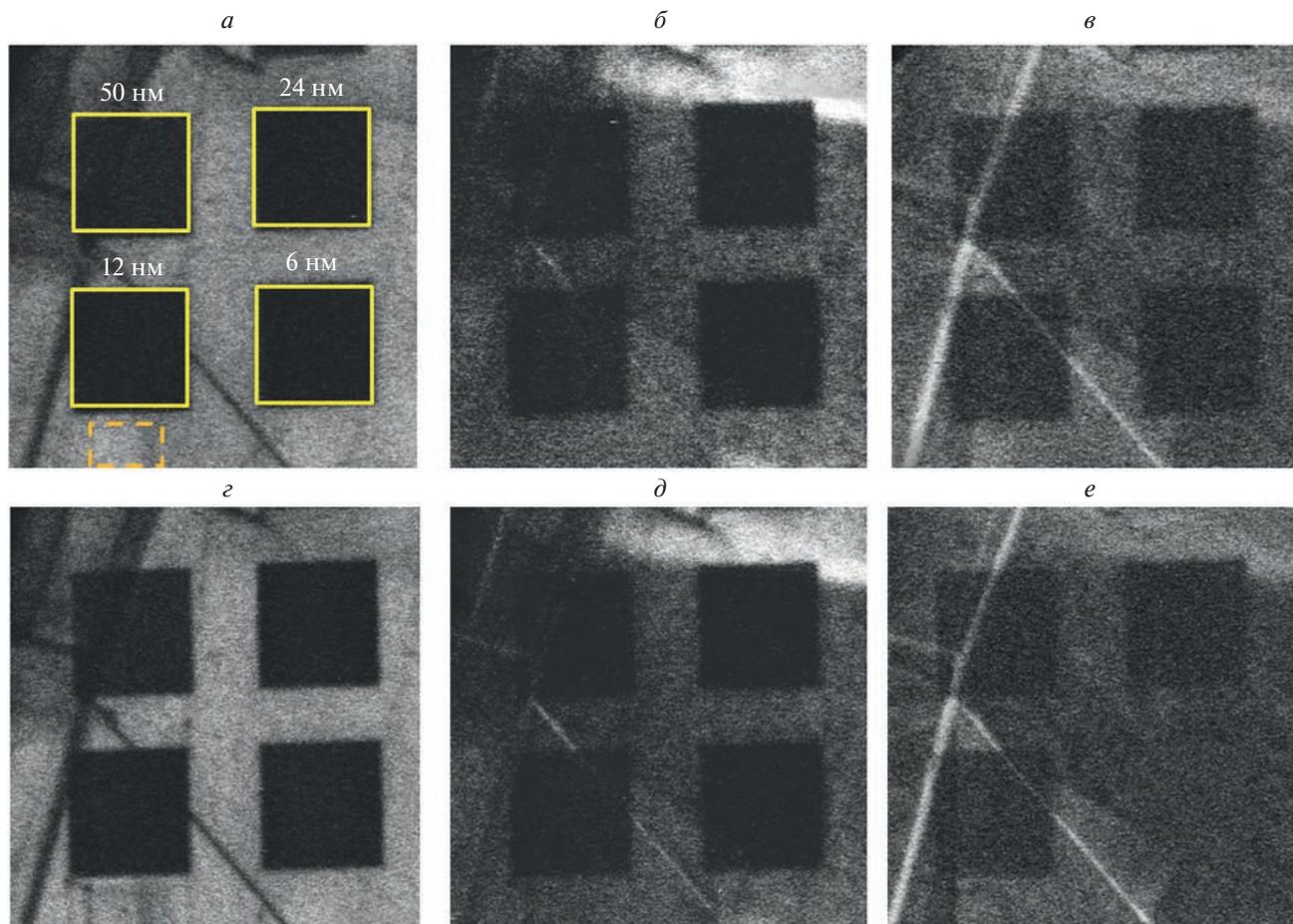


Рис. 2. Карты катодолуминесценции облученного образца: (а–в) – непосредственно после облучения, (г–е) после облучения электронами правого нижнего облученного ионами квадрата, (а и г) на длине волны 215 нм, (б и д) на длине волны 320 нм, (в и е) с использованием фильтра с максимумом пропускания на длине волны 650 нм. Границы облученных квадратов и шаг между точками облучения указаны на рисунке а. Пунктирным контуром обозначена необлученная ионами гелия область, с которой регистрировался спектр КЛ.

сти образцов, высоты которых над поверхностью 190-нанометрового образца составляют от 90 нм до 350 нм. Причина столь сильного отличия люминесцентных свойств этих выступов пока остается неизвестной, ее выяснение выходит за рамки настоящей работы и далее обсуждаться не будет.

В ходе регистрации спектров КЛ было замечено временное изменение интенсивности полосы 2 эВ, и область, облученная ионами гелия с шагом 6 нм (на рис. 2 темный квадрат справа внизу), была подвергнута более продолжительному облучению электронами с суммарной дозой $2.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, которая на два порядка больше использованной при получении карт КЛ, представленных на рис. 2. После такого воздействия были повторно записаны карты КЛ всего образца, которые приведены на рис. 2г–2е. Из рисунка видно, что в результате облучения электронами темный квадрат справа внизу рис. 2фисчез, т.е. интенсивность полосы 2 эВ в облученной ионами области увеличилась, в то

время как на рис. 2г и 2д он сохранился, то есть для полос 5.8 и 4 эВ заметных изменений интенсивности не произошло. Облучение электронами с той же дозой участка, не подвергнутого предварительному облучению ионами гелия, который выделен внизу слева на рис. 2а пунктирным прямоугольником, не приводило к заметному изменению интенсивности КЛ, за исключением некоторого ее уменьшения за счет образования слоя углеродных загрязнений.

Для оценки временного изменения интенсивности полосы 2 эВ от времени облучения электронами на квадрате, облученном ионами гелия с шагом 50 нм, были последовательно записаны несколько монохроматических карт КЛ (не показаны для краткости) при плотности потока облучения электронами $6.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, из которых путем усреднения по площади была получена зависимость, представленная на рис. 3. Как видно из рисунка, интенсивность полосы 2 эВ возраста-

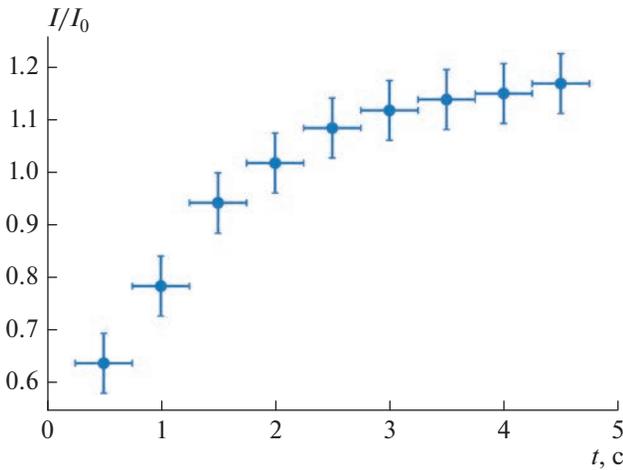


Рис. 3. Зависимость интенсивности полосы 2 эВ в облученной ионами гелия области от времени облучения электронами, нормированная на интенсивность в необлученной области. Длина вертикальных отрезков характеризует неоднородность распределения интенсивности КЛ по сканируемой площади, а длина горизонтальных отрезков отражает время сканирования одной карты, по которой усреднялась соответствующая интенсивность.

ет со временем облучения электронами, с характерным временем нарастания около 2 с, и при больших временах даже несколько превышает интенсивность той же полосы в необлученном ионами образце. Подобный эксперимент, проведенный на другом образце, показал двукратное по сравнению с исходной увеличение интенсивности. Тем самым можно утверждать, что комбинация ионного и последующего электронного облучения может увеличить первоначальную интенсивность люминесценции полосы 2 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ

Пространственное распределение дефектов, создаваемых пучком ионов гелия, было рассчитано с помощью моделирования взаимодействия ионов с веществом методом Монте-Карло с использованием программы SRIM [11]. На рис. 4 приведена зависимость концентрации вакансий от глубины, которая показывает, что при облучении ионами гелия с дозой 10^{14} см⁻² средняя концентрация образующихся в нитриде бора вакансий как бора, так и азота составляет около 10^{20} см⁻², что чуть меньше 0.2% от полного числа атомов. Хотя данный метод моделирования не учитывает взаимодействие дефектов между собой в процессе облучения, а также их последующую рекомбинацию, приводящие к завышенному значению концентрации вакансий, можно сделать вывод, что дефектообразование идет по всей толщине образца.

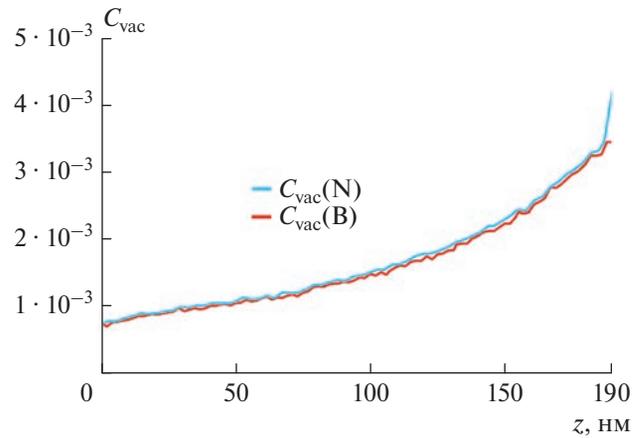


Рис. 4. Зависимость концентрации вакансий от глубины, полученная из численного моделирования с использованием SRIM.

Латеральное распределение по поперечному сечению образца для вакансий бора, создаваемых в режиме растрового сканирования ионным пучком, для использованных расстояний между точками раstra, представлено на рис. 5. Как можно видеть из рисунка, при облучении с шагом 6 нм происходит равномерное дефектообразование практически по всему объему, в то время как при максимальном шаге в 50 нм в верхней половине образца концентрация дефектов в колонках непосредственно под облучаемыми точками вблизи поверхности достигает 1%, а большая часть площади остается нетронутой. Отметим, что этот результат позволяет оценить пространственное разрешение модификации тонких слоев нитрида бора, достижимое при облучении ионами гелия с энергией 30 кэВ.

Пространственное распределение скорости генерации неравновесных носителей заряда, генерируемых электронным пучком с энергией 5 кэВ, было получено моделированием методом Монте-Карло с использованием программы CASINO [12]. Рисунок 6 показывает распределение энергетических потерь электронов, а рис. 7 — диаметра области генерации по глубине образца. Как видно из рис. 6 генерация электронно-дырочных пар происходит по всей глубине образца, причем потери энергии электронов на единицу длины пробега увеличиваются по мере приближения к подложке примерно вдвое, с 10 до 20 эВ/нм.

Диаметр области генерации был оценен в предположении, что плотность потерь энергии электронов в плоскости, перпендикулярной оси электронного пучка, описывается гауссовым распределением, как его ширина на половине высоты (рис. 7). Согласно полученным результатам, латеральные размеры области генерации электронным пучком составляют менее 20 нм вплоть

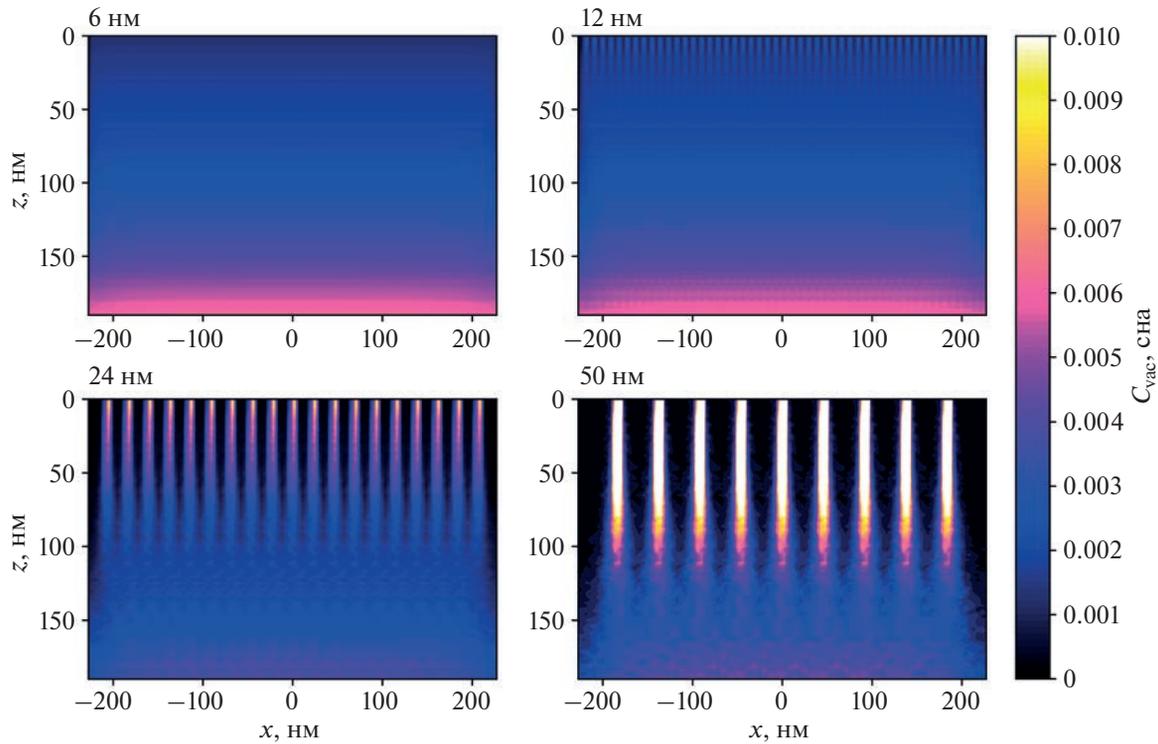


Рис. 5. Карты распределения концентрации вакансий бора по поперечному сечению образца при облучении ионами гелия в растровом режиме с разными шагами между точками, полученные из численного моделирования с использованием SRIM.

до глубины 100 нм, с которой, согласно рис. 5, начинается заметное перекрытие областей дефектообразования в результате рассеяния ионов при шагах растра 24 и 50 нм. Таким образом, отсутствие зависимости степени уменьшения интенсивности от расстояния между точками ионного

облучения не может быть объяснено большими размерами функции генерации.

Наблюдаемое в эксперименте отсутствие зависимости уменьшения интенсивности КЛ от расстояния между точками облучения ионами может быть объяснено как диффузией дефектов в

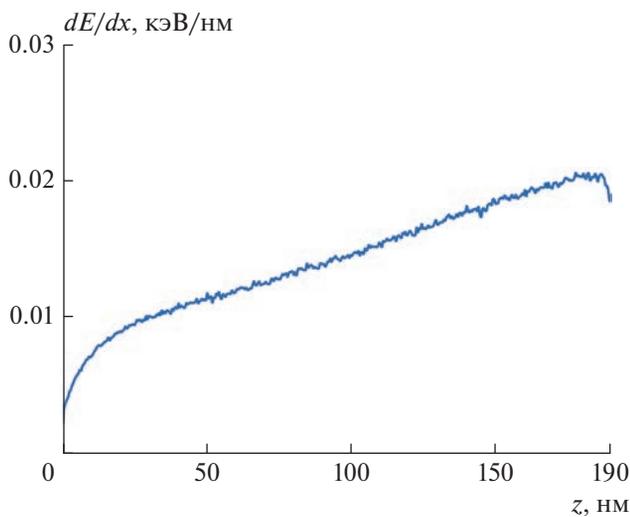


Рис. 6. Зависимость потерь энергии электронов от глубины, полученная из численного моделирования с использованием CASINO.

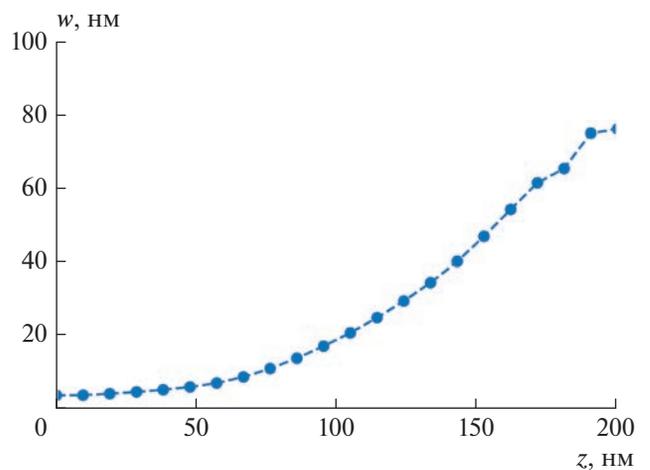


Рис. 7. Зависимость диаметра области генерации электронным пучком от глубины, полученная из результатов численного моделирования по алгоритму CASINO как полуширина латерального гауссова распределения.

процессе и после облучения, приводящей к размытию распределения их концентрации, так и большой диффузионной длиной неравновесных носителей заряда в hBN. Согласно результатам работы [10] длина диффузии неравновесных носителей в данном материале вдоль слоев может составлять порядка нескольких сотен нанометров, что значительно больше расстояния между точками растра, использованного для облучения.

Уменьшение интенсивности полосы вблизи края фундаментального поглощения свидетельствует об образовании в результате облучения ионами гелия дополнительных каналов рекомбинации, которые приводят к уменьшению времени жизни и концентрации неравновесных носителей заряда. Это полоса имеет острый максимум при 215 нм (5.8 эВ) и протяженный спад в длинноволновую сторону вплоть до 245 нм (5 эВ), в которой коэффициент поглощения достаточно мал [13, 14], что позволяет исключить эффект самопоглощения и считать ее генерацию происходящей во всем объеме образца. Степень уменьшения интенсивности примесных полос люминесценции под действием ионного облучения примерно такая же, как полосы межзонного излучения, что позволяет предположить единый механизм погасания интенсивности всех полос, коим очевидно, является уменьшение стационарной концентрации электронно-дырочных пар, а не разрушение ионами гелия ответственных за примесные полосы центров излучательной рекомбинации.

Наиболее примечательный факт, отмеченный в этой работе — это существенное отличие результата воздействия электронным пучком на примесную полосу 2 эВ по сравнению с межзонной и другой примесной полосой 4 эВ. Последние две не изменяют свою интенсивность при таком воздействии, что отражает отсутствие заметного влияния электронного облучения на центры рекомбинации, созданные ионным облучением, которые определяют время жизни электронно-дырочных пар. Поэтому факт увеличения интенсивности люминесцентной полосы 2 эВ можно объяснить только значительным абсолютным увеличением концентрации соответствующих дефектов, которая оказывается достаточной для компенсации, уменьшенной на два порядка концентрации свободных неравновесных носителей заряда.

Наиболее вероятным механизмом, объясняющим увеличение концентрации указанных дефектов при воздействии электронным пучком, представляется рекомбинационно-усиленная миграция первичных дефектов, созданных облучением ионами гелия. Как было показано выше, расчетная концентрация таких первичных дефектов очень велика, и они и являются, в основном, теми центрами дополнительной рекомбинации, которые и приводят к наблюдаемому резкому уменьшению времени жизни свободных неравновесных носителей и погасанию люминесценции

во всем исследованном спектральном диапазоне. Такими первичными дефектами могут быть, прежде всего, собственные точечные дефекты — вакансии и междоузельные атомы, которые являются центрами как безызлучательной, так и излучательной рекомбинации за пределами спектрального диапазона, использованного в настоящей работе. Например, в недавней работе [9] сообщалось о наблюдении разгорания люминесцентной полосы 800 нм после облучения различными ионами, которая из анализа данных оптически детектируемого магнитного резонанса была идентифицирована как вакансия бора.

При длительном возбуждении электронно-дырочных пар электронным пучком, первичные дефекты, изменившие свое исходное зарядовое состояние и атомную конфигурацию, могут мигрировать на расстояния достаточно большие для столкновения с другими дефектами и образовывать новые комплексы иного состава и конфигурации.

Подобный механизм хорошо известен для классических полупроводников. Например, для арсенида галлия [15], было установлено, что комплексные дефекты, в том числе антиструктурные дефекты типа атом мышьяка на позиции галлия, могут образовываться при облучении электронным пучком уже при комнатной температуре, что объяснялось увеличением подвижности дефектов за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации неравновесных носителей заряда на этих дефектах.

Что касается конкретной природы дефектов, ответственных за полосу КЛ 2 эВ, то уменьшение ее интенсивности после облучения ионами не согласуется с предлагаемыми в литературе моделями соответствующих центров люминесценции на основе вакансий [3, 4] или оборванных связей [5], поскольку концентрация вакансий в облученном ионами нитриде бора заведомо выше, чем равновесная концентрация вакансий в необлученном нитриде бора. Более подходящим кандидатом на роль центра люминесценции является предложенный в работах [6, 7] комплекс, состоящий из вакансии азота и антиструктурного дефекта — азота, находящегося на месте бора ($V_N - N_B$). В работе [6] максимальная интенсивность данной полосы люминесценции достигалась после отжига при 850°C, что в сочетании с полученными экспериментальными данными позволяет предположить, что образование центров люминесценции, ответственных за полосу 2 эВ, требует некоторых затрат энергии. В литературе отсутствуют данные по энергии образования рассматриваемого дефекта. Необходимо отметить, что комплекс вакансии — антиструктурный дефект может трансформироваться в вакансию другого типа: $V_N + N_B = V_B$, такой процесс рассматривался теоретически в работе [16] для трансформации комплекса дефектов противоположного типа: $V_B + V_N = V_N$, где

было показано, что для такой трансформации требуется температура выше 1700 К, что позволяет предположить, что при комнатной температуре центры такого типа остаются стабильными.

Таким образом, можно предположить, что первичные дефекты – вакансии и междоузлия, образующиеся непосредственно в процессе облучения ионами, играют роль центров повышенной рекомбинации, по-видимому безызлучательного типа. Рекомбинация неравновесных носителей заряда через состояния этих дефектов в процессе последующего облучения электронами стимулирует образование других дефектов (например, комплексов V_N-N_B), являющихся центрами люминесценции, с энергией оптического перехода около 2 эВ.

В заключение следует отметить, что в нашей предыдущей работе [10] наблюдалось увеличение интенсивности полосы 2 эВ при облучении ионами гелия с той же дозой, что и была использована в настоящем исследовании, однако, тот результат был получен путем измерения интенсивности полосы, полученной при довольно длительном сканировании электронным пучком в процессе записи спектра с использованием монохроматора. Учитывая результаты этой работы, обнаруженный в [10] эффект может быть объяснен воздействием электронов в процессе регистрации спектральных распределений КЛ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано последовательное облучение гексагонального нитрида бора сфокусированными пучками ионов гелия и электронов. Установлено, что эффект ионного облучения заключается в образовании высокой концентрации первичных дефектов, имеющих свойства эффективных центров рекомбинации, которые уменьшают время жизни неравновесных носителей заряда, но, которые при достаточно длительном облучении электронным пучком в СЭМ, преобразуются в дефекты с другой конфигурацией, являющиеся центрами люминесцентного излучения с энергией около 2 эВ. Критической составляющей

процесса преобразования последних вероятнее всего является рекомбинационно-усиленная миграция первичных дефектов.

Авторы выражают благодарность Ватанабэ Кэндзи (Watanabe Kenji) и Танигучи Такаси (Taniguchi Takashi) из Национального института материаловедения Японии (National Institute for Materials Science, Japan) за предоставленные образцы. Результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению “Нанотехнологии” Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bourrellier R., Meuret S., Tararan A. et al. // Nano Lett. 2016. V. 16. No. 7. P. 4317.
2. Castelletto S., Inam F.A., Sato S., Boretti A. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 1. No. 1. P. 740.
3. Korona T., Chojecki M. // Int. J. Quant. Chem. 2019. V. 119. No. 14. Art. No. e25925.
4. Weston L., Wickramaratne D., Mackoit M. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. No. 21. Art. No. 214104.
5. Turiansky M.E., Alkauskas A., Bassett L.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. No. 12. Art. No. 127401.
6. Tran T.T., Kerem Bray, Ford M.J. et al. // Nature Nanotechnol. 2016. V. 11. No. 1. P. 37.
7. Grosso G., Moon H., Lienhard B. et al. // Nature Commun. 2017. V. 8. No. 1. P. 1.
8. Choi S., Tran T.T., Elbadawi C. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. No. 43. P. 29642.
9. Guo N.J., Liu W., Li Z.P. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. No. 2. P. 1733.
10. Петров Ю.В., Гогина О.А., Вывенко О.Ф. и др. // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 8. С. 1166.
11. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. No. 11–12. P. 1818.
12. Drouin D., Couture A.R., Joly D. et al. // J. Scan. Microsc. 2007. V. 29. No. 3. P. 92.
13. Uddin M.R., Majety S., Li J. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. No. 9. Art. No. 093509.
14. Pons D., Bourgoin J.C. // J. Physics C. 1985. V. 18. No. 20. P. 3839.
15. Hoffman D.M., Doll G.L., Eklund P.C. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. No. 10. P. 6051.
16. Ngwenya T.B., Ukpong A.M., Chetty N. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. No. 24. Art. No. 245425.

Electron beam stimulated luminescence of helium ion irradiated hexagonal boron nitride

Yu. V. Petrov^a, O. F. Vyvenko^a, O. A. Gogina^a, *, T. V. Sharov^a, S. Kovalchuk^b, K. Bolotin^b

^a Saint-Petersburg State University, Faculty of Physics, Saint-Petersburg, 199034 Russia

^b Freie Universität Berlin, Department of Physics, Berlin, 14195 Germany

*e-mail: o_gogina@mail.ru

The impact of the irradiation with focused helium ion beam and electron beam on the cathodoluminescence (CL) of hexagonal boron nitride was investigated. It was shown that the irradiation with helium ions resulted in a decrease of the intensity of CL in the region 200–700 nm. Subsequent irradiation with electrons results in an increase of the intensity of 2 eV CL band comparing with its intensity in pristine material.

УДК 538.915

ДЕГРАДАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МЕЛАМИН-ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЕ В НЕОНЕ И КРИПТОНЕ

© 2023 г. В. А. Полищук¹, *, Е. С. Дзлиева², М. А. Ермоленко², В. Ю. Карасев²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Государственный университет морского и речного флота имени адмирала С.О. Макарова”,
Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный университет”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: vpvova2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Экспериментально установлено всестороннее уменьшение размера пылевых частиц и изменение морфологии поверхности, зависящие от времени экспозиции в плазме в криптоне. Проведено сравнение результатов деградации размера и модификации поверхности с результатами, полученными в более легком инертном газе. Показано, что в условиях эксперимента деградация частиц в тяжелом газе начинается быстрее.

DOI: 10.31857/S0367676523702496, EDN: XVMTYP

ВВЕДЕНИЕ

Изучению влияния на поверхность различных материалов компонентов низкотемпературной плазмы посвящено много работ [1–8]. Взаимодействие плазмы с диэлектрическими частицами микронных размеров имеет ряд особенностей, которые обусловлены свойствами самой плазмы. Непосредственно содержащая микрочастицы плазма называется пылевой или комплексной [9–11].

Большой интерес к всесторонней плазменной обработке частиц и материалов ионами малых энергий связан с внесением изменений в их гидрофильные свойства, степень шероховатости и др., что способствует эффективному применению в технологических процессах, химических производствах, лекарственных технологиях [1, 12]. Влияние массы ионов, типа плазмоформирующего газа на состояние поверхности “мягких” полимерных частиц в пылевой плазме до сих пор не изучалось.

В пылевой плазме изменение размеров частиц было обнаружено экспериментально в работах, использующих ВЧ разряд в кислородной плазме [13, 14]. В [13] с помощью оптических методов было зарегистрировано уменьшение размеров частиц меламина-формальдегида на 20% относительно исходного размера. В стратифицированном разряде постоянного тока в неоне потоки плазмы и температура электронов выше по сравнению с пылевой ловушкой в ВЧ разряде [15, 16]. В работе [17] наблюдалось уменьшение диаметра частиц меламина-формальдегида за время 25 мин

нахождения в разряде в Ne на 1.6 мкм по отношению к исходному размеру в 7.3 мкм. Наряду с большим уменьшением размера был обнаружен эффект модификации структуры поверхности частиц [17].

В представленной работе изучается воздействие плазменных потоков тяжелого инертного газа криптона на диэлектрические частицы меламина-формальдегида. Как отмечено выше, научная важность исследования заключается в изучении взаимодействия плазменных частиц с поверхностью полимерных гранул именно в пылевой плазме, где параметры гранул и плазмы согласованы условием левитации. Практическая важность работы связана с возможностью всесторонней прецизионной обработки полимерных частиц ионами низких энергий. Для выявления роли массы ионов Kг проведены контрольные исследования в плазме в Ne с теми же исходными частицами. По наблюдению извлеченных частиц в микроскоп проведена оценка влияния времени их пребывания в плазме на состояние поверхности. Определение размеров частиц и анализ структуры их поверхности после взаимодействия с плазмой осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальная установка

Для проведения экспериментов была применена разрядная камера, позволяющая извлекать

левитирующие частицы из разряда, она представлена на рис. 1. Вертикальная трубка камеры имела длину 10 см, радиус 1 см. Положением стоячих страт – пылевых ловушек в ней можно было управлять посредством подвижной узкой диафрагмы, находящейся в левом нижнем горизонтальном отростке камеры перед катодом. Контейнер с частицами находился в верхнем горизонтальном отростке. В правом нижнем горизонтальном отростке располагалось устройство для сбора и извлечения левитировавших частиц из разряда. Устройство состояло из небольшой каретки, управляемой постоянным магнитом извне, на которой сверху располагался фрагмент стекла (или фрагмент проводящей кремниевой пластинки) на который улавливались пылинки. После зажигания разряда и инжектирования пылинок с помощью подсветки лазером наблюдалось формирование пылевой структуры в ловушке в страте. После заданного времени нахождения частиц в плазме каретка для сбора частиц подводилась под вертикальный участок трубки и разряд гасился. Процесс попадания пылинок на собирающее устройство контролировался видеокамерой. Более подробно методика описана в [18–22].

Наблюдение поверхности частиц

После извлечения частиц меламин-формальдегида производилось изучение их поверхности с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа (РСЭМ) “Merlin” Zeiss. Исследование диэлектрических материалов методом РСЭМ имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать для получения контрастных изображений. Прежде всего, на качество изображения влияет зарядка объекта электронами, что приводит к размытию границ контраста. Существуют два способа борьбы с этим явлением: “сдувание” заряда с поверхности объекта потоком азота и использование малых ускоряющих напряжений и максимально малых токов электронного пучка. Первый способ не пригоден по причине неконтролируемого воздействия потока на частицы на поверхности платформы. Для уменьшения заряда объекта (частицы меламин-формальдегида) использовался режим низких ускоряющих напряжений и малых токов электронного пучка.

Выбор параметров эксперимента

Основной задачей представленного исследования было изучение модификации частиц под воздействием тяжелых ионов плазмы. Первоначально планировалось исследование с рабочим газом ксеноном частицами, размер которых более удобен для исследования поверхности (от 7 мкм и более). Однако, при подборе условий в плазме оказалось, что в ксеноне стабильные пылевые ловушки в стратах, обеспечивающие длительное

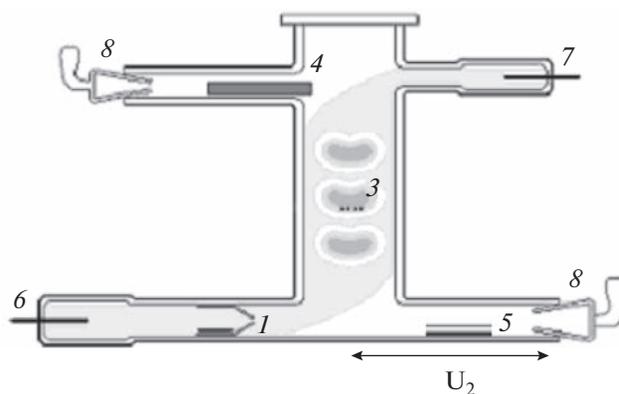


Рис. 1. Схема разрядной трубки. Обозначения: 1 – диэлектрическая вставка, сужающая разряд; 2 – постоянный магнит, управляющий подвижными частями в разрядной камере; 3 – пылевая структура, левитирующая в страте; 4 – контейнер для инжекции пылевых частиц в плазму; 5 – собирающее устройство; 6 – катод; 7 – анод; 8 – вакуумные краны.

пребываете частиц в них, возможны только при давлении не выше 0.1 Торр. Но и при этом число частиц в страте было порядка единиц. Обширные исследования модификации частиц меламин-формальдегида выполнены в отличающихся условиях, но в широком размерном диапазоне от 1 до 12 мкм. Для сопоставления с ранее полученными данными было решено “сдвинуть” параметры исследования. Размер частиц был подобран исходя из двух соображений: возможность левитации в тяжелом газе (значение удерживающего поля и заряд); сопоставление с имеющимися данными в более легком газе. В качестве рабочего газа был выбран криптон, размер используемых частиц уменьшен до 4.1 мкм. Давление и ток разряда были выбраны в соответствии серией исследований в неоне [17–22]: $p = 0.3$ Торр, $i = 2.0$ мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а показан пример изображения пылевой частицы, полученной в электронном микроскопе после ее нахождения в разряде криптона. Хорошо видна развиваемая структура поверхности частицы. Для сравнения на рис. 2б приведено изображение исходной пылевой частицы, полученное при сходном увеличении. Сопоставляя полученные результаты в плазме криптона с достаточно большим объемом имеющихся данных по разряду в неоне [17, 19, 21, 22], заметим, что в криптоне развитие поверхности начинается с начальных моментов нахождения в плазме. В итоге, уменьшение размера частиц и развитие поверхности происходят одновременно спустя некоторое время t_1 нахождения в плазме. Рисунок 2а демонстрирует появление рельефа поверхности, в то время как изменение диаметра частицы d за 30 мин нахождения в плазме составило всего 0.2 мкм, или 5%.

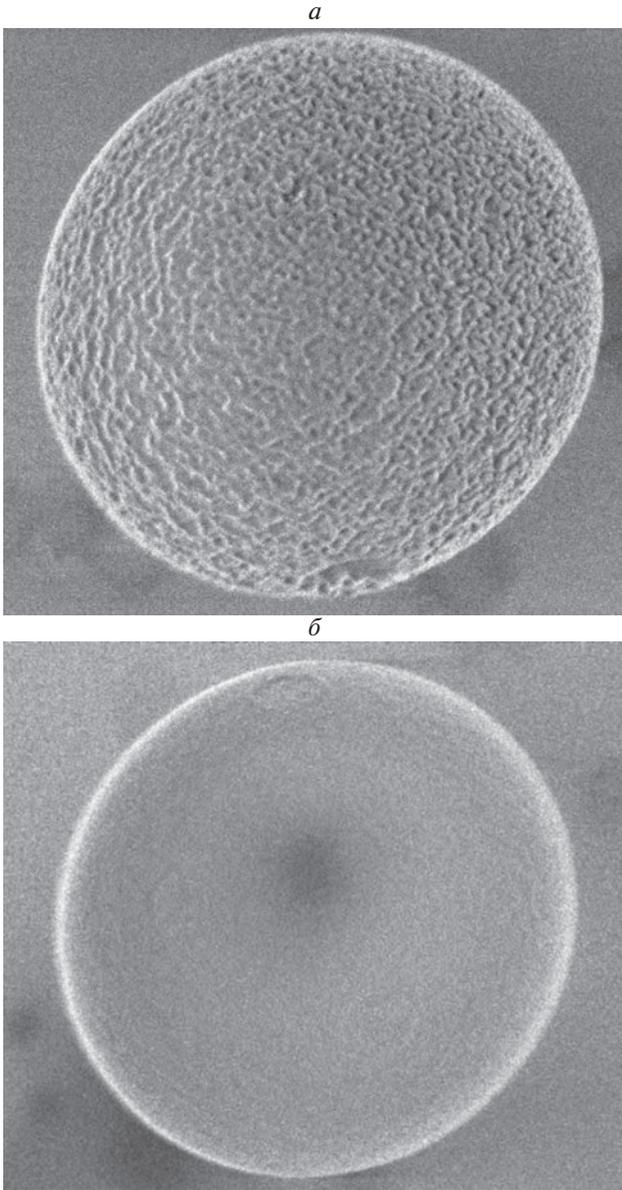


Рис. 2. Примеры изображения пылевых частиц. Частица, извлеченная из разряда в криптоне после 30 минут экспозиции, горизонтальный размер изображения 4.45 мкм (*а*); исходная частица, горизонтальный размер изображения 4.95 мкм (*б*).

Динамика уменьшения размера частиц меламинформальдегида от времени в плазме криптона показана на рис. 3. В интервале времени 60 мин размер частиц сокращается на 0.6 мкм или на 15%. Изменение размера не равномерное, как и в более легком газе неоне. Сначала наблюдается фаза медленного изменения размера, оцененная для 4.1 мкм частиц как $t_1 = 10$ мин, после которой наблюдается фаза быстрого уменьшения размера. Скорость уменьшения размера частицы в ней увеличивается в 5 раз.

Сопоставление динамики процесса деградации в плазме с тяжелыми ионами криптона и легкими ионами неона в сходных разрядных услови-

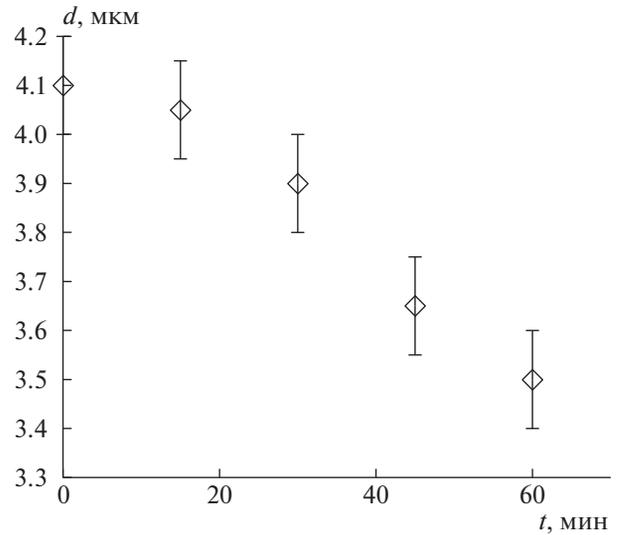


Рис. 3. Изменение размера частиц в разряде криптона в зависимости от времени нахождения в плазме.

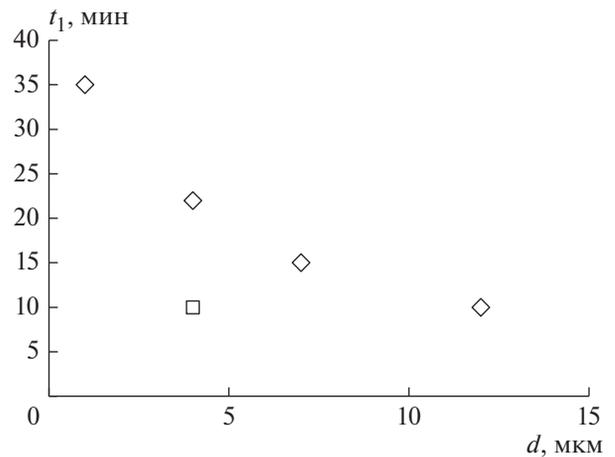


Рис. 4. Длительности медленной фазы деградации частиц t_1 . Измерение времени в криптоне (квадрат) сопоставлено с зависимостью времени деградации от размера частиц в неоне (ромбы).

ях представлено на схеме на рис. 4. При исходном размере частиц в 4.1 мкм в криптоне начало фазы быстрой потери массы наступает раньше. По нашим оценкам эти промежутки времени t_1 в неоне и криптоне относятся как 22/10.

В [21] предложена, а в [23] развита гипотеза о том, что модификация поверхности частиц в пылевой плазме происходит при попадании ионов на поверхность частицы в процессе поддержания стационарного заряда на ее поверхности. Ключевым моментом процесса является переход от фазы медленного изменения размера к фазе быстрого изменения. Согласно численным оценкам с использованием данных из [24–26], в криптоне в одинаковых разрядных условиях число плазменных частиц, достигающих поверхности пылевой гранулы, в 5 раз больше, чем в неоне. Энергия

иона в неоне почти в 2 раза выше, чем иона криптона за счет разного плавающего потенциала. В итоге, время разогрева частицы меламин-формальдегида до критической температуры, при которой начинается интенсивная модификация поверхности в криптоне по сравнению с неоном, оказывается меньше в 2–2.5 раза (в зависимости от возможных, но строго не известных характеристик материала частицы). Эта численная оценка достаточно хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые зафиксирована модификация поверхности пылевых частиц меламин-формальдегида в пылевой плазме в тяжелом инертном газе криптоне. Посредством электронной микроскопии определен размер пылевых частиц в зависимости от времени нахождения в плазме. Проведены контрольные эксперименты в неоне с идентичными частицами. Обнаружено, что модификация поверхности и деградация размера частиц в криптоне происходит быстрее. На основании развиваемой модели модификации выполнены численные оценки скорости потери материала частиц. Обнаружено, что скорость потери материала частиц в плазме криптона выше, чем в плазме неона, из-за большего отношения числа ионов, попадающих на частицу в единицу времени и энергии ионов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 374 с.
2. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Оболонкова Е.С., Кузнецов А.А. // Хим. выс. энерг. 2007. Т. 41. С. 520.
3. Гильман А.Б., Пискарев М.С., Стариченко О.В. и др. // Хим. выс. энерг. 2008. Т. 42. С. 368.
4. Беграмбеков Л.Б. Модификация поверхности твердых тел при ионном и плазменном воздействии. М: МИФИ, 2001. 34 с.
5. OldeRiekerink M.B., Claase M.B., Engbers G.H.M. et al. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2003. V. 65A. P. 417.
6. Svirachev D.M., Tabaliyov N.A. // Bulg. J. Phys. 2005. V. 32. P. 22.
7. Slepíčka P., Trostová S., Slepíčková N. et al. // Plasma Process. Polym. 2012. V. 9. P. 197.
8. Rachel M., Thurston J.D., Clay M.D. // J. Plast. Film Sheeting. 2007. V. 23. P. 63.
9. Boushoule A. Dusty plasmas. Orlean, 1999. 408 p.
10. Фортвов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А. и др. // УФН. 2004. Т. 174. № 5. С. 495; Fortov V.E., Khrapak A.G., Khrapak S.A. et al. // Phys. Usp. 2004. V. 47. No. 5. P. 447.
11. Fortov V.E., Morfill G.E. Complex and dusty plasmas: from laboratory to space. Boca Raton: CRC Press, 2009. 440 p.
12. Abourayana H.M., Dowling D.P. Plasma processing for tailoring the surface properties of polymers. INTECH, 2015. 123 p.
13. Stoffels W.W., Stoffels E., Swinkels G.H.P.M. et al. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 2302.
14. Hayashii Y., Tachibana K. // Japan. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. No. 6A. Art. No. L804.
15. Golubovskii Y., Karasev V., Kartasheva A. // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. Art. No. 115003.
16. Golubovskii Y. B., Kozakov R., Maiorov V. et al. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 2707.
17. Карасев В.Ю., Дзлиева Е.С., Горбенко А.П. и др. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 3. С. 473; Karasev V.Yu., Dzlieva E.C., Gorbenko A.P. et al. // Tech. Phys. 2017. V. 62. P. 496.
18. Karasev V.Yu., Dzlieva E.S., Eikhval'd A.I. et al. // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. Art. No. 026406.
19. Karasev V., Dzlieva E., Pavlov S. et al. // CPP. 2019. V. 59. No. 4–5. Art. No. 201800145.
20. Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Карасев В.Ю. // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 1. С. 147; Dzlieva E.C., Ermolenko M.A., Karasev V.Yu. // Tech. Phys. 2012. V. 57. No. 1. P. 145.
21. Ермоленко М.А., Дзлиева Е.С., Карасев В.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 24. С. 77; Ermolenko M.A., Dzlieva E.C., Karasev V.Yu. et al. // Tech. Phys. Lett. 2015. V. 41. No. 12. P. 1199.
22. Карасев В.Ю., Полищук В.А., Горбенко А.П. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 5. С. 1007; Karasev V.Yu., Polishchuk V.A., Gorbenko A.P. et al. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. No. 5. P. 1041.
23. Karasev V., Polishchuk V., Dzlieva E. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1556. Art. No. 012080.
24. Воробьев А. // Компон. и технол. 2004. № 3. С. 178.
25. Никольский Б.П. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1966. 184 с.
26. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.

Degradation of the surface of melamine formaldehyde particle in dusty plasma in neon and krypton

V. A. Polishchuk^{a, *}, E. S. Dzlieva^b, M. A. Ermolenko^b, V. Yu. Karasev^b

^aAdmiral Makarov State University of Maritime and Inland Shipping, St. Petersburg, 198035 Russia

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

*e-mail: vpvova@rambler.ru

A comprehensive decrease in the particle size and a change in the surface morphology, depending on an exposure time in plasma in krypton, have been experimentally established. The results of the size degradation and the surface modification are compared with the results obtained in a lighter inert gas. It is shown that, under similar experimental conditions, the degradation of particles in the heavy gas begins faster.

УДК 538.91:54.062

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОНОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА В $\text{TiN}_x/\text{La: HfO}_2 (\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)/\text{TiN}_x/\text{SiO}_2$

© 2023 г. Е. И. Суворова^{1, *}, О. В. Уваров², А. А. Клименко³, К. В. Чиж^{2, 3}

¹Федеральное государственное учреждение

“Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”,
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр
“Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: suvorova@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Методами электронной микроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов исследована структура и свойства электродов TiN_x , полученных методом плазмо-стимулированного атомно-слоевого осаждения, в системе 20 нм $\text{TiN}_x/10$ нм $\text{La: HfO}_2(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)/20$ нм $\text{TiN}_x/1$ мкм SiO_2 . Показано, что материал электродов имеет состав TiN_xO_y , ширина запрещенной зоны изменяется в пределах 1.7–2.5 эВ, удельное сопротивление составляет 208 мкОм · см и значение температурного коэффициента сопротивления (20–100°C) равно $-31.4 \cdot 10^{-6}$ 1/К.

DOI: 10.31857/S0367676523702502, EDN: DGTUPE

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид титана обладает высокой термодинамической устойчивостью, низким электрическим сопротивлением, хорошей совместимостью с диэлектрическими материалами (оксид гафния, оксид алюминия). Эти свойства, а также невысокая стоимость (по сравнению, например с Ru- или Ir-содержащими материалами) делают его подходящим материалом для электродов в МИМ (металл-изолятор-металл) структурах, используемых в качестве конденсаторов в интегральных микросхемах динамической оперативной и энергонезависимой сегнетоэлектрической оперативной памятью. Такие конденсаторы отвечают требованиям увеличения степени интеграции элементов устройств, поскольку при синтезе МИМ структур методами (плазмо-стимулированного или термического) атомно-слоевого осаждения получают тонкие, однородные и конформные пленки, наиболее подходящие в трехмерных конструкциях [1, 2].

Несмотря на многие достоинства, система, состоящая из нитрида титана/оксида гафния/нитрида титана, имеет определенные недостатки, связанные с генерацией значительного тока утечки во время внутреннего процесса формирования

всего полупроводникового устройства и особенно при осаждении барьерного металлического слоя при высокой температуре. Причиной высоких токов утечки является кристаллизация оксида гафния с образованием различных дефектов в пленке и шероховатость границ раздела. Поэтому тщательно подбираются совместимые материалы, температурный режим при создании устройств. Для сохранения эффективной емкости конденсатора важно исключить или минимизировать неконтролируемое образование на поверхности электродов вторичных фаз особенно с меньшей диэлектрической проницаемостью по сравнению с используемым диэлектрическим слоем. Таким образом, исследование химического и фазового состава слоев, морфологии и структуры границ раздела в МИМ конденсаторах является необходимой целью для оптимизации условий синтеза и установления свойств.

В настоящей работе исследованы два типа многослойных систем $\text{TiN}_x/\text{La: HfO}_2 (\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2)/\text{TiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ для выявления присутствия кислорода и определения его концентрации внутри электродов TiN_x , определении шероховатости и структуры границ раздела, установлении

ширины запрещенной зоны TiN_x по всей толщине электродов методами (сканирующей) просвечивающей электронной микроскопии, (С) ПЭМ и спектроскопии энергетических потерь электронов. Также измерены удельное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления верхнего электрода для определения природы электрической проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слои нитрида титана в МИМ структурах 20 нм TiN_x верх (верхний электрод)/10 нм $La:HfO_2$ ($Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$)/20 нм TiN_x нижн (нижний электрод) были получены плазمو-стимулированным атомно-слоевым осаждением на пластинах Si диаметром 150 мм, покрытых слоем SiO_2 толщиной 1 мкм (или нативным слоем SiO_2 толщиной 1.5 нм) при температуре 330°C с последующим отжигом в атмосфере азота при 550, 650 или 750°C в течение 30 с [3].

Образцы (поперечные сечения) для (С)ПЭМ исследования готовили двумя способами: вырезали из пластин сфокусированным ионным пучком в сканирующем микроскопе FEI Scios FIB или методом травления аргоном (Gatan PIPS) при комнатной температуре после предварительной механической полировки. ПЭМ изображения и картины электронной дифракции получены в микроскопе FEI Tecnai Osiris с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Спектры неупруго рассеянных образцом электронов, используемые для исследования элементного состава, идентификации плазмонов и определения ширины запрещенной зоны, получали в микроскопе Libra 200 FE HR 200 кВ (Zeiss, Oberkochen) при ускоряющем напряжении 200 кВ (энергетическое разрешение составляло 0.7 эВ, дисперсия энергии 0.06 эВ/канал, половинные углы сходимости и сбора составляли $\alpha = 15$ мрад и $\beta = 20$ мрад).

Обработка и анализ (С)ПЭМ-изображений и спектров, включая процедуру вычитания фона, осуществлялись с помощью программы Digital Micrograph GMS 2.31 (Gatan Inc). Обработка первичных экспериментальных спектров заключалась в корректровке многократного рассеяния электронов образцов и вычитании фона для количественного анализа.

Для сравнения результатов ширина запрещенной зоны в верхнем электроде TiN_x верх была определена также методом оптической спектроскопии в областях длин волн 1400–185 нм при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-2600 с интегрирующей сферой IRS-2600Plus. Регистрация производилась в режиме отражения с углом падения излучения 8°, спектральная ширина линии 2 нм. Спектр сравнения регистрировался с

использованием диффузно отражающего образца, который представлял собой, кювету с материалом из которого изготовлена интегрирующая сфера ($BaSO_4$). Исследуемая система, состоявшая из нескольких тонких пленок толщиной 20 и 10 нм, давала интерференционную картину, которая была устранена путем усреднения спектров, в предположении, что интерференция связана с пленками TiN_x в диапазоне длин волн 700–1200 нм и с $La:HfO_2$ в диапазоне 200–600 нм.

Измерение температурной зависимости сопротивления в верхнем электроде TiN_x проводилось 4-зондовым методом на термостабилизированном столе, дополнительно контролировалась температура в области образца при помощи термопары. В качестве источника тока применялся SourceMeter Keithley 2401, падение напряжения между измерительными контактами проводилось с помощью Multimeter Keithley 2010.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка шероховатости границ раздела между слоями на поперечных сечениях

Электропроводность в тонких слоях МИМ структур может определяться несколькими факторами, среди которых важную роль отводится шероховатости границ раздела между диэлектриком и электродами. С одной стороны, получены экспериментальные доказательства, что шероховатость на границе раздела металл–изолятор приводит к увеличению тока утечки, снижению электропроводности по сравнению с аналогичным идеальным объемным материалом и раннему электрическому пробоя [4]. С другой стороны, благодаря определенному уровню шероховатости границы раздела уменьшается возможность отслаивания, что способствует снижению напряжения электроформовки (обратимого пробоя диэлектрического слоя, в результате которого формируется проводящий канал) [5].

Несмотря на кажущуюся простоту установления факта шероховатой границы в (С)ПЭМ, прямое количественное определение шероховатости границ не является простой задачей. Другие методы (например, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская рефлектометрия) требуют наличия соответствующей математической модели, с помощью которой поверхность раздела может быть аппроксимирована шероховатой поверхностью. Трудности возникают также из-за того, что шероховатость поверхности раздела не может быть охарактеризована одним параметром. Для каждого метода может быть выбран ограниченный диапазон размеров, при этом минимальный масштаб определяется разрешением, а максимальный определяется длиной когерентности, поэтому сравнение абсолютных величин, полученных раз-

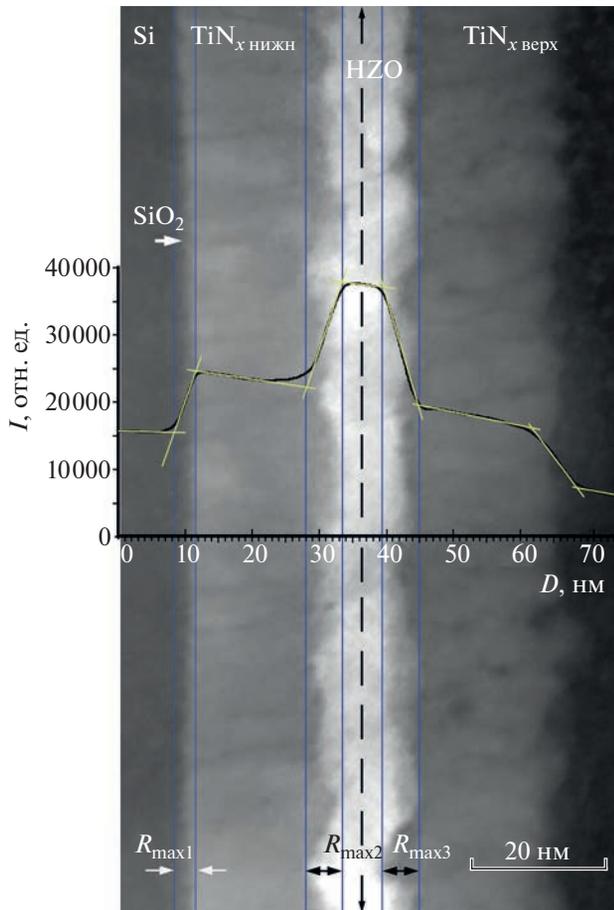


Рис. 1. Шероховатость границ раздела в системе 20 нм TiN_xO_y /10 нм $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}$ (HZO)/20 нм TiN_xO_y /1.5 нм SiO_2/Si на темнопольном СПЭМ изображении; пунктирная линия – базовая линия длиной $L = 150$ нм; наибольшая высота неровности на границах раздела $R_{\text{max1}} \approx 3.2$, $R_{\text{max2}} \approx 5.5$ и $R_{\text{max3}} \approx 5.7$ нм.

ными методами, зачастую не имеет физического смысла. Чтобы минимизировать указанные трудности, в данной работе, будет оценена относительная шероховатость границ раздела между диэлектриком и электродами с одной стороны и подложкой из оксида кремния и нижним электродом с другой стороны в МИМ структурах. В этом случае поверхность слоя оксида кремния или поверхность монокристаллического кремния используется в качестве эталонной, а сильная шероховатость границы раздела относится на счет поликристаллического слоя нитрида титана или оксида гафния. В качестве примера на рис. 1 представлено изображение поперечного сечения $\text{Si}-\text{SiO}_2-\text{TiN}_x\text{ нижн}-\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2-\text{TiN}_x\text{ верх}$ толщиной (нормально к поверхности рисунка) порядка 30 нм (рис. 1). Шероховатость границ раздела была оценена на темнопольных СПЭМ изображениях в зависимости от изменения ин-

тенсивности яркости в предположении, что основной вклад в интенсивность вносится химическим элементом (формирование Z-контраста, зависящего от среднего атомного номера элементов соединения), толщина образца практически постоянна, дифракционные эффекты незначительны. Профиль изменения интенсивности представлен в виде кривой, полученной усреднением интенсивности по всему изображению в пределах базовой длины $L = 150$ нм. Такие, часто используемые параметры оценки шероховатости, как среднее арифметическое абсолютных значений R_a или среднее квадратическое значений отклонений профиля R_q в пределах L не могут быть установлены надежно, так как двумерная шероховатость проецируется вдоль толщины поперечного сечения в одномерный профиль. При этом края изображений довольно размыты, и установить границу изменения интенсивности при переходе от одного слоя к другому не представляется возможным. Поэтому на кривой (рис. 1) выделены линейные участки, пересечения которых дают абсолютные величины шероховатости или наибольшую высоту неровности R_{max} (расстояние между линиями выступов профиля и линией впадин профиля в пределах L) на границах раздела $\text{SiO}_2/\text{TiN}_x\text{ нижн}$, $\text{TiN}_x\text{ нижн}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ и $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}_x\text{ верх}$. Наибольшая высота неровности (рис. 1) составляет $R_{\text{max1}} \approx 3.2$, $R_{\text{max2}} \approx 5.5$ и $R_{\text{max3}} \approx 5.7$ нм, соответственно. Другой параметр, R_z , представляющий собой высоту неровностей профиля по десяти точкам (сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах L) $R_{z1} \approx 1.5$ нм, $R_{z2} \approx 4.5$ нм, $R_{z3} \approx 4.2$ нм. Для всех исследованных образцов граница раздела $\text{TiN}_x\text{ нижн}/\text{HfO}_2$ ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$)/ $\text{TiN}_x\text{ верх}$ является более шероховатой по сравнению с $\text{TiN}_x\text{ нижн}/\text{SiO}_2$ примерно в 1.7–1.8 раза.

Состав и стехиометрия электродов нитрида титана

Состав и стехиометрическая формула электродов нитрида титана были определены методом спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ) после вычитания фоновой составляющей спектров. Для установления концентрации элементов использовались линии N-K, Ti-L и O-K.

Кислород был выявлен во всех спектрах, полученных от слоев нитрида титана, при этом посередине слоев в равном удалении от границ раздела концентрация кислорода достигала 14.2 и 11.4 ат. % в нижнем и верхнем электроде, соответственно, повышаясь к границам раздела и к краю верхнего электрода (в последнем случае до 25–28 ат. %). Профили концентраций элементов, наложенные на СПЭМ изображения поперечного сечения образца, представлены на рис. 2. Каждая точка на представ-

ленном концентрационном профиле получена усреднением данных от 10 спектров. Для получения статистически значимого результата были количественно обработаны порядка 1000 спектров. Результаты свидетельствуют об образовании оксинитрида титана с формулами $\text{TiN}_{0.52 \pm 0.04}\text{O}_{0.20 \pm 0.05}$ (верхний электрод) и $\text{TiN}_{0.54 \pm 0.04}\text{O}_{0.26 \pm 0.04}$ (нижний электрод), которые показывают наличие анионных вакансий в структуре.

Тонкая структура краев $\text{Ti-L}_{2,3}$ (рис. 3а) в спектрах от его нитрида TiN и оксинитрида TiN_xO_y практически неразличима. В то время как для тонкой структуры краев $\text{Ti-L}_{2,3}$ в TiO_2 [6] характерно расщепление линий L_2 и L_3 (расщепление уровней энергии d -орбиталей), что связано с увеличением степени окисления иона Ti и изменением его ближайшего окружения [7, 8]. Таким образом, использование спектров энергетических потерь электронов позволяет не только провести количественный элементный анализ, но и определить фазы, содержащие титан. Присутствие оксида титана TiO_2 выявлено непосредственно на границах раздела с оксидом гафния и оксидом кремния. На окисленной поверхности верхнего электрода установлено формирования только TiN_xO_y . Форма края поглощения кислорода O-K значительно изменяется при переходе от TiN_xO_y к HfO_2 и к SiO_2 (рис. 3б).

Наличие шероховатости достаточно сильно влияет на получение и интерпретацию данных исследования химического и фазового состава границ раздела. Анализ спектров, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [9] привел к выводу, что образуется сплошной слой фазы оксида титана TiO_2 на границах раздела $\text{TiN}_{x \text{ нижн}}/\text{HfO}_2$ ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$)/ $\text{TiN}_{x \text{ верх}}$, который затем сменяется слоем оксинитрида титана TiN_xO_y , при этом общая толщина слоя $\text{TiO}_2 + \text{TiN}_x\text{O}_y$ составляет примерно 1 нм.

Аналитический сигнал в РФЭС формируется тонким поверхностным слоем (в среднем 2–3 нм). С помощью ионного профилирования (травление образца ионами) точность концентрационных профилей элементов определяется в большей мере эффектами ионного перемешивания и вытравливания некоторых компонент. Такие эффекты могут быть уменьшены, но не устранены. Считается, что значения шероховатости в процессе ионного травления не изменяется, происходит только сглаживание острых зерен. Однако последнее приводит к потере информации о химическом составе границы раздела, которая представляет собой массив многочисленных острых зерен в слоях TiN_x и HfO_2 . Ошибки в методе количественного химического анализа в РФЭС связаны с необходимостью использования параметрических моделей в предположении о форме профиля глубины

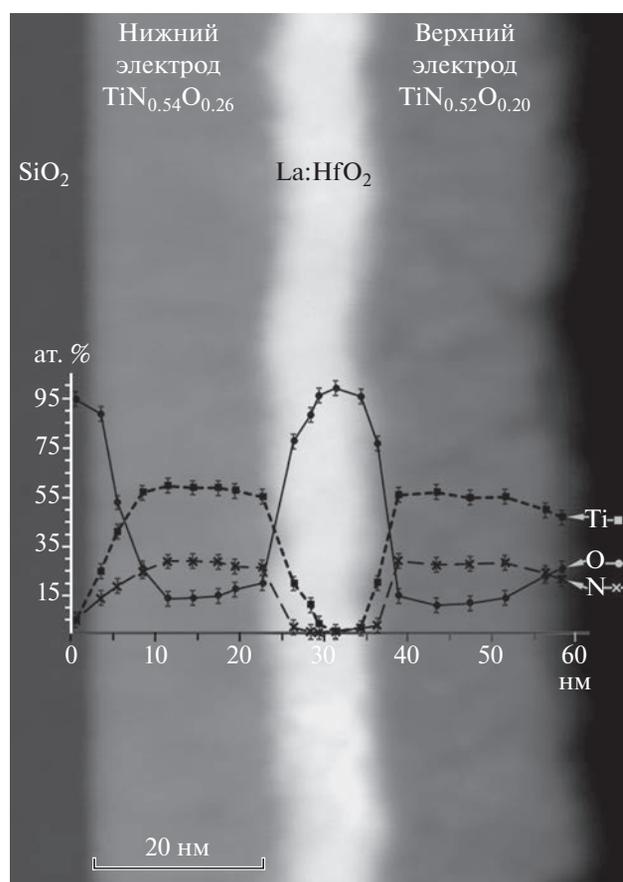


Рис. 2. Концентрационные профили элементов Ti , N , O в системе 20 нм TiN_xO_y /10 нм La:HfO_2 /20 нм TiN_xO_y /1.5 нм SiO_2/Si .

или общих алгоритмов, применяющих регуляризацию в дополнение к методам разложения по сингулярным значениям без какой-либо предварительной гипотезы о форме профиля глубины концентрации. В результате трудно обнаружить и идентифицировать вещество в образце с низкой концентрацией на фоне соединений с высокой концентрацией. Спектроскопия энергетических потерь электронов является более прямым методом в количественном анализе элементного и фазового состава. В настоящей работе анализ характеристических потерь электронов выявил присутствие фазы оксида титана на границах раздела с TiN_x и диэлектриков, однако непрерывности в слое не было обнаружено. Следует отметить, что в [10] исследование границы раздела тонких слоев HfO_2/TiN , полученных методом атомно-слоевого осаждения в аналогичных условиях синтеза, вообще не выявило присутствие фазы TiO_2 . Это можно объяснить двояко: оксид титана не образовался на границе раздела или не была найдена подходящая область. В любом слу-

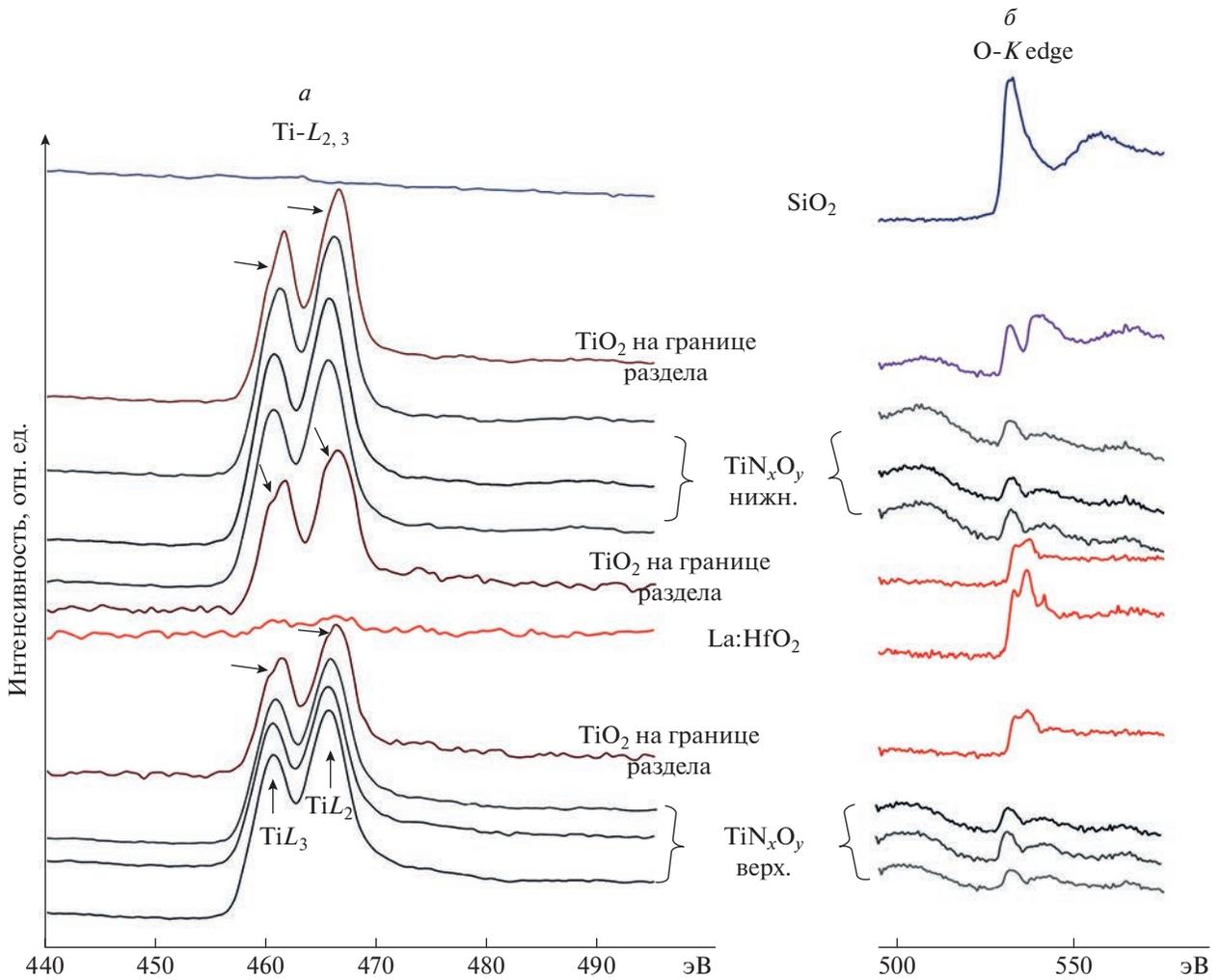


Рис. 3. Изменение тонкой структуры краев $Ti-L_{2,3}$ (а) и $O-K$ (б) на поперечном сечении многослойной системы.

чае данное наблюдение подтверждает факт отсутствия непрерывного слоя оксида титана.

Как показывает концентрационный профиль кислорода на рис. 2, для поверхности верхнего электрода характерно большое содержание кислорода (не менее 25 ат. %). В значительном числе публикаций фаза TiO_2 выявлялась именно на поверхности пленок TiN методом РФЭС, при этом образование TiO_2 объяснялось воздействием окружающей атмосферы, особенно при повышенной температуре. Однако в настоящей работе на поверхности верхнего электрода (до глубины примерно 3 нм) фаза оксида титана в оксинитриде титана не была выявлена ни в одном спектре. Одной из причин отсутствия TiO_2 на поверхности может быть стравливание очевидно очень тонкого слоя (до 0.5 нм) оксида Ti при очистке образца в низкотемпературной плазме аргона для ПЭМ исследования. Это позволяет сделать вывод о том, высокие концентрации кислорода в TiN_xO_y не являются обязательным условием образования

TiO_2 в отличие от постоянного контакта с диэлектриком-оксидом.

Ширина запрещенной зоны, удельное сопротивление и температурный коэффициент удельного сопротивления

Известно, что в зависимости от состава и концентрации вакансий нитриды и оксинитриды титана могут вести себя как металлические проводники или полупроводники [11]. Значения ширины запрещенной зоны материала электродов, удельного сопротивления и температурного коэффициента сопротивления свидетельствуют о природе материала электродов, является ли TiN_xO_y проводником или полупроводником. Следует отметить, что значение энергии плазмонных пиков для верхнего и нижнего электродов TiN_xO_y остается одинаковым и равно 24.9 эВ (рис. 4а). Это означает, что плотность валентных электронов,

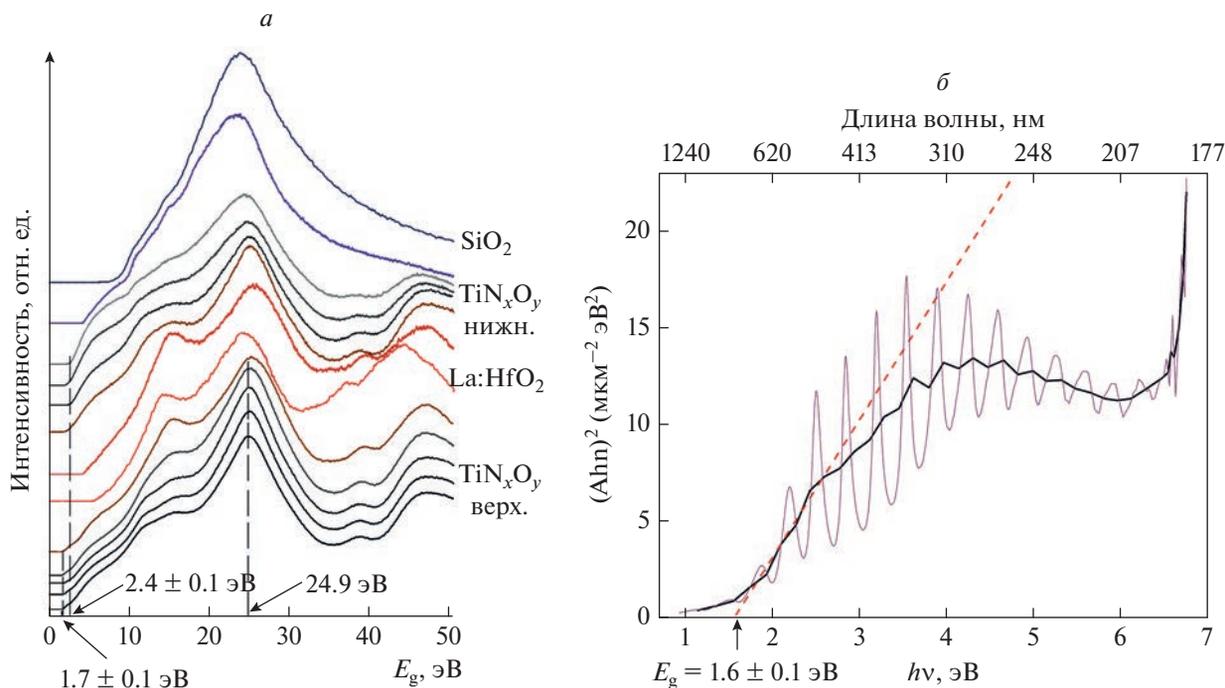


Рис. 4. Определение ширины запрещенной зоны в слоях $\text{TiN}_{0.52}\text{O}_{0.20}/\text{La:HfO}_2/\text{TiN}_{0.54}\text{O}_{0.26}/\text{SiO}_2$ с помощью спектров энергетических потерь электронов (а) и спектров ИК-УФ поглощения (б). На рис. 4а обозначены значения запрещенной зоны для верхнего (1.7 ± 0.1 эВ) и нижнего (2.4 ± 0.1 эВ) электродов и положение плазмонного пика 24.9 эВ для TiN_xO_y .

несмотря на изменяющуюся концентрацию кислорода, остается неизменной.

Ширину запрещенной зоны E_g для электродов, диэлектрических слоев La:HfO_2 и SiO_2 определяли из спектров энергетических потерь электронов в плазмонной области (малых энергий). Существует несколько практических способов измерения E_g . В данном случае использовались спектры однократного рассеяния электронов в выделенных областях: E_g определяется как энергия, соответствующая диапазону, в котором интенсивность сигнала является нулевой (рис. 4а). Наименьшая ширина запрещенной зоны 1.7 эВ наблюдается на расстоянии 1–1.5 нм от поверхности верхнего электрода $\text{TiN}_{0.52}\text{O}_{0.20}$. Она увеличивается до 2.0 эВ в центре этого электрода. В межфазных областях E_g быстро повышается до 6.0–6.1 эВ в центре слоя La:HfO_2 . За пределами межфазной об-

ласти ширина запрещенной зоны в центре нижнего электрода $\text{TiN}_{0.54}\text{O}_{0.26}$ составляет 2.2–2.5 эВ, прежде чем резко вырасти до 8.8–8.9 эВ в слое SiO_2 . Кроме того, E_g была измерена с помощью ИК-УФ спектров поглощения (рис. 4б), полученных от верхнего электрода, величина 1.6 ± 0.1 эВ которой хорошо согласуется с E_g из спектров энергетических потерь электронов. Результаты измерений суммированы в табл. 1.

При измерении четырех-зондовым методом было получено листовое сопротивление $R = 104$ Ом/квадрат, что в пересчете на удельное сопротивление $\rho = 208$ мкОм · см. Температурный коэффициент сопротивления в диапазоне 20–100°C, равный $-31.4 \cdot 10^{-6}$ 1/К.

Таким образом, измеренные физические свойства материала TiN_xO_y указывают на его полупроводниковый характер, хотя относительно

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны в слоях $\text{TiN}_{0.52}\text{O}_{0.20}/\text{La:HfO}_2/\text{TiN}_{0.54}\text{O}_{0.26}/\text{SiO}_2$

Слои	$\text{TiN}_{0.52}\text{O}_{0.20}$	La:HfO_2	$\text{TiN}_{0.54}\text{O}_{0.26}$	SiO_2
E_g , эВ (СЭПЭ)	1.7–2.2 (± 0.1)	6.0–6.1 (± 0.1)	2.2–2.5 (± 0.1)	8.8–8.9 (± 0.1)
E_g , эВ (ИК-УФ)	1.6 ± 0.1	—	—	—

низкое удельное сопротивление позволяет выполнять электрические функции электродов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование МИМ структур $\text{SiO}_2/\text{TiN}_x/\text{La:HfO}_2$ ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$)/ TiN_x показало присутствие значительного количества кислорода во всех слоях, а на границах раздела TiN_x /оксид была выявлена фаза TiO_2 . Концентрация кислорода, измеренная с помощью спектроскопии энергетических потерь электронов в центре верхнего и нижнего электродов вдоль границ раздела, составляет порядка 14.2 и 11.4 ат. %, соответственно. На основе количественного микроанализа были выведены следующие стехиометрические формулы для верхнего электрода $\text{TiN}_{0.52 \pm 0.04}\text{O}_{0.20 \pm 0.05}$ и нижнего электрода $\text{TiN}_{0.54 \pm 0.04}\text{O}_{0.26 \pm 0.04}$.

Измерения ширины запрещенной зоны в TiN_xO_y показывают, что их значения находятся в интервале 2.2–2.5 эВ для нижнего и 1.7–2.2 эВ для верхнего электрода. Значения удельного сопротивления для верхнего электрода 208 мкОм · см и температурного коэффициента сопротивления $-31.4 \cdot 10^{-6}$ 1/К (20–100°C) указывают на полупроводниковую природу электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Müller J., Polakowski P., Polakowski S., Mikolajick T. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015. V. 4. No. 5. P. N30.
2. Park M.H., Lee Y.H., Mikolajick T. et al. // MRS Commun. 2018. V. 8. P. 795.
3. Chernikova A.G., Kuzmichev D.S., Negrov D.V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. Art. No. 242905.
4. Song G., Wang Y., Tan D.Q. // IET Nanodielectr. 2022. V. 5. P.1.
5. Munde M.S., Mehonic A., Ng W.H. et al. // Sci. Reports. 2017. V. 7. Art. No. 9274.
6. Suvorova E.I., Uvarov O.V., Chizh K.V. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. Art. No. 3608.
7. Abdallah I., Dupressoire C., Laffont L. et al. // Corros. Sci. 2019. V. 153. P. 191.
8. Bertoni G., Beyers E., Verbeeck J. et al. // Ultramicroscopy. 2006. V. 106. P. 630.
9. Matveyev Y., Negrov D., Chernikova A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. No. 49. P. 43370.
10. Agustin M.P., Fonseca L.R.C., Hooker J.C., Stemmer S. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. Art. No. 121909.
11. Graciani J., Hamad S., Sanz J. Fdez // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. Art. No. 184112.

Electron microscopy and electron energy loss spectroscopy of titanium nitride thin films in $\text{TiN}_x/\text{La: HfO}_2$ ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}$)/ $\text{TiN}_x/\text{SiO}_2$

E. I. Suvorova^{a, *}, O. V. Uvarov^b, A. A. Klimenko^c, K. V. Chizh^{b, c}

^aShubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

^bProkhorov General Physics Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^cInstitute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: suvorova@crys.ras.ru

The structure and properties of TiN_x electrodes obtained by plasma-enhanced atomic layer deposition in the 20 nm $\text{TiN}_x/10$ nm La: HfO_2 ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}$)/20 nm $\text{TiN}_x/1$ μm SiO_2 system have been studied by electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. It is shown that the electrode material has a TiN_xO_y composition, the band gap width varies within 1.7–2.5 eV, the resistivity is 208 μOm cm and the value of the temperature coefficient of resistance (20–100°C) is equal to $-31.4 \cdot 10^{-6}$ 1/К.

УДК 544.23

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ОБОЛОЧЕК ПОЛЫХ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ SiO₂ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

© 2023 г. Н. С. Сухина¹*, В. М. Масалов¹, И. И. Ходос², А. А. Жохов¹, Г. А. Емельченко¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

*E-mail: suhinina@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Синтезированы полые частицы SiO₂ субмикронных размеров и исследованы изменения структуры и морфологии их оболочек в процессе термообработки. Изучены зависимости усадки кремнеземных оболочек от температуры отжига частиц. Установлено, что после отжига при 600°C оболочки полых частиц становятся беспористыми и непроницаемыми для жидких сред.

DOI: 10.31857/S0367676523702514, EDN: DEZEMF

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к полым сферическим частицам субмикронных размеров из органических и неорганических материалов, в частности, из аморфного диоксида кремния [1–3]. Полые SiO₂-частицы обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств, таких как химическая инертность, термостойкость, большая сорбционная емкость, низкие значения плотности и теплопроводности, биосовместимость. Это делает их перспективными для многих применений: разработки новых композиционных материалов с повышенной термостойкостью, пониженной плотностью и теплопроводностью [4, 5], создания контейнеров для адресной доставки лекарств в медицине [6, 7], производства новых видов пигментов [8], в качестве компонентов перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [9, 10].

Для формирования полых частиц диоксида кремния наибольшее распространение получил двухстадийный процесс, включающий синтез гибридных частиц типа “ядро–оболочка” темплатным методом с последующим удалением ядер-темплатов [11–13]. В качестве шаблонов обычно используют полимерные сферические частицы из полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и других полимеров [14, 15]. Для нанесения кремнеземных оболочек обычно применяют золь-гель метод, в котором в качестве прекурсора диоксида кремния используют тетраметокси-

лан (ТМОС) [12, 16], тетраэтоксисилан (ТЭОС) [17, 18] винилтриметоксисилан (ВТМС) [19, 20] и другие алкоксисиланы. Кремнеземные оболочки при этом получаются пористыми, что позволяет в дальнейшем удалить полимерный шаблон прокаливанием при повышенных температурах или селективным травлением в растворителях. Размер и однородность получаемых полых частиц диоксида кремния зависят от диаметра и монодисперсности полимерных шаблонов. При использовании термообработки для удаления полимерных шаблонов следует учитывать, что структура кремнеземных оболочек меняется в ходе отжига. При этом происходят химические превращения с потерей функциональных групп, а в результате термической усадки уменьшаются диаметр полых частиц, толщина оболочек и их пористость. Авторы [21] показали, что при температуре более 800°C кремнеземная оболочка полых частиц, синтезированная гидролизом ТЭОС, становится водонепроницаемой. Для сохранения пористости полых кремнеземных частиц на стадии синтеза оболочек в них внедряют различные органические порогены (бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), 3-аминопропилтриметоксисилан (АПТМС)) [2, 22, 23], коллоидные частицы металлов [24] и прочие материалы с последующим их удалением [25].

Полые частицы кремнезема с мезопористыми оболочками подходят для создания каталитических нанореакторов и систем адресной доставки

лекарств, а частицы с плотными, водонепроницаемыми оболочками — для создания теплоизоляционных композитов и пигментов. Исследования полых полимерных частиц с непроницаемой оболочкой показали перспективность использования их для замены TiO_2 в качестве белого пигмента [26–28]. Из-за заметной разницы величин в показателях преломления воздуха внутри частиц и внешней жидкой среды белизна и кроющая способность (укрывистость) составов с такими пигментами могут быть сопоставимы с составами на основе TiO_2 . Преимуществами полых частиц из полимеров при использовании их в качестве белого пигмента являются низкая плотность, устойчивость к коагуляции, стойкость к ультрафиолетовому облучению и высокая монодисперсность [26]. Полые частицы из диоксида кремния имеют дополнительное преимущество: высокую термостойкость. Кроме того, имеется возможность управлять их эффективной плотностью, регулируя в ходе синтеза диаметр и толщину оболочки, что позволяет создавать белые пигменты, наиболее полно отвечающие свойствам окрашиваемых композиций с учетом их плотности и вязкости.

Ввиду широкого спектра применений полых частиц из диоксида кремния и предполагаемых новых перспективных направлений их использования исследования в области получения частиц с требуемыми геометрическими характеристиками и внутренней структурой остаются актуальными. При этом вопросы трансформации структуры оболочек частиц в процессе их термообработки требуют более детального изучения.

Целью данной работы было исследование эволюции структуры оболочек полых сферических частиц диоксида кремния субмикронных размеров в процессе их термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез частиц “ядро–оболочка” ПММА- SiO_2 и полых частиц SiO_2 проводили по методике, описанной в работе [29]. Сначала темплатным методом получали частицы “ядро–оболочка” ПММА- SiO_2 . Для этого на поверхности синтезированных эмульсионным методом монодисперсных сферических частиц полиметилметакрилата (ПММА) формировали кремнийорганические оболочки в ходе гидролиза винилтриметоксисилана (ВТМС) с использованием двух различных катализаторов: гидроксида аммония (частицы типа I) и аминокислоты *L*-аргинина (частицы типа II). После сушки на воздухе при 60°C гибридные частицы обжигали при различных температурах в интервале 100–900°C в течение 24 ч. Для исходных и отожженных образцов контролировали изменение морфологии, размеров и тол-

щин оболочек частиц методом электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Supra 50 VP и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения JEM-2100. Диаметры и толщины оболочек частиц измеряли методом линейных отрезков по СЭМ- и ПЭМ-изображениям, используя маркер на снимке в качестве масштабной линейки. Измерение значения белизны (светлоты) образцов в цветовой системе CIE $L^*a^*b^*$ производили с помощью колориметра 3nhNR-20XE.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлено СЭМ-изображение частиц ПММА, служивших шаблоном для получения гибридных частиц ПММА- SiO_2 . Частицы имеют правильную сферическую форму и высокую однородность по размерам. Для определения их среднего размера было сделано ~100 измерений диаметров частиц по изображениям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа при режимах съемки, обеспечивающих минимальную усадку частиц ПММА под действием пучка электронов [29, 30]. Рассчитанный с помощью нормального распределения (Гаусса) средний диаметр полимерных частиц составил 437.7 ± 21.7 нм со стандартным отклонением менее 5%. На их основе были синтезированы гибридные частицы ПММА- SiO_2 двух типов. Кремнийорганические оболочки частиц типа I получали в ходе гидролиза ВТМС с использованием в качестве катализатора гидроксида аммония (рис. 1б), а частиц типа II — *L*-аргинина (рис. 1в). Средний диаметр гибридных частиц также определяли статистической обработкой СЭМ-изображений. Частицы “ядро–оболочка” обоих типов имели средний размер 505.3 ± 18.5 нм. Для оценки толщин оболочек использовали ПЭМ-изображения гибридных частиц. Толщины оболочек, рассчитанные на основе ~50 измерений для каждого типа частиц, составили 33.7 ± 2.0 нм и 33.2 ± 4.9 нм для частиц типа I и II соответственно. Расчет количества добавляемого в реакционную смесь ВТМС, исходя из массовой концентрации и диаметра частиц ПММА, позволял получать требуемую толщину оболочки с точностью ~2 нм. На рис. 1г показано ПЭМ-изображение полых частиц диоксида кремния типа I. После удаления полимерных шаблонов частицы сохраняли практически идеальную сферическую форму несмотря на то, что частицы в процессе термообработки претерпевали усадку до ~25% по диаметру [29]. Полые частицы типа II уменьшали свой диаметр на ~30%. Причем, как было оценено по изображениям, полученным с помощью сканирующего и просвечивающего микроскопов, приблизительно четверть от общего количества ча-

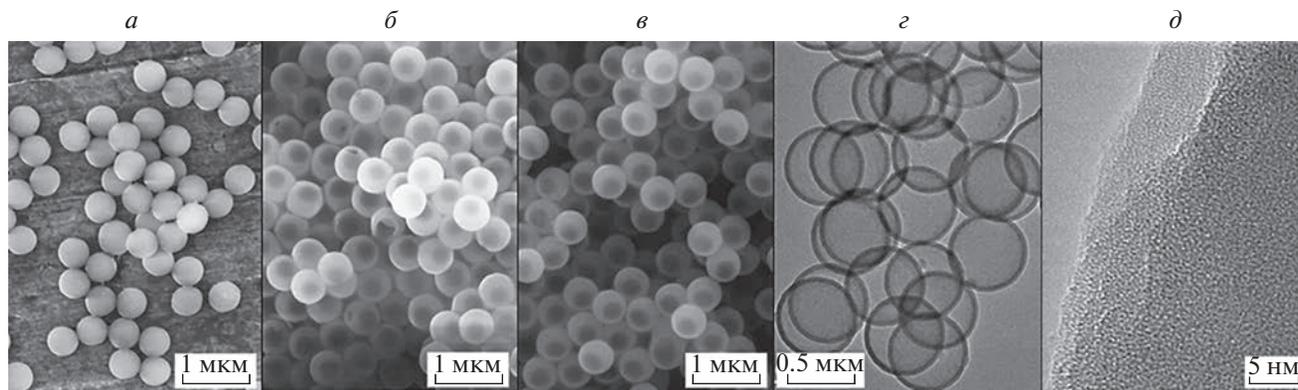


Рис. 1. СЭМ-изображения сферических частиц ПММА (а), полученных на их основе частиц “ядро–оболочка” с использованием катализаторов гидролиза ВТМС NH₄ОН (б) и L-аргинина (в), ПЭМ-изображения полых частиц SiO₂ типа I (з) и поверхности полых частиц типа II (д).

стиц (~25%) оказывались деформированными (имели прогибы в оболочке). На рис. 1д представлено изображение оболочки полых частиц типа II, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. Кремнеземная оболочка демонстрирует однородность структуры и наноразмерную шероховатость поверхности. Однородность микроstructures оболочек подтверждает характер зависимости измеренных методами ИК-спектроскопии частот колебаний моды TO₃ (валентные асимметричные колебания связей Si–O–Si) в кремнеземных оболочках [30]. Оба образца демонстрируют плавное повышение частоты колебаний этой моды с ростом температуры отжига, обусловленное уплотнением структуры кремнеземной оболочки.

Изменение толщины оболочек гибридных частиц ПММА-SiO₂ типа I и типа II в процессе термообработки исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Частицы выдерживали в течение 24 ч при температурах 200, 300, 400, 600, 800 и 900°C (тип I) и 150, 300, 400, 600°C (тип II). По полученным с помощью ПЭМ изображениям для каждого образца гибридных, а затем полых частиц было сделано по ~50 измерений толщин оболочек, рассчитано среднее значение и среднеквадратичное отклонение от среднего значения. Изменения средних значений толщин кремнеземных оболочек от температуры отжига математически хорошо описываются убывающей логистической функцией. Графики зависимостей толщины оболочки от температуры термообработки имеют одинаковый вид для частиц обоих типов (рис. 2). После выдержки гибридных частиц в течение суток при 200°C толщину оболочек уменьшаются на ~10%. По данным ИК-спектроскопии [30] в кремний-органических оболочках обоих типов частиц при 150–200°C происходит потеря винильных групп, что приводит к образованию в оболочках допол-

нительной пористости. При температуре 300°C в течение 24 ч толщину оболочек уменьшаются еще на ~10%. Отжиг при более высоких температурах не приводит к заметному изменению толщины кремнеземных оболочек, но при температурах выше 600°C оболочки становятся непроницаемыми для жидких сред.

Для подтверждения непроницаемости оболочек полых частиц диоксида кремния мы измерили показатели белизны суспензий таких частиц (1 мас. %), отожженных при 600°C 4 ч, в растворе глицерин-вода в широком диапазоне концентраций глицерина (рис. 3). Высота слоя суспензии при измерении составляла 5 мм для всех образцов. Показатель преломления среды при этом

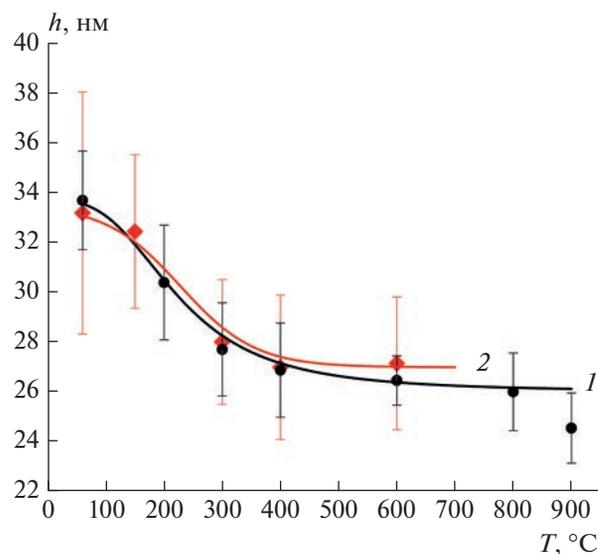


Рис. 2. Изменение толщин кремнеземных оболочек гибридных микрочастиц ПММА-SiO₂ типа I (1) и типа II (2) от температуры отжига. Длительность отжига при каждой температуре составляла 24 ч.

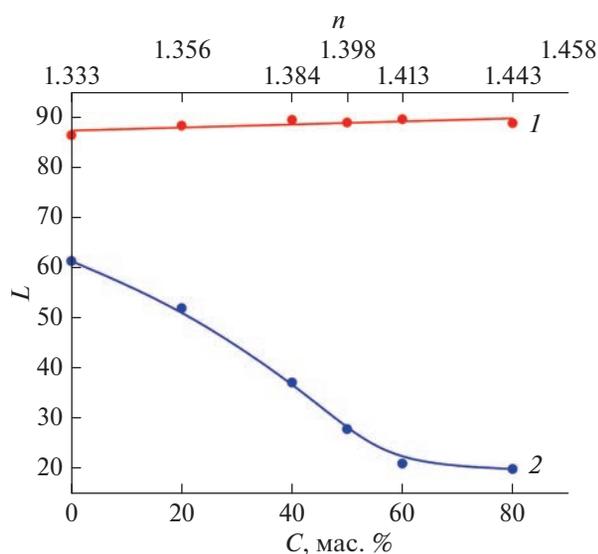


Рис. 3. Зависимости величины белизны суспензий L полых (1) и сплошных пористых (2) частиц диоксида кремния от концентрации глицерина. Концентрация частиц составляла 1 мас. %, высота слоя суспензий 5 мм.

изменяется в диапазоне 1.33–1.44. Эффективный показатель преломления полых частиц диоксида кремния рассчитывается по формуле:

$$n_{\text{эф}}^2 = fn_1^2 + (1 - f)n_2^2, \quad (1)$$

где n_1, n_2 – показатели преломления кремнезема и воздуха соответственно, f – объемная доля кремнеземной оболочки. Он зависит от соотношения объемных долей кремнеземной оболочки и воздуха, заключенного внутри частицы. Поэтому, изменяя диаметр частиц и толщину оболочки, можно управлять эффективным показателем преломления полых частиц. При диаметре полых частиц ~350 нм и толщине оболочки ~25 нм их эффективный показатель преломления равен 1.19, и разница между величинами эффективного показателя преломления полых частиц и показателя преломления среды увеличивается с ростом концентрации глицерина в диапазоне 0.14–0.27. Как видно из графика величина белизны суспензии полых частиц остается практически постоянной (с тенденцией к небольшому увеличению). Это означает, что оболочки не пропускают молекулы среды внутрь, и эффективный показатель преломления частиц не меняется. В случае оболочек, проницаемых для жидкости, величина белизны суспензии полых частиц будет уменьшаться вследствие уменьшения разницы между показателями преломления частиц и среды.

Для сравнения в качестве пористых кремнеземных частиц нами были использованы частицы SiO_2 диаметром 260 нм, синтезированные моди-

фицированным методом Штобера [31, 32]. Поровое пространство таких частиц, не подвергнутых термообработке, составляет 15–20 об. % и доступно для воды, оставаясь недоступным для более крупномолекулярных жидкостей [33]. На рис. 3 приведена зависимость величины белизны этих частиц с такой же концентрацией кремнезема, как и в случае полых частиц (1 мас. %) от концентрации глицерина в воде. Показатель преломления частиц SiO_2 , наполненных водой из водного раствора глицерина, составлял ~1.43 [34]. По мере роста показателя преломления жидкой среды разница между ним и величиной эффективного показателя преломления частиц уменьшается, и величина белизны (L) суспензии падает.

Различие хода зависимостей (1) и (2), представленных на рис. 3, доказывает непроницаемость для водных растворов полых частиц диоксида кремния, отожженных при 600°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы изменения структуры и морфологии кремнеземных оболочек гибридных частиц ПММА- SiO_2 в процессе термообработки. Толщины оболочек, синтезированных с использованием двух типов катализаторов гидролиза, при отжиге 300°C в течение 24 ч уменьшаются на ~20%. При более высоких температурах отжига кремнеземные оболочки практически не изменяют свою толщину. Установлено, что поверхность полых частиц имеет шероховатость нанометрового масштаба и однородна по своей структуре, что подтверждается методами электронной микроскопии высокого разрешения и ИК-спектроскопии. Измерены показатели белизны суспензий полых частиц диоксида кремния в растворах глицерин-вода. Во всем диапазоне концентраций раствора суспензии отожженных при 600°C полых частиц кремнезема (1 мас. %, $h = 5$ мм) показывают практически постоянную высокую степень белизны (>86), что доказывает непроницаемость для жидких сред их оболочек.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания ИФТТ РАН и ИПТМ РАН с использованием оборудования ЦКП ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu J., Chen M., Fang X. et al. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5472.
2. Bao Y., Shi C., Wang T. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 227. P. 121.
3. Sharma J., Polizo G. // Nanomaterials. 2020. V. 10. No. 8. P. 1599.
4. Spence D., Cullen D.A., Polizo G. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1627.
5. Sharma J., Polizo G., Jafra C.J. et al. // RSC Advances. 2022. V. 12. P. 15373.

6. *Nguyen-Thi N.-T., Pham Tran L.P., Le N.T.T. et al.* // *Process.* 2019. V. 7. No. 11. P. 805.
7. *Nguyen N.H., Tran D.L., Truong-Thi N.-H. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. No. 45. Art. No. e53126.
8. *Fuji M., Iida T., Takai C. et al.* // *J. Soc. Powder Technol. Japan.* 2019. V. 56. P. 505.
9. *Liu X., Chen Y., Liu H. et al.* // *J. Mater. Sci. Tech.* 2017. V. 33. No. 3. P. 239.
10. *Cao X., Chuan X., Li Sh. et al.* // *Part. Part. Syst. Charact.* 2016. V. 33. P. 110.
11. *Cao S., Zhao Z., Jin X. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 19124.
12. *Yamada Y., Mizutani M., Nakamura T. et al.* // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 1695.
13. *Castillo S.I.R., Ouhajji S., Fokker S. et al.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V. 195. P. 75.
14. *Liu H., Li H., Ding Z. et al.* // *J. Cluster Sci.* 2012. V. 23. P. 273.
15. *Huang Z.F., Qu X.Y., Chen Zh.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. No. 19. Art. No. 41919.
16. *Ernawati L., Ogi T., Balgis R. et al.* // *Langmuir.* 2016. V. 32. P. 338.
17. *Meng Q., Xiang S., Zhang K. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 384. No. 1. P. 22.
18. *Sun G., Chen Zh., Wang Sh. et al.* // *Colloid Polym. Sci.* 2011. V. 289. P. 1397.
19. *Chu L., Zhang X., Niu W. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 7411.
20. *Yu Sh.-Zh., Niu W.-B., Wu S.-L. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 12814.
21. *Arai Y., Matsubara T., Kim H. et al.* // *AGC Research Report.* 2021. V. 71. P. 7.
22. *Wang J., Xiao W., Wang J. et al.* // *Materials Lett.* 2015. V. 142. P. 269.
23. *Winkelmann F., Albert R., Felderhoff M.* // *Energy Technol.* 2021. V. 9. Art. No. 2001048.
24. *Landon P.B., Mo A.H., Zhang. C. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. P. 9937.
25. *Liu N., Zhao S., Yang Z. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. No. 50. P. 47008.
26. *Nuasaen S., Tangboriboonrat P.* // *Prog. Org. Coat.* 2015. V. 79. P. 83.
27. *Rennel C., Rigdahl M.* // *Colloid Polym. Sci.* 1994. V. 272. P. 1111.
28. *McDonald C.J., Devon M.J.* // *Adv. Colloid Interface.* 2002. V. 99. P. 181.
29. *Масалов В.М., Сухинина Н.С., Ходос И.И. и др.* // *Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл.* 2021. № 11. С. 68; *Masalov V.M., Sukhinina N.S., Khodos I.I. et al.* // *J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2021. V. 15. No. 6. P. 1174.
30. *Sukhinina N.S., Masalov V.M., Fursova T.N. et al.* // *Crystals.* 2022. V. 12. No. 7. Art. No. 883.
31. *Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А.* // *ФТТ.* 2011. Т. 53. № 6. С. 1072; *Masalov V.M., Sukhinina N.S., Emel'chenko G.A.* // *Phys. Solid State.* 2011. V. 53. No. 6. P. 1135.
32. *Masalov V.M., Sukhinina N.S., Kudrenko E.A. et al.* // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. No. 27. Art. No. 275718.
33. *Самаров Э.Н., Мокрушин А.Д., Масалов В.М. и др.* // *ФТТ.* 2006. Т. 48. № 7. С. 1212; *Samarov É.N., Mokru-shin A.D., Masalov V.M. et al.* // *Phys. Solid State.* 2006. V. 48. No. 7. P. 1280.
34. *García-Santamaría F., Míguez H., Ibisate M. et al.* // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 1942.

Evolution of the structure of shells of hollow submicron SiO₂ particles during heat treatment

N. S. Sukhinina^{a,*}, V. M. Masalov^a, I. I. Khodos^b, A. A. Zhokhov^a, G. A. Emel'chenko^a

^a*Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: suhinina@issp.ac.ru

Hollow SiO₂ particles of submicron size were synthesized and changes in the structures and morphology of their shells during heat treatment were investigated. The dependences of the shrinkage of silica shells on the annealing temperature of the particles were studied. It has been found that after annealing at 600°C, shells of hollow particles become non-porous and impermeable to liquid media.

УДК 539.23

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА НА МОРФОЛОГИЮ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

© 2023 г. В. В. Томаев^{1, 4, *}, В. А. Полищук², Н. Б. Леонов³, Т. А. Варгания³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Государственный университет морского и речного флота имени адмирала С.О. Макарова”, Санкт-Петербург, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский горный университет”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изучено влияние времени отжига на структурные и оптические свойства пленок ZnO, которые сформированы из пленок Zn, полученных методом магнетронного напыления с последующим окислением в атмосфере воздуха. Термическое окисление происходило в атмосфере воздуха в течение 7 и 24 ч соответственно, в программируемой муфельной печи при $T = 750^\circ\text{C}$. Обнаружено изменение структуры поверхности пленок в зависимости от времени отжига пленки Zn и материала подложки, которое проявляется в оптических свойствах пленок.

DOI: 10.31857/S0367676523702526, EDN: KIRFEB

ВВЕДЕНИЕ

По сравнению с другими металлоксидными полупроводниками, являющимися перспективными материалами для многих электронных устройств, особенность свойств ZnO связана с большой прямой запрещенной зоной (3.3 эВ) и высокой энергией связи экситона (60 мэВ), которая может обеспечить эффективное экситонное излучение даже при температурах выше комнатной [1–5].

Продолжающийся интерес к оксиду цинка обусловлен прежде всего наличием необычных оптических и электрофизических свойств [6] и подтверждается в работах как фундаментального [7, 8], так и прикладного характера [9, 10].

К настоящему времени известно большое число способов получения пленок ZnO, из которых нужно отметить: магнетронное распыление атомов Zn в атмосфере кислорода [11], электрохимическое окисление поверхности пленок и пластин цинка [12, 13], золь-гель метод [14, 15], термовакуумное напыление [16, 17], импульсное лазерное осаждение [18, 19], мокрая химия [20, 21], метод

осаждения из газообразной фазы MOCVD [22]. Каждый из указанных методов обладает своими достоинствами и недостатками.

Способы формирования пленок ZnO постоянно совершенствуются, но по основным процессам, происходящим во время роста пленки, необходимо обратить внимание на преимущества, которые представляет метод магнетронного распыления по причине большого числа изменяемых технологических параметров, оказывающих влияние друг на друга. Реактивное магнетронное распыление дает возможность выращивать тонкие пленки в широком диапазоне электрических, структурных, фазовых и оптоэлектронных свойств [23].

Изменение технологических параметров для выращивания наноструктурированных высококачественных тонких пленок является непростой задачей, так как корректировка одного параметра ведет к изменению значений других [24].

Важную роль при изготовлении качественного материала на основе ZnO играет наличие собственных или примесных дефектов [2]. Они включают вакансии (отсутствующие атомы в пра-

вильных положениях решетки), междоузлия (лишние атомы, занимающие междоузлия в решетке) и атомы замещения (атом Zn, занимающий узел решетки O или наоборот). Примесные дефекты могут сильно влиять на электрические и оптические свойства полупроводника, легирование, время жизни неосновных носителей заряда, эффективность люминесценции и др.

Например, ZnO является перспективным материалом при изготовлении на его основе светолучающих диодов (СИД) из-за излучения в видимой области спектра за счет собственных, либо примесных дефектов, а также имеет значительные преимущества для применений в области ультрафиолетовой (УФ) генерации [25, 26]. Однако сложность легирования ZnO при создании *p*-типа проводимости препятствует изготовлению на его основе гомоструктурного излучающего диода ZnO. Тем не менее, выращивание пленок ZnO *n*-типа на поверхности других материалов *p*-типа может являться альтернативным способом реализации излучающих диодов с *p-n*-гетеропереходом на основе ZnO [27–29].

Еще одно замечательное применение материалов на основе ZnO – композитные фотолюминесцентные углеродные наноматериалы [30], которые могут представлять собой новый класс материалов с уникальными оптическими свойствами. Каждый из композитов в отдельности, ZnO и углеродные наноматериалы, имеют то преимущество, что они нетоксичны и безвредны для окружающей среды. Рентабельные методы их производства наряду с простыми маршрутами синтеза также могут представлять значительный интерес. Кроме того, ZnO излучает фотолюминесценцию в УФ-диапазоне и видимой области спектра в зависимости от метода синтеза, формы и размера дефектов. В сочетании с углеродным наноматериалом модификация в композите поверхностных дефектов ZnO позволяет настраивать фотолюминесцентные свойства для получения, например, белого света. Более того, эффективная передача энергии от ZnO к углеродным наноструктурам делает их подходящим материалом не только в приложениях для сбора энергии, но и для применения в биосенсорах, фотодетекторах и низкотемпературных тепловизорах изображения.

Таким образом, многие важные оптические и люминесцентные характеристики в пленках ZnO в значительной степени зависят от выбора соответствующей примеси, характера точечных и протяженных дефектов, параметров синтеза и последующей обработки образца [31, 32].

Отклонение от стехиометрии δ в оксиде цинка $Zn_{1+\delta}O$ может быть вызвано образованием собственных точечных дефектов [33–35]. Избыток Zn по сравнению со стехиометрическим соотношением $[Zn] : [O] = 1$ может быть обусловлен об-

разованием как междоузельных атомов цинка, так и вакансиями кислорода [36, 37]. Оба типа дефектов являются донорными и, по мнению большинства исследователей, отвечают за проводимость *n*-типа материала.

Для изучения точечных дефектов в ZnO были выполнены как теоретические расчеты, так и экспериментальные исследования, однако имеющиеся в литературе данные не позволяют однозначно сделать вывод о природе дефектов.

Еще Крегером [38] были всесторонне рассмотрены дефекты структуры, электропроводность и диффузия в ZnO. На основании исследований Хауффе [39] он сделал вывод о том, что наблюдающийся характер диффузии обусловлен диффузией внедренных атомов цинка. Однако в дальнейшем стало понятным, что дефекты структуры и, таким образом, механизм диффузии, гораздо сложнее, чем это предполагалось вначале. Было установлено, что и электропроводность и, диффузионные характеристики заметно зависят от предварительной термической обработки образцов ZnO. Как выяснили Моор и Уильямс [40], цинк диффундирует приблизительно одинаково как в парах цинка, так и в атмосфере кислорода при давлении 1 атм, а это предполагает, что существенную роль в процессах диффузии может играть внутренняя атомная неупорядоченность.

Таким образом, в вопросах влияния собственных или внутренних дефектов на свойства пленок ZnO остается еще достаточно много того, что требует прояснения [41]. Поэтому, целью настоящей работы являлось исследование влияния продолжительного отжига на морфологию и оптические свойства пленок ZnO, полученных магнетронным напылением на подложках из кварца и сапфира.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки ZnO были получены термическим окислением пленок Zn, состоящим из двух этапов. Для напыления образцов использовалась магнетронная установка Q150TS/E/ES.

На первом этапе на кварцевых и сапфировых подложках диаметром 20 мм методом магнетронного напыления наносились тонкие пленки Zn толщиной порядка 30 нм в атмосфере $Ar - p_{Ar} \approx 10^{-2}$ торр.

Мишень из Zn(99.99%) диаметром 57 мм и толщиной 2 мм располагалась на расстоянии 30 мм от вращающейся платформы с подложками. Скорость напыления составляла 10 нм/мин. Подложки были покрыты равномерным слоем Zn, что хорошо наблюдалось в отраженном свете.

На втором этапе подложки загружались в программируемую муфельную печь SNOL 12/1200 LSC 01и подвергались отжигу в атмосфере воздуха при температуре 750°C с целью получения пле-

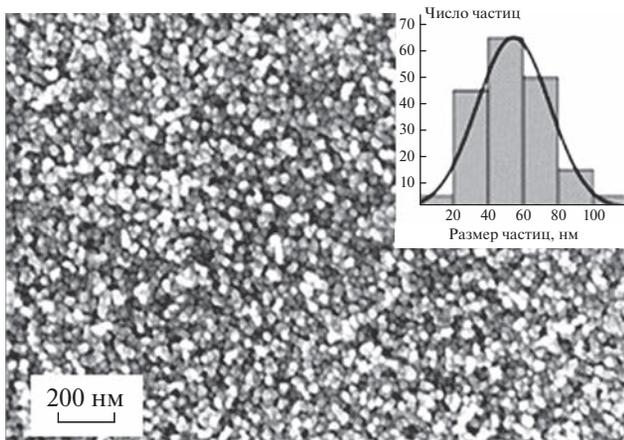


Рис. 1. Топография поверхности исходной пленки Zn толщиной 30 нм на кварце.

нок ZnO по методике, подробно описанной авторами в работе [42]. Время отжига составляло 7 и 24 ч.

Нами ранее установлено [42], что пленка металлического Zn начинала превращаться в пленку ZnO при 300°C, и полностью переходила в ZnO при температуре выше 400°C. В процессе окисления практически непрозрачная в видимой области пленка Zn преобразовывалась в прозрачную пленку ZnO, что подтверждалось рентгенофазовым анализом. Других фаз, кроме Zn и ZnO в пленках не наблюдалось.

Для исследования структуры и морфологии образцов использовался растровый сканирующий электронный микроскоп фирмы Zeiss "MERLIN". Подложки размещались на алюминиевых столиках, с помощью проводящего скотча для снятия

заряда с образцов. Параметры электронного пучка подбирались по максимальному разрешению наблюдаемых наночастиц на подложке, ускоряющее напряжение варьировалось от 5 до 10 кВ.

На рис. 1 представлена топография фрагмента исходной пленки Zn на подложке из кварца, которая имеет хорошо выраженный островковый характер частиц с равномерным распределением по поверхности. Показано распределение частиц по размерам на поверхности пленки Zn (методом случайной выборки), средний размер частиц составляет порядка 48 нм, а распределение частиц по размерам близко к гауссову.

Можно предположить, что неоднородности поверхности подложек влияют на первоначальный этап формирования частиц Zn в форме зародышей. Состав подложки, степень шероховатости, коэффициент термического расширения и другие свойства могут влиять на качество пленки Zn, на распределение частиц по размерам, средний размер частиц, форму и другие его характеристики. Последующее поступление материала к поверхности подложки должно приводить к устойчивому разрастанию частиц пленки.

На рис. 2 представлена топография поверхности пленки ZnO на кварцевой подложке после отжига в атмосфере сухого воздуха при $T = 750^\circ\text{C}$ в программируемой муфельной печи в течение 7 ч. Наблюдается изменение размеров частиц и появление свободных областей, не заполненных частицами. Нижняя область, прилегающая к подложке, образована более мелкими частицами, упакованными плотно со средним размером 51 нм. Распределение частиц по размерам смещается в большую сторону из-за рекристаллизации частиц ZnO и на поверхности можно наблюдать бо-

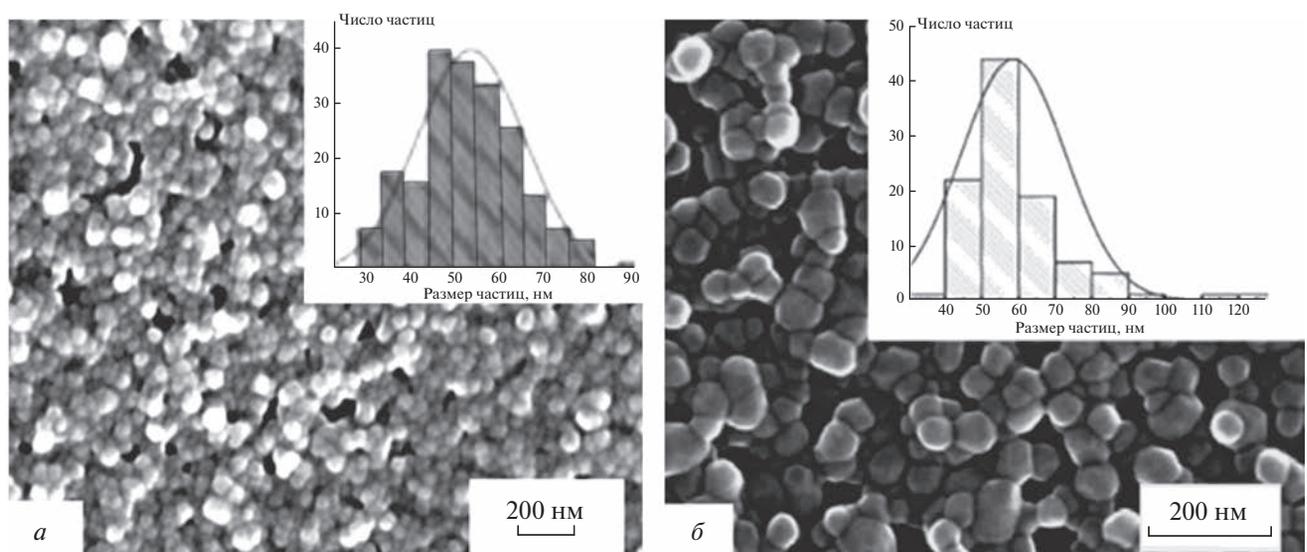


Рис. 2. Пленка ZnO на кварце (отжиг 7 ч) (а), пленка ZnO на сапфире (отжиг 7 ч) (б).

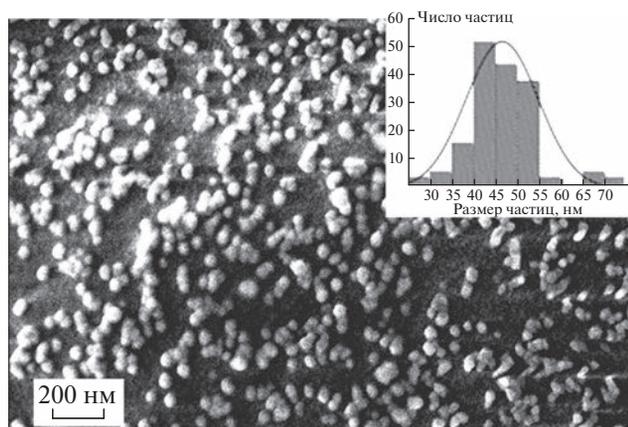


Рис. 3. Пленка ZnO на кварце (отжиг 24 ч).

лее крупные частицы со средним размером 80 нм. Общая площадь, занимаемая частицами, составляет ~95%.

На рис. 3 представлена морфология пленки ZnO, нанесенной на подложку из сапфира. Как видно распределение размеров микрочастиц имеет тенденцию к увеличению размеров. Средний размер составляет 60 нм.

Увеличение времени отжига исходной пленки Zn до 24 ч при температуре 750°C привело к радикальному изменению морфологии пленки ZnO. Этот результат представлен на рис. 3. Пленка представляет собой отдельно лежащие островки, имеющие форму близкую к шарикам, со средним размером 48 нм. Гистограмма распределения размеров частиц на поверхности пленки ZnO (методом случайной выборки) показана в правом углу рис. 3. Средний размер частиц несколько уменьшился до 46.6 нм. Площадь, занимаемая частицами, уменьшилась и составила ~53%.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Многочисленные исследования показывают, что имеется ряд факторов [31, 32], влияющих на люминесценцию в ZnO: метод выращивания или синтеза, содержание остаточных примесей, состояние поверхности, условия отжига.

Влияние на интенсивность люминесценции термообработки в воздушной среде должно быть главным образом вызвано созданием собственных дефектов: вакансий цинка и кислорода соответственно. Несмотря на то, что в оксиде цинка существует большое количество других собственных дефектов, только вакансии цинка и кислорода оказывают заметное влияние на люминесценцию из-за того, что другие виды дефектов имеют достаточно высокую энергию образования по сравнению с ними [8]. Исключением является межузельный цинк – дефект, который имеет низ-

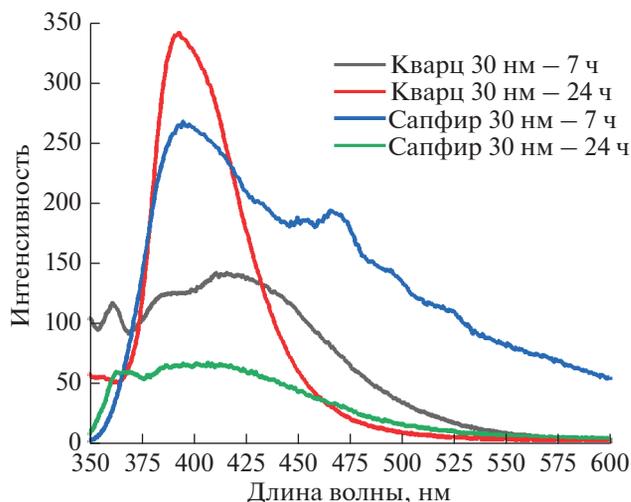


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции для образцов ZnO.

кую энергию образования [8] и ведет себя как мелкий донор, поэтому он может принимать участие в процессе переноса энергии.

Спектры фотолюминесценции измерялись при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра RF-5301PC. Измерение спектров люминесценции проводилось в геометрии “на отражение”: угол между направлением возбуждающего излучения и ФЭУ составлял 90 град. Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

На рис. 4 показаны спектры фотолюминесценции для образцов ZnO на подложках из кварца и сапфира для времен отжига 7 и 24 ч соответственно. Для пленок ZnO, нанесенных на подложки из кварца и сапфира с временем отжига 7 ч, наблюдается сложная структура спектра. По всей видимости это связано с тем, что структура пленки еще не до конца сформирована и в ней еще содержится значительное количество дефектов. Так для пленки ZnO на подложке из сапфира при 7 ч отжига на спектре люминесценции можно наблюдать четыре широкие полосы с максимумами 360, 380, 420 и 425 нм. Из них первые две более слабые, но широкие полосы (360 и 380 нм) можно отнести к ультрафиолетовому краю поглощения пленки ZnO (их слабая интенсивность и ширина, как раз могут свидетельствовать о том, что структура ZnO еще до конца не сформирована), а две другие (420 и 425 нм) к синей области спектра с соответствующими центрами.

Для спектра люминесценции пленки ZnO на подложке из кварца при том же времени отжига количество широких полос еще больше – шесть, с максимумами 400, 440, 460, 475, 500 и 525 нм. Из них первые четыре можно отнести к синей обла-

сти спектра с соответствующими центрами, а последние два — к зеленой области спектра.

Характер спектров люминесценции пленки ZnO при времени отжига 24 ч на подложках из кварца и сапфира кардинально меняется. Спектр фотолюминесценции пленки ZnO нанесенной на подложку из кварца и отжигом 24 ч при возбуждении светом 250 нм представляет собой полосу краевой люминесценции экситонной линии с максимумом ~390 нм (3.18 эВ) и полушириной ~0.19 эВ. Сужение линии краевой люминесценции может быть связано с улучшением качества образца, уменьшением количества внутренних дефектов. Кроме того, интенсивность люминесценции пленки ZnO при более длительном отжиге (24 ч) на подложке кварца по сравнению с более коротким (7 ч) увеличивается более чем в два раза. Связано это может быть с тем, что увеличение времени отжига уменьшает число кислородных вакансий и атомов цинка в междоузлиях решетки.

Спектр фотолюминесценции пленки ZnO, нанесенной на подложку из сапфира и отжигом 24 ч при возбуждении светом 250 нм, состоит из трех широких полос с максимумами 360, 370 и 400 нм. Из них первые две более слабые, но широкие полосы (360 и 370 нм) могут относиться к ультрафиолетовому краю поглощения пленки ZnO, а другой (400 нм) к синей области спектра с соответствующим центром. Из наблюдений можно предположить, что подложка сапфира имеет лучшую адгезию к пленке ZnO чем кварц. Поэтому пленка ZnO на подложке из сапфира более напряжена, а значит дефектна, что может сказываться на люминесценции.

Интенсивность люминесценции пленки ZnO на сапфире при длительном отжиге по сравнению с коротким уменьшилась более чем в пять раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для пленок ZnO на подложках из кварца и сапфира при времени отжига 7 ч и температуре 750°C спектры люминесценции имеют сложный характер, проявляющийся в том, что спектр состоит из большого количества широких полос, имеющих максимумы в ультрафиолетовой, синей и зеленой областях. Очевидно, это связано с тем, что структура пленки еще не до конца сформирована и в ней еще содержится значительное количество дефектов.

Для пленки ZnO, нанесенной на подложку из кварца при времени отжига 24 ч и температуре 750°C, при возбуждении светом 250 нм, спектр фотолюминесценции представляет собой полосу краевой люминесценции экситонной линии с максимумом ~390 нм (3.18 эВ) и полушириной ~0.19 эВ. Это может быть связано с улучшением

качества образца и уменьшением количества внутренних дефектов. При этом интенсивность люминесценции пленки ZnO при более длительном отжиге (24 ч) на подложке кварца по сравнению с более коротким (7 ч) увеличивается более чем в два раза.

Спектр фотолюминесценции пленки ZnO, нанесенной на подложку из сапфира и отжигом 24 ч, при возбуждении светом 250 нм состоит из трех широких полос с максимумами 360, 370 и 400 нм. Из них первые две более слабые, но широкие полосы (360 и 370 нм) могут относиться к ультрафиолетовому краю поглощения пленки ZnO, а другой (400 нм) к синей области спектра с соответствующим центром. Вероятно, подложка сапфира имеет лучшую адгезию к пленке ZnO, чем кварц. Поэтому пленка ZnO на подложке из сапфира более напряжена, а значит дефектна, что и сказывается на люминесценции. Интенсивность люминесценции пленки ZnO уменьшилась на подложке из сапфира при длительном отжиге более чем в пять раз, а лучшая адгезия к поверхности не позволила избавиться от большого количества дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
2. Morkoç H., Özgür Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 490 p.
3. Singh A., Vishwakarma H.L. // IOSR-JAP. 2014. V. 6. No. 2. Ver. II. P. 28.
4. Özgür Ü., Hofstetter D., Morkoç H. // Proc. IEEE. 2010. V. 98. No. 7. P. 1255.
5. Rashmi R.K., Deepak .P, Saurabh K.P. // Res. Develop. Mater. Sci. V. 3. No. 3. P. 265.
6. Ellmer K., Klein A., Rech B. Transparent conductive zinc oxide. Springer series in materials science 104. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 32 p.
7. Parihar V., Raja M., Paulose R. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 119.
8. Janotti A., Van de Walle C.G. // Rep. Prog. Phys. 2009. V. 72. P. 126501.
9. Kulkarni S.S., Shirsat M.D. // IJARPS. 2015. V. 2. No. 1. P. 14.
10. Nenavathu B.P., Sharma A., Dutta R.K. // J. Water Environ. Nanotechnol. 2018. V. 3(4). P. 289.
11. Pranav Y.D., Kartik H.P., Kamlesh V.C. et al. // Proc. Technology. 2016. V. 23. P. 328.
12. Damiani L.R., Mansano R.D. // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 370. Art. No. 012019.
13. Kuz'mina A.S., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min M.P. // Mater. Sci. Forum Subm. 2019. V. 989. No. 10. P. 210.
14. Balela M.D.L., Pelicano C.M.O., Ty J.D., Yanagi H. // Opt. Quant. Electron. 2017. V. 49. No. 3. 11 p.
15. Hasnidawani J.N., Azlina H.N., Norita H. et al. // Proc. Chemistry. 2016. V. 19. P. 211.

16. *Abdullach K.A., Awad S., Zaraket J., Salame C.* // Energy Proc. 2017. V. 119. P. 565.
17. *Fouad O.A., Ismail A.A., Zaki Z.I., Mohamed R.M.* // Appl. Catalysis B. 2006. V. 62. P. 144.
18. *Hassan N.K., Hashim M.R.* // Sains Malaysiana. 2013. V. 42. No. 2. P. 193.
19. *Dikovska A.Og., Atanasov P.A., Vasilev C. et al.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2005. V. 7. No. 3. P. 1329.
20. *Vincze A., Bruncko J., Michalka M., Figura D.* // Central Europ. J. Phys. 2007. V. 5. No. 3. P. 385.
21. *John A., Ko H.-U., Kim D.-G., Kim J.* // Cellulose. 2011. V. 18. P. 675.
22. *Habibi R., Daryan J.T., Rashidi A.M.* // J. Exper. Nanosci. 2009. V. 4. No. 1. P. 35.
23. *Feng T.-H., Xia X.-C.* // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. Art. No. 3735.
24. *Kelly P.J., Arnell R.D.* // Vacuum. 2000. V. 56. P. 159.
25. *Rahman F.* // Opt. Engin. 2019. V. 58(1). P. 010901.
26. *Guan N., Dai X., Babichev A.V. et al.* // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 7904.
27. *Park G.C., Hwang S.M., Lee S.M. et al.* // Sci. Reports. 2015. V. 5. P. 10410.
28. *Macaluso R., Lullo G., Crupi I. et al.* // Electronics. 2020. V. 9. P. 991.
29. *Baratto C., Kumar R., Comini E. et al.* // Opt. Express. 2015. V. 23. No. 15. P. 18937.
30. *Rauwel P., Salumaa M., Aasna A. et al.* // J. Nanomaterials. 2016. V. 2016. Art. No. 5320625.
31. *Rodnyi P., Chernenko K., Klimova O. et al.* // Radiat. Measurements. 2016. V. 90. P. 136.
32. *Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venevtsev I.D.* // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. No. 3. P. 372.
33. *Janotti A., Van de Walle C.G.* // Rep. Progr. Phys. 2009. V. 72. P. 126501.
34. *Zhang M., Averseng F., Krafft J.-M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. No. 23. P. 12696.
35. *Guo H.-L., Zhu Q., Wu X.-L. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 7216.
36. *Chen L., Zhai B., Huang Y.M.* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1163.
37. *Wang J., Xiang L., Komarneni S.* // Ceram. Internat. 2018. V. 44. No. 7. P. 7357.
38. *Kröger F.A.* The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland Publ. Cj., 1964.
39. *Hauffe K.* Reactionen in und an Festen Stoffen, Berlin: Springer, 1955.
40. *Moore W.L., Williams E.L.* // Discuss. Faraday Soc. 1959. V. 28. P. 86.
41. *Leonov N.B., Komissarov M.D., Parfenov P.S. et al.* // Appl. Phys. A. 2022. V. 128. P. 665.
42. *Tomaev V.V., Polishchuk V.A., Vartanyan T.A. et al.* // Opt. Spectrosc. 2021. V. 129. No. 9. P. 1033.

Effect of prolonged annealing on the morphology and optical properties of ZnO films produced by magnetron sputtering

V. V. Tomaev^{a, d, *}, V. A. Polishchuk^b, N. B. Leonov^c, T. A. Vartanyan^c

^aSt. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, 190013 Russia

^bAdmiral Makarov State University of Maritime and Inland Shipping, Saint-Petersburg, 198035 Russia

^cNational Research University ITMO, St. Petersburg, 197101 Russia

^dSt. Petersburg Mining University, St. Petersburg, 199106 Russia

*e-mail: tvaza@mail.ru

The effect of annealing time on the structural and optical properties of ZnO films, which are formed from Zn films obtained by magnetron sputtering followed by oxidation in air, is described. Thermal oxidation in air was carried out for 7 and 24 hours, respectively, in a programmable muffle furnace at $T = 750^\circ\text{C}$. A change in the structure of the film surface depending on the annealing time of the Zn film and the substrate material was found, which manifests itself in the optical properties of the films.

УДК 538.94

FeNi НАНОПРОВОЛОКИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ГЕЛЯ

© 2023 г. Ю. А. Филиппова^{1, 2, *}, А. С. Бижецкий², А. В. Папугаева¹, Д. В. Панов^{1, 3, 4},
С. А. Бедин^{1, 4}, А. В. Шибаев^{2, 5}, О. Е. Филиппова², И. В. Разумовская¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский педагогический государственный университет”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное учреждение
“Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”,
Москва, Россия

⁵Казахдинский университет имени Е.А. Букетова, химический факультет, Караганда, Казахстан

*E-mail: yufi26@list.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Описан метод получения железо-никелевых нанопроволок длиной 5 мкм и диаметром 100 нм с использованием шаблонного синтеза на базе трековых мембран. Методом растровой электронной микроскопии оценена фактическая длина полученных FeNi нанопроволок, исследован их элементный состав и структура. Обоснована возможность использования синтезированных нанопроволок для получения магнитных полимерных гелей.

DOI: 10.31857/S0367676523702538, EDN: PQEEQH

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий сформировалось новое научно-техническое направление, объединяющее научные достижения коллоидной, физической химии, физики магнетизма и электромеханики. В результате научных и практических исследований создано новое поколение таких магнитно-управляемых материалов, как магнитные жидкости (МЖ), функциональные свойства которых целенаправленно изменяются при воздействии на них магнитных полей [13]. МЖ интенсивно исследуются, начиная с 1970-х годов, когда Пейпеллом были запатентованы эффективные ПАВы, позволившие получить коллоидные растворы с очень высоким содержанием магнитных частиц. Первым практическим применением этого изобретения стал магнито-жидкостный вакуумный герметизатор в шлеме скафандра американских космонавтов программы “Аполлон”, обеспечивший свободное вращение шлема [4].

Отличительной особенностью МЖ является сочетание текучести с большой магнитной восприимчивостью [1–3]. Практический интерес к МЖ продиктован возможностями их применения в самых различных сферах жизнедеятельности [1, 5]. МЖ широко используются в машино- и приборо-

строении, а также в биотехнологиях [6]. Магнитные жидкости активно применяются в медицине при адресной доставке лекарств, в качестве контрастного вещества при рентгенографии [7] и т.д.

МЖ, как правило, представляют собой коллоидные дисперсии магнитных материалов с частицами размером от 5 нм до 10 мкм. В систему МЖ входят: 1) основа-носитель – жидкость или полимерный гель, 2) наполнитель – наночастицы, 3) стабилизатор – поверхностно-активное вещество (ПАВ). В качестве материала наночастиц используются некоторые металлы (железо, магнетит, кобальт, никель, ферриты), а также их сплавы и оксиды. Малый размер частиц вызывает их броуновское движение, препятствующее седиментации. Высокая стабильность коллоидного раствора поддерживается также ПАВ. С уменьшением размера ферромагнитных или ферримагнитных частиц до некоторого критического они становятся однодоменными.

Полимерные системы с наполнителем по своим реологическим свойствам отличаются от систем без наполнителя. Эти свойства определяются адсорбцией полимера на поверхности частиц наполнителя; образованием дополнительных сшивков в сетке, в роли которых выступают наноча-

стицы; при некоторых условиях – наличием структур, образованных частицами. В настоящее время активно проводятся эксперименты, направленные на изучение структуры и реологии МЖ при наличии и отсутствии магнитного поля. МЖ обладают высокой чувствительностью к магнитным полям, поскольку наночастицы представляют собой миниатюрные постоянные магниты, ориентируемые по направлению внешнего магнитного поля и взаимодействующие между собой. В итоге в тонких пленках МЖ наблюдаются магнитореологический и магнитооптический эффекты, что открывает широкие возможности для управления различными характеристиками МЖ [8, 9].

Кроме жидкости, магнитные частицы внедряют в гели, которые в качестве носителя обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкостью. Магнитные наночастицы, внедренные в полимерный гель, превращают его в лабильный магниточувствительный композит [9, 10]. В магнитном поле индуцируется взаимодействие наночастиц, что приводит к изменению внутренней структуры и упругих свойств всей системы быстрым и обратимым образом. Это делает чувствительные к магнитному полю гели особенно важными для разработки дистанционно управляемых приводов для мягких роботов, управляемых клапанов, и так далее. В исследовании [11] предложена конструкция новых роботов с мягким телом, для будущего применения в биомедицинских, электронных и других областях.

Процесс получения МЖ состоит из двух основных стадий: 1) получения магнитных частиц нужного размера и формы и 2) стабилизации их в жидкости-носителе.

Самым популярным компонентом МЖ являются сферические частицы магнетита, размер которых может варьироваться. Однако в работах [12, 13] обоснованы преимущества использования ферромагнитных нанопроволок (НП) в качестве наполнителя МЖ.

Таким образом, представляет интерес подробное исследование анизотропных магнитных частиц в формировании свойств МЖ. В этом отношении перспективным методом получения частиц с возможностью вариации их анизотропии размера является шаблонный синтез НП на полимерных трековых мембранах (ТМ). Методы получения нанопроволок с использованием шаблонного синтеза описаны в работах [14–19]. Именно этот метод мы выбрали в своем исследовании для получения железо-никелевых (пермаллоевых) НП.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных объектов (шаблонов) для получения НП использовали коммерческие ТМ, полученные в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (г. Дубна) на основе пленок ПЭТФ (полиэтилентерефталат), которые подвергались облучению ионами Кг энергией 2–4 МэВ/а.е.м.

Начальная толщина пленок равна 12 мкм, поверхностная плотность системы пересекающихся пор – $1.3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, диаметр пор – 100 нм, разброс по диаметру пор составляет 3–5%.

Синтез НП для приготовления МЖ состоит из нескольких этапов: напыление токопроводящего слоя; укрепление токопроводящего слоя; осаждение металла в поры шаблона; селективное удаление меди; удаление полимера, перемещение НП в дистиллированную воду.

Наиболее распространенным способом заполнения пор ТМ металлом является электрохимический метод, состоящий из нескольких этапов [19]. Первоначально термически напыляют токопроводящий слой меди, который служит катодом. Затем этот токопроводящий слой гальванически укрепляют медью для лучшего осаждения металла в поры. В качестве электролита для укрепления покрытия из меди используют $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (концентрация 200 г/л), H_2SO_4 (10 г/л). Укрепление проводят при потенциале 0.6 В в течение 20–25 мин. Для осаждения металла в поры подготовленного ранее шаблона была специально изготовлена (распечатана на 3D принтере) термоустойчивая ячейка. В работе использовали двухэлектродную схему осаждения. Выбор электролита и режима процесса являлись ключевыми технологическими факторами. Мы использовали электролит следующего состава [19]: H_3BO_3 (25 г/л), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (16 г/л), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 г/л), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8 г/л), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (<1 г/л), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (1 г/л). Осаждение железо-никелевых НП проводилось в потенциостатическом режиме (при фиксированном напряжении 1.5 В в течение 550 с). Питание ячейки осуществлялось от потенциостата-гальваностата Элинс Р-2Х (Россия, Черноголовка). Максимальная длина НП лимитировалась толщиной ТМ. Прерывая процесс, можно было получать НП разной длины. Диаметр НП определяется диаметром пор ТМ. После проведения электроосаждения вещества в поры ТМ селективно удаляли медную основу с помощью раствора H_2O_2 3% 1 л; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 300 г/л; NaCl 50 г/л. Для удаления ПЭТФ использовали раствор едкого натрия NaOH (6 М). Травление осуществляли в течение 120 мин при температуре 85°C. В результате была получена взвесь НП в дистиллированной воде, на следующих особенностях пор шаблона, т.е. длиной до 12 мкм и диаметром 100 нм.

Существенно, что при данных параметрах ТМ выход железо-никелевых НП с одного образца ТМ площадью 2 см² равен примерно 1.7 мг при максимальной длине 10 мкм, что дает реальные возможности использовать данный метод синтеза НП для приготовления МЖ.

Завершающий шаг получения МЖ с наполнителем FeNi НП – приготовление магнитных упругих образцов. Его можно разделить на несколько этапов: синтез полимера, добавление и диспергирование НП в объеме, перемешивание до образования образца упругой консистенции.

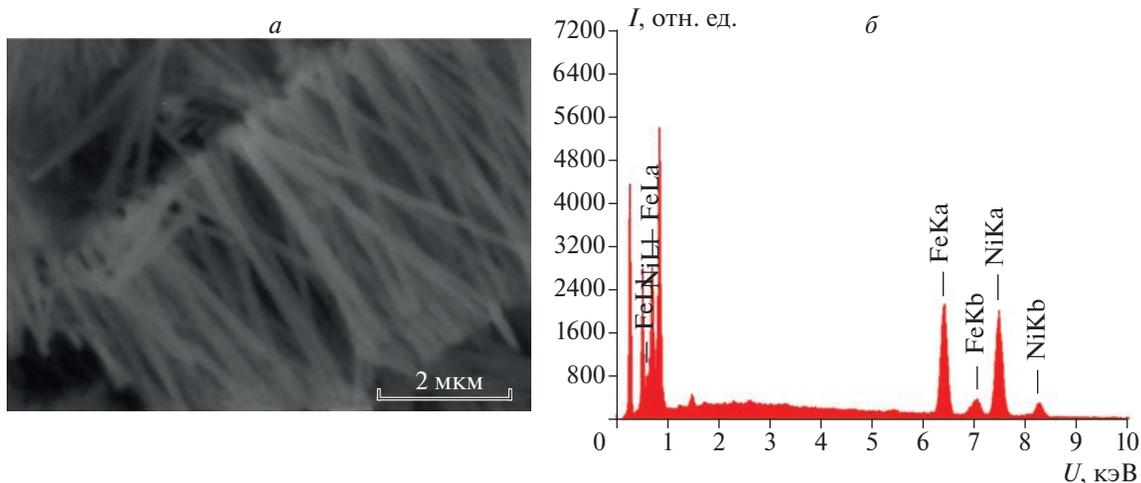


Рис. 1. РЭМ изображения FeNi НП ($d = 100$ нм) (а); EDS НП при потенциостатическом режиме (б). Условия измерений: $\text{CuK}\alpha = 1.54$ нм, напряжение 40 кВ при токе 40 мА.

В качестве полимера был выбран природный полисахарид гуар. Гуар состоит из линейной основы (1-4)- β -связанных D-маннозных звеньев с (1-5)- α -связанными D-галактозными звеньями, случайным образом прикрепленными в виде боковых цепей. Гуар сшиваются боратом с образованием борат-сшитых гуаровых и ГПГ-гелей соответственно. Борат-ион ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) является эффективным веществом в качестве сшивки, и его концентрация зависит от pH, температуры и концентрации боракса в растворе. Борат натрия (боракс) полностью диссоциирует с образованием борной кислоты, $\text{B}(\text{OH})_3$, и ионов бората, $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растровая электронная микроскопия

НП были исследованы методом растровой электронной микроскопии с помощью JSM-6000plus. Взвесь 1 мл дистиллированной воды с НП была на-

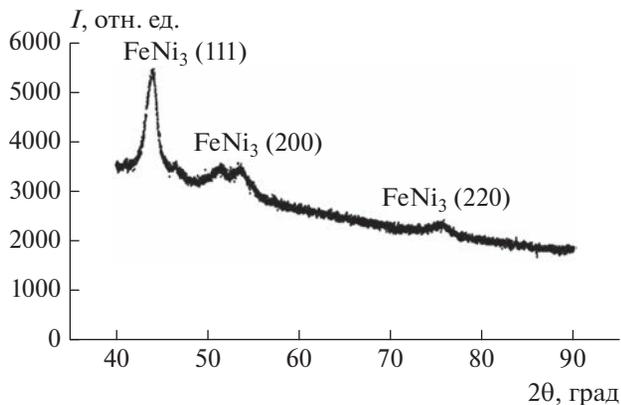


Рис. 2. Рентнограмма нанопроволок FeNi.

несена на токопроводящий скотч, после чего образец помещался в микроскоп. Анализируя полученные микрофотографии (рис. 1а), можно сделать вывод, что при росте НП в потенциостатическом режиме длина НП равнялась примерно 5 мкм.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

С помощью метода EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) выявлено относительное содержание в НП Fe и Ni — Fe : Ni = 39 : 61 (рис. 1б). Исследование проводилось в совокупности с растровой электронной микроскопией на приставке к прибору JSM-6000plus. На спектрах видны пики Ni и Fe, что подтверждает элементный состав НП.

Рентгенофазовый анализ образцов

Исследование проводилось после получения взвеси: 1 мл дистиллированной воды с НП был нанесен на токопроводящий скотч. После полного высыхания капли со взвесью образец помещался в рентгеновский дифрактометр. $\text{CuK}\alpha = 1.54$ нм, напряжение 40 кВ при токе 40 мА. Рентгенофазовый анализ образцов свидетельствует о преобладании кристаллической структуры НП. Так, на рис. 2 наблюдается 3 пика на диапазоне $2\theta = 43.9$ (111); 52.3 (200); 75.4 (220). Обнаруженная кристаллическая структура принадлежит FeNi₃ с ГЦК структурой. Присутствуют незначительные пики с $2\theta = 46.3$; 53.8, обусловленные наличием Fe_xNi_{1-x} с ОЦК-структурой и, предположительно, большим соотношением Fe : Ni, что соотносится с большим содержанием Fe, обнаруженным в ходе элементного анализа. Согласно данным рентгеновского анализа выращенных НП наблюдается преобладающее кристаллографическое направление роста [111]. Таким образом, были получены анизотропные

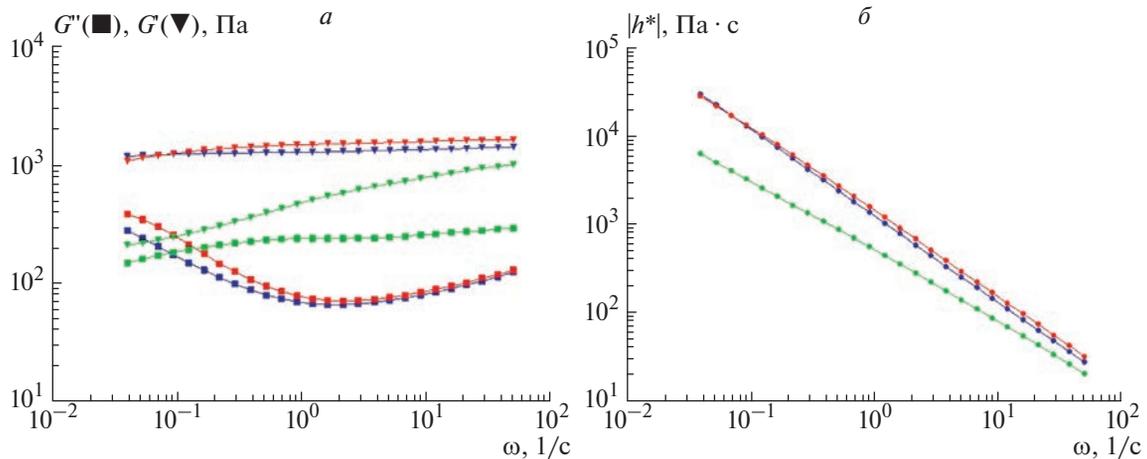


Рис. 3. Зависимость модуля накопления G' (треугольные точки) и модуля потерь G'' (квадратные точки) от угловой частоты для образца без НП (зеленый), образца с НП без приложения внешнего магнитного поля (синий) и образца с НП под воздействием магнитного поля $B = 1$ Тл (красный) (а). Весовой процент FeNi НП = 4%. Зависимость комплексной вязкости $|\eta^*|$ от угловой частоты ω для образца без НП (зеленый), образца с НП без приложения внешнего магнитного поля (синий) и образца с НП под воздействием магнитного поля $B = 1$ Тл (красный) (б). Весовой процент FeNi НП = 4%.

НП с длиной (5–6 мкм) намного большей диаметра (100 нм), которые внедрялись в полимерный носитель-гель для изучения реологического поведения.

Реологические измерения

На рис. 3 и 4 представлена совокупность кривых, полученных в ходе проведения теста с фиксированной амплитудой 3% и переменной частотой. Эксперимент проводился на ротационном реометре AntonPaarMCR-301 (измерительная система “плоскость–плоскость”) при температуре 25.00–0.05°C. Диаметр верхней измерительной пластины 20 мм, зазор 1 мм. Измерения модулей накопления и потерь проводились в режиме колебаний, в диапазоне угловой частоты $\omega = 0.04–50$ с⁻¹. Для измерений в магнитном поле использовалась специальная магнито-реологическая ячейка из немагнитного материала, магнитное поле $B = 1$ Тл генерировалось в направлении перпендикулярно сдвигу.

Результаты эксперимента, приведенные на рис. 3а показывают, что добавление НП влияет на вязкоупругие свойства полимерного образца. Модуль накоплений (G') и потерь (G'') при добавлении НП принимают большие значения, также наглядны увеличения G' и G'' при наложении магнитного поля. Модуль накопления G' характеризует величину энергии, получаемой и отдаваемой единицей объема, в то время как модуль потерь G'' определяет диссипацию энергии колебаний в вязкоупругом теле. FeNi НП под действием магнитного поля стремятся выстроиться вдоль него, достигая некоего равновесного состояния, ведя себя как миниатюрные магниты. Поскольку чистый полимерный образец обладает модулем накопления изначально довольно большим ($G' \sim 10^3$ Па), то добавление малого весового процента НП (4%)

вызывает лишь небольшое увеличение характеристик вязкоупругих свойств. Комплексная вязкость действительно изменяется при добавлении НП и при наложении магнитного поля (рис. 3б).

На рис. 4 приведены сравнительные данные по зависимости модулей G' и G'' от угловой частоты ω образцов с НП под воздействием магнитного поля и в его отсутствии, а также сразу после снятия поля и через 30 мин. Очевидно, что G' и G'' возрастают при наложении магнитного поля, а через 2 мин после снятия поля G' релаксирует к прежнему значению, и через 30 мин это становится еще заметнее. Между тем значения модуля

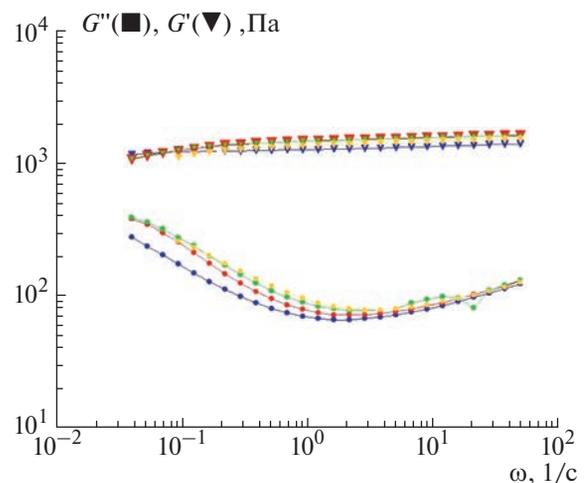


Рис. 4. Зависимость модуля накопления G' (треугольные точки) и модуля потерь G'' (квадратные точки) от угловой частоты для образцов с НП: в отсутствии магнитного поля (синий), под воздействием магнитного поля (красный), сразу после снятия поля (зеленый), через 30 мин после снятия поля (желтый). Весовой процент FeNi НП = 4%.

G" даже через 30 мин не восстанавливаются. Вероятно, это связано с достаточной устойчивостью установившейся в магнитном поле структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и апробирована методика изготовления магниточувствительного композита с полимерным гелем (природным полисахаридом гуаром) в качестве матрицы и FeNi нанопроволоками в качестве наполнителя. Анизотропные НП получены шаблонным синтезом на базе коммерческих трековых мембран. Соотношения в НП железа и никеля соответствуют пермаллою. Установлена частично-кристаллическая структура НП. Введение в полимерный гель 4% НП заметно увеличивает модуль накопления материала и уменьшает его модуль потерь. Магнитное поле усиливает эти эффекты, после его снятия начинается их релаксация. Полученные предварительные результаты показывают перспективность подобных магниточувствительных материалов.

Развитая методика представляется перспективной для получения различных магнитных полимерных гелей с варьируемыми параметрами нанопроволок под конкретные задачи.

Работа выполнена по теме государственного задания Московского педагогического государственного университета "Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике" при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования "Структурная диагностика материалов" Федерального исследовательского центра РАН "Кристаллография и фотоника". Часть авторов являются членами ведущей научной школы Российской Федерации "Опτικο-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов" (проект НШ-776.2022.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Такетоми С., Тикадзуми С.* Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 272 с.
2. *Розенцвейг Р.* Ферро-гидродинамика. М.: Мир, 1989. 357 с.
3. *Атанов А.Ю., Целищев В.А., Найгерт К.В.* // Вестн. УГАТУ. 2021. Т. 25. № 2(92). С. 24.
4. *Ravaud R., Lemarquand G., Lemarquand V.* // J. Appl. Phys. 2009. No. 106. Art. No. 034911.
5. *Kole M., Khandekar S.* // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 537. P. 168222.
6. *Сенатская И.И., Байбуртский Ф.С.* // Химия и жизнь. 2002. № 10. С. 43.
7. *Морозов Н.А., Казаков Ю.Б.* Нанодисперсные магнитные жидкости в технике и технологиях. Иван. гос. энерг. ун-т, 2011. 264 с.
8. *Новопашин С.А., Серебрякова М.А., Хмель С.Я.* // Теплофиз. и аэромех. 2015. Т. 22. № 4. С. 411.
9. *Филиппова Ю.А., Папугаева А.В.* // Сб. тр. VIII межд. конф. "Физико-математическое и технологическое образование: проблемы и перспективы развития" (Москва, 2022). С. 1.
10. *Molchanov V.S., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V. et al.* // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2018. V. 9(3). No. 3. P. 335.
11. *Sun M., Tian Ch., Mao L. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. No. 26. Art. No. 2112508.
12. *Bell R., Zimmerman D., Wereley N.* // In: Electrodeposited nanowires and their applications. Vienna, 2010. P. 189.
13. *Prina-Mello A., Diao Z., Coey J.M.D.* // J. Nanobiotechnol. 2006. V. 4. No. 1. P. 1.
14. *Гусев А.И.* // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55; *Gusev A.I.* // Phys. Usp. 1998. V. 41. No. 1. P. 49.
15. *Kawai S., Ueda R.J.* // Electrochem. Soc. 1975. V. 112. T. 1. P. 32.
16. *Dobrev D., Vetter J., Angert N., Neumann R.* // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. No. 6. P. 729.
17. *Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л. и др.* // Гальванотехн. и обр. поверхности. 2011. Т. 19. № 4. С. 23.
18. *Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С. и др.* // Гальванотехн. и обр. поверхности. 2015. Т. 23. № 1. С. 24.
19. *Долуденко И.М., Загорский Д.Л., Фролов К.В. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 9. С. 1474; *Doludenko I.M., Zagorskii D.L., Frolov K.V. et al.* // Phys. Solid State. 2020. V. 62. No. 9. P. 1639.

FeNi nanowires as a promising filler for magnetic sensitive gel

Y. A. Filippova^{a, b, *}, A. S. Bizhetskiy^b, A. V. Papugaeva^a, D. V. Panov^{a, c, d}, S. A. Bedin^{a, d},
A. V. Shibaev^{b, c}, O. E. Philippova^b, I. V. Razumovskaya^a

^aMoscow State Pedagogical University, Moscow, 119435 Russia

^bLomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^cNational Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

^dFederal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

^eKaraganda Buketov University, Chemistry Faculty, Karaganda, Kazakhstan

*e-mail: yufi26@list.ru

A method for obtaining iron-nickel nanowires 5 μm in length and 100 nm in diameter using template synthesis based on track membranes is described. The actual length of the obtained FeNi nanowires was estimated by scanning electron microscopy, and their elemental composition and structure were studied. The possibility of using the synthesized nanowires to obtain magnetic polymer gels is described.

Волновые явления: физика и применения

Редактор тематического выпуска
канд. физ.-мат. наук **А. Н. Калиш**

УДК 535.3

ФОТОНИКА ХЛОРОПЛАСТОВ РАСТЕНИЙ

© 2023 г. Е. Р. Буханов^{1, 2, *}, М. Н. Волочаев¹, С. А. Пятина²

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

²Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

*E-mail: k26tony@ya.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Показано, что особенности распространения света в листьях растений зависят от длиннопериодической упорядоченности в хлоропластах и спектральных характеристик пигментов. При учете дисперсии спектра поглощения хлорофилла происходит увеличение плотности фотонных состояний и смещение пика спектра в область длин волн эффективного фотосинтеза, что способствует повышению вероятности протекания фотосинтетических процессов.

DOI: 10.31857/S036767652370254X, EDN: GZYILU

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших процессов, происходящих в зеленом листе под действием света, является, безусловно, фотосинтез. На первом этапе фотосинтеза происходит поглощение света и перенос заряда в тилакоидных мембранах внутри хлоропластов. Важную роль в поглощении света играют пигментные комплексы, содержащие хлорофиллы, каротиноиды и белки [1]. Образование растительных пигментов и их роль в процессе фотосинтеза изучаются на протяжении длительного времени [1, 2]. Между тем поглощение света зависит не только от поглощающей способности пигментов, но и от строения листа [3]. В работах [4–6] описаны структуры растений, которые имеют период, сравнимый с длиной волны видимого света. В результате взаимодействия света с такими структурами возникает интерференционная окраска. Подобный эффект принято называть структурной окраской [7]. Первые работы о роли такой окраски появились в 2016 г. [4], и с тех пор каждый год находят новые структурные элементы, работающие по тому же принципу. В растениях встречается несколько форм структурной окраски, которая может быть обусловлена поверхностными дифракционными решетками, многослойными отражателями или геликоидальными образованиями. Поверхностные дифракционные решетки образуют наноразмерные узоры гребней. Многослойный отражатель представляет собой стопку чередующихся слоев с разными толщинами и показателями преломления. Такие многослойные системы в живой природе принято

называть биофотонно-кристаллическими [4]. Это название они получили по аналогии с фотонными кристаллами — искусственно созданными сверхрешетками с периодом диэлектрической проницаемости порядка длины световой волны. В таких структурах [8, 9] можно управлять скоростью оптического излучения и локализацией электромагнитных волн.

Влияние биофотоннокристаллического строения на спектральные характеристики и эффективность фотосинтеза представлены в работе [10]. В большинстве природных объектов хлоропласты находятся под покровом кутикулы и эпидермиса, что затрудняет прямые измерения их оптических характеристик и структурных параметров. Для таких объектов ценную информацию дает метод просвечивающей электронной микроскопии.

В настоящей работе исследованы оптические процессы, протекающие в хлоропластах пшеницы, с учетом их строения и дисперсии молекул хлорофилла.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Электронная микроскопия

Были изучены флаговые листья здоровой полевой среднестатистической пшеницы Красноярская 12, собранные на этапе колошения. Для электронно-микроскопических исследований были взяты высежки из средней части полностью сформированного листа. Полученные частицы листьев фиксировали 2.5%-м глутаральдегидом в

фосфатном буфере с последующей дофиксацией 1%-м OsO₄ (Sigma, США) на дистиллированной воде при комнатной температуре. После фиксации образцы обезвоживали этанолом и ацетоном и пропитывали смесью эпоновых смол и аралдита в соотношении 4 : 1 [11]. Пропитку и полимеризацию проводили в порядке, описанном в работе [12]. Для получения ультратонких срезов использовали ультрамикротом Leica EM UC7. Изображения получали в цифровом виде на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT 7700.

Численное моделирование

Моделью, используемой наиболее широко для описания оптических свойств биологических объектов, является биофотонно-кристаллическая [13]. Она состоит из чередующихся слоев стромы и тилакоидов, соизмеримых с длиной волны видимого диапазона.

За счет разницы в показателях преломления слоев при прохождении света происходит его многократное переотражение на границах разделов. Это явление вызывает распространение встречных волн с соответствующими амплитудами A_i и B_i в каждом слое.

Метод трансфер-матриц позволяет упростить компьютерный расчет амплитуд стационарных (устоявшихся во времени) волн в каждом из слоев. Зная амплитуды A_i и B_i , можно рассчитать значения A_{i-1} и B_{i-1} . Для этого необходимо знать показатели преломления n_i и n_{i-1} , толщину слоя Z_i и частоту волны.

Можно записать: $(A_{i-1}, B_{i-1}) = Fn(A_i, B_i, Z_i, n_{i-1}, n_i, \omega)$.

Функция Fn одинакова для каждой пары слоев. Используя данную функцию, можно при заданных начальных условиях ($A_{out} = 1, B_{out} = 0$) найти (A_0, B_0) за $N + 1$ циклов, т.е. амплитуды падающей и отраженной волн.

Зная, что на выходе из структуры существует только исходящая волна ($A_{out} = 1; B_{out} = 0$), можно получить массив относительных значений амплитуд в каждом из слоев фотонного кристалла путем численного расчета. Это позволяет установить распределение электромагнитного поля в слоистой структуре и спектр ее пропускания.

Коэффициент пропускания T [9] при обязательном условии идентичности показателей преломления сред до и после образца выражается как

$$T = 1 - \left| \frac{B_0}{A_0} \right|^2. \quad (1)$$

Для определения плотности фотонных состояний использовалась формула, полученная в работе [14].

Дисперсия учитывалась изменением действительной части показателя преломления в области

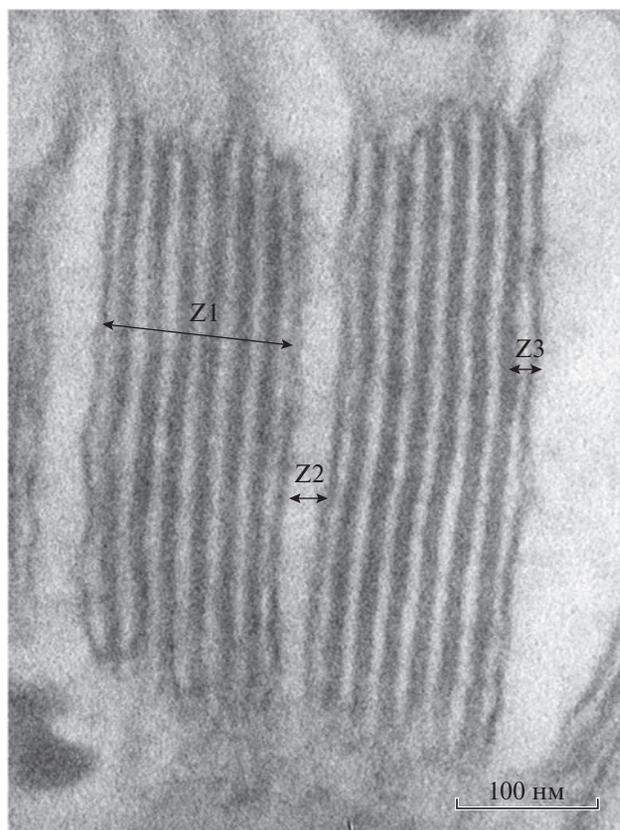


Рис. 1. Снимок участка хлоропласта, полученный с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Z1, Z2 и Z3 – единичные слои грани, межгранного пространства и тилакоида, соответственно.

линий поглощения хлорофиллов a и b с помощью метода, представленного в работе [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ

С помощью просвечивающей электронной микроскопии были получены снимки структуры хлоропластов пшеницы Красноярская 12. На рис. 1 изображены участки хлоропласта. Периодические структуры – грани, состоящие из плотно упакованных тилакоидов, – имеют характерный размер ~140 нм (рис. 1). Размеры были оценены с нескольких изображений. Тилакоиды, включая люмен, имеют ширину порядка 18 ± 2 нм, а расстояние стромы составляет 9 ± 1.5 нм. Серия кадров этого участка, полученных под разными углами наклона образца к пучку, показывает, что данные структуры расположены на разном уровне по толщине среза. Варьируя образец относительно падения электронного пучка, мы определили оптимальное положение, когда грана расположена строго перпендикулярно, и ее абсолютные размеры можно наблюдать без искажений. Среднее расстояние между мембранами составляет примерно 60 нм.

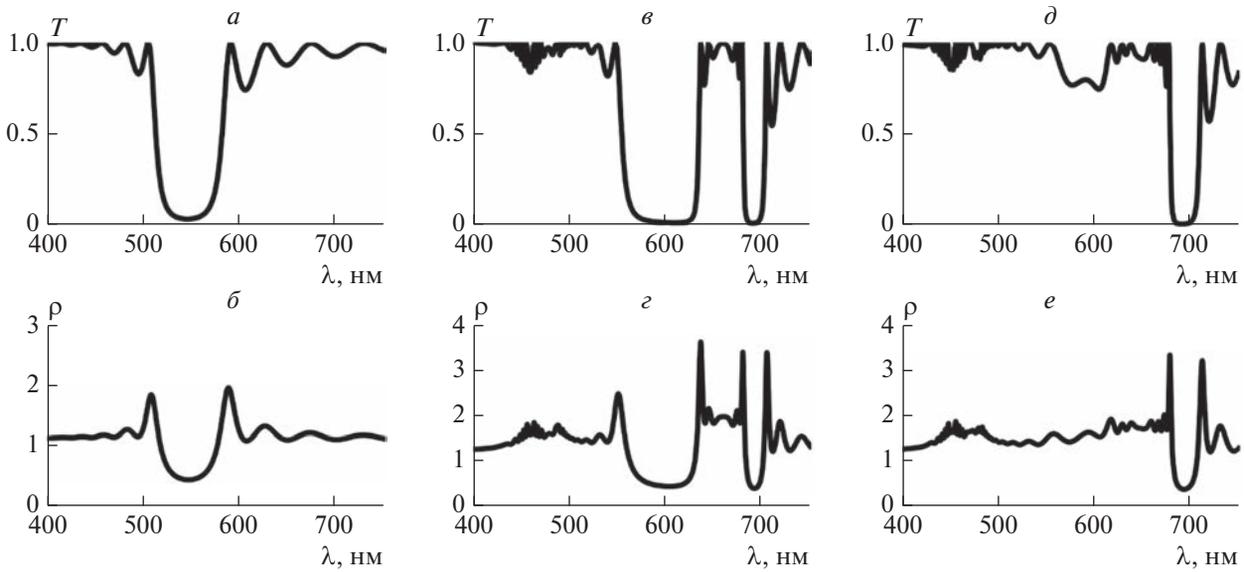


Рис. 2. Расчетные графики для гранальной структуры. Спектр пропускания без учета дисперсии (*а*). График плотности фотонных состояний без учета дисперсии (*б*). Спектр пропускания с учетом дисперсии (*в*). График плотности фотонных состояний с учетом дисперсии (*г*). Спектр пропускания для увеличенной на 10% структуры с учетом дисперсии (*д*). График плотности фотонных состояний для увеличенной на 10% структуры с учетом дисперсии (*е*).

На основе параметров, указанных на рис. 1, с помощью метода трансфер-матриц были рассчитаны спектр пропускания и график плотности фотонных состояний (рис. 2*а* и 2*б*).

В данной статье рассматривалась немагнитная среда ($\mu = 1$), состоящая из слоев толщиной z_N с показателем преломления n_N . Плоская электромагнитная волна распространяется вдоль оси Oz . Амплитуды A и B волн, движущиеся соответственно вправо и влево в предыдущем слое, зависят от этих же значений в текущем слое [16].

Расчитанный спектр пропускания имеет запрешенную зону в области видимого диапазона на длинах волн 505–590 нм и график плотности фотонных состояний с максимумами, соответствующими краям стоп-зоны. В модели без учета дисперсии зона селективного отражения соответствует зеленому цвету.

Результаты расчета с учетом дисперсии представлены на рис. 2*в* и 2*г*. Можно наблюдать, что зона селективного отражения в зеленой области сохранилась, а также появилась дополнительная стоп-зона в красной области, края которой соответствуют области эффективного фотосинтеза. На краях стоп-зон находятся пики плотности фотонных состояний, указывающие на повышение вероятности протекания квантовых процессов на данных длинах волн. Такая спектральная картина является весьма устойчивой при изменении периода структуры в пределах 10%. При более значительном изменении периода стоп-зона в зеленой области исчезает, а в красной области сохраняется.

Размеры грани могут изменяться на величину до 30% за счет движения тилакоидов в зависимо-

сти от внешних условий [17]. Увеличив ширину грани в нашей модели на 10%, мы получили случай, представленный на рис. 2*д* и 2*е*.

Из рис. 2*д* и 2*е* видно, что при увеличении периода сохраняется стоп-зона в красной области, но при этом в зеленой исчезает. Таким образом при изменении параметров решетки происходит перераспределение мест концентрации энергии.

Для более детальной оценки оптических характеристик структуры хлоропласта была рассчитана модель, основанная на размерах тилакоидов (малых слоев). Каждая стопка тилакоидов соответствовала по размерам одной грани в предыдущей модели. Также были построены модели с учетом изменения размеров за счет пропорционального увеличения каждого тилакоида и с учетом дисперсии линий поглощения хлорофиллов.

Можно видеть, что результаты, представленные на рис. 2 и 3, совпадают. Стоп-зоны занимают те же положения, хотя несколько отличаются по форме. Пики плотности фотонных состояний соответствуют тем же длинам волн. В случае изменения размеров на 10% зеленая стоп-зона не превышает уровень ассимиляций.

Для последней модели были проведены расчеты угловых зависимостей. Результаты представлены на рис. 4, где видно изменение плотности фотонных состояний (рис. 4*а*) и амплитуды электромагнитной волны (рис. 4*б*) в зависимости от угла падения волны, в том числе многократное увеличение при высоких углах.

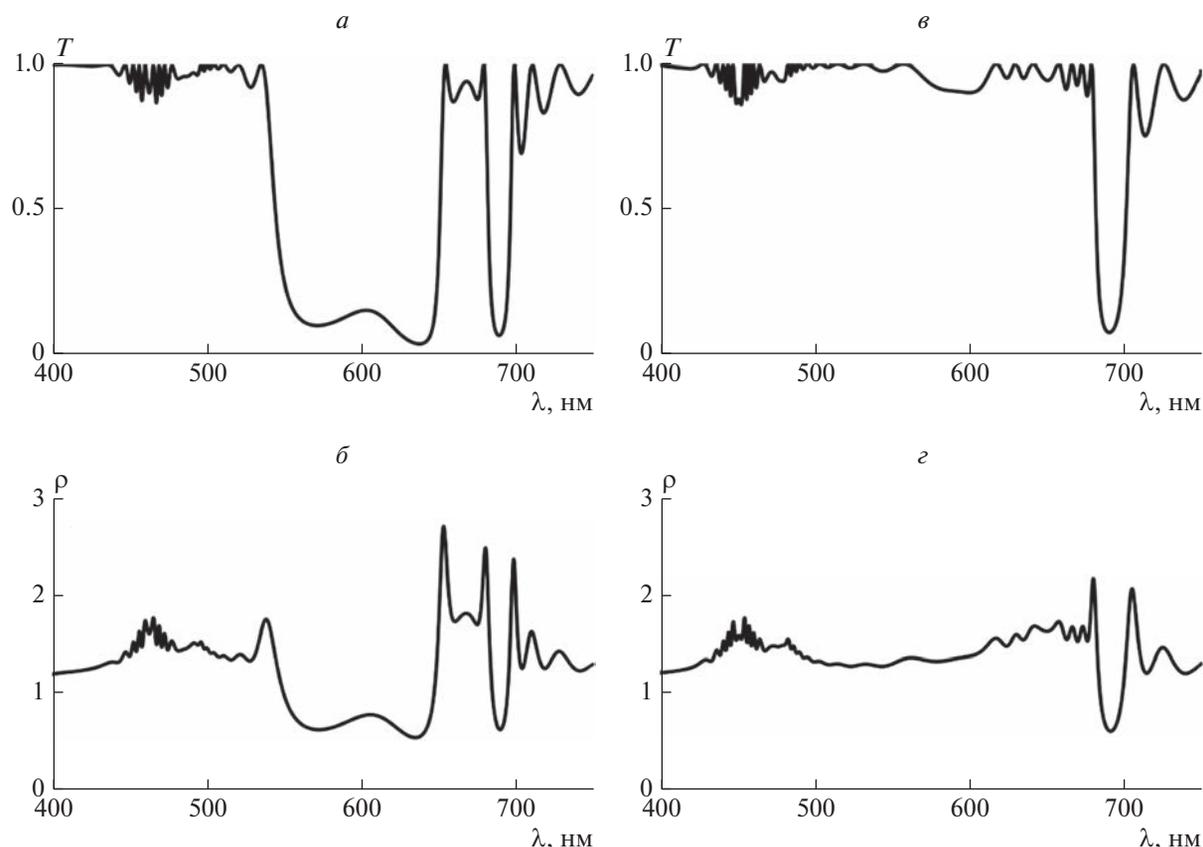


Рис. 3. Расчетные графики для тилакоидной структуры. Спектр пропускания с учетом дисперсии (а). График плотности фотонных состояний с учетом дисперсии (б). Спектр пропускания для увеличенной на 10% структуры с учетом дисперсии (в). График плотности фотонных состояний для увеличенной на 10% структуры с учетом дисперсии (г).

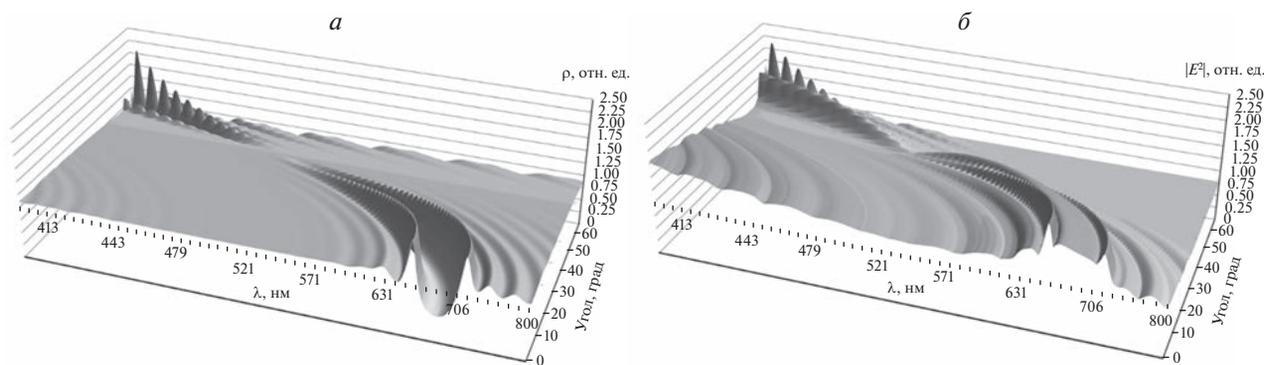


Рис. 4. Графики угловых зависимостей плотности фотонных состояний (а) и амплитуды электромагнитного поля (б).

ОБСУЖДЕНИЕ

Данные, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о смещении спектров в красную область при увеличении размеров слоев структуры. Более сильные изменения плотность фотонных состояний претерпевает в зеленой области: стоп-зона исчезла практически полностью (рис. 3в и 3г).

Таким образом, резонансные явления в слоистой среде могут вызывать усиление амплитуды в области частот эффективного фотосинтеза. На

других частотах происходит уменьшение амплитуды, что предохраняет растение от перегрева.

Интересно отметить, что в таких структурах стоп-зона, находящаяся в области эффективного фотосинтеза, сохраняется даже при пятидесятипроцентном разупорядочении [16], и на ее краях также наблюдается повышенная плотность фотонных состояний.

Полученные результаты показывают (см. рис. 1), что хлоропласт пшеницы имеет упорядоченную

структуру с периодом, сравнимым с длиной волны видимого диапазона. Отличительной чертой хлоропластов пшеницы является наличие упорядоченных цилиндрических дискообразных гран. В таких структурах возможно проявление сильных взаимодействий между экситонным, брэгговским и решеточным резонансами [3, 10, 15]. На рис. 2 и 3 виден рост плотности фотонных состояний в области эффективного фотосинтеза. Это связано с тем, что локальная амплитуда превышает амплитуду падающей волны (локальное усиление).

Согласно золотому правилу Ферми, скорость химических реакций, происходящих под действием света, пропорциональна плотности фотонных состояний. Кроме этого, следует иметь в виду, что вероятность фотохимической реакции зависит от локальной амплитуды электрического поля. В работе Х.Т. Уитта [18] была показана поляризованность трансмембранного поля. Отрицательные заряды обнаружены снаружи мембраны, а положительные – внутри нее. Это означает, что первичные акцепторы электронов расположены на внешней поверхности, а первичные доноры – на внутренней. Таким образом, связь между фотосинтезом и электрическим полем впервые была предложена Х.Т. Уиттом [18].

Эффективность фотосинтеза зависит также от механизмов межмолекулярного переноса энергии. Как показали Д.Р. Казанов и др. [19], в фотоннокристаллических структурах происходит замедление света, что способствует переносу энергии к реакционному центру при любом механизме межмолекулярного переноса энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана способность биофотонных кристаллов эффективно концентрировать энергию излучения в диапазоне длин волн, соответствующих области эффективного фотосинтеза за счет изменения периода решетки и дисперсии молекул хлорофилла. В соответствии с золотым правилом Ферми это увеличивает вероятность протекания фотосинтетических процессов.

Исследования были выполнены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jacquemoud S., Ustin S.* Leaf optical properties. Cambridge: CUP, 2019. 556 p.
2. *Rabinowitch E.* Photosynthesis and related processes. N.Y.: Intersci. Publ., 1945. 1208 p.
3. *Capretti A., Ringsmuth A.K., van Velzen J.F. et al.* // *Light Sci. Appl. J.* 2019. V. 8. Art. No. 5.
4. *Jacobs M., Lopez-Garcia M., Phrathep O.P. et al.* // *Nat. Plants. J.* 2016. V. 2. Art. No. 16162.
5. *Bukhanov E.R., Gurevich Y.L., Shabanova K.A.* // *PIERS-Fall. Xiamen. China. J.* 2019. P. 2890.
6. *Airoldi C.A., Ferria J., Glover B.J.* // *Curr. Opin. Plant Biol. J.* 2019. V. 47. P. 81.
7. *Sun J., Bhushan B., Tong J.* // *RSC Advances.* 2013. V. 3. P. 14862.
8. *Bykov D.A., Doskolovich L.L., Bezus E.A. et al.* // *Optics Express.* 2014. V. 22. Art. No. 25084.
9. *Шабанов В.Ф., Ветров С.Я., Шабанов А.В.* Оптика реальных фотонных кристаллов. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2005. 239 с.
10. *Коршунов М.А., Шабанов А.В., Буханов Е.Р., Шабанов В.Ф.* // *ДАН.* 2018. Т. 478. № 3. С. 280; *Korshunov M.A., Shabanov A.V., Bukhanov E.R., Shabanov V.F.* // *Dokl. Phys.* 2018. V. 63. No. 1. Art. No. 1.
11. *Bondarenko O.Y.* // *Phys. Plants Gen. J.* 2015. V. 47. P. 253.
12. *Гайер Г.* Электронная гистохимия. М.: Мир, 1974. 488 с.
13. *Bukhanov E., Shabanov A.V., Volochaev M.N. et al.* // *Plants.* 2021. V. 10. Art. No. 1967.
14. *D'Aguanno G., Mattiucci N., Scalora M. et al.* // *Phys. Rev. E.* 2004. V. 70. Art. No. 16612.
15. *Lin M.-Y., Xu W.-H., Bikbaev R.G. et al.* // *Materials.* 2021. V. 14. P. 2788.
16. *Shabanov A.V., Korshunov M.A., Bukhanov E.R.* // *Comp. Opt.* 2017. V. 41. P. 680.
17. *Chow W.S., Kim E., Horton P. et al.* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2005. V. 4. P. 1081.
18. *Witt H.T.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1979. V. 505. P. 355.
19. *Казанов Д.З., Пошатинский А.В., Шубина Т.В.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2017. Т. 105. С. 10; *Kazanov D.R., Poshakinskiy A.V., Shubina T.V.* // *JETP Lett.* 2017. V. 105. P. 8.

Photonics of plant chloroplasts

E. R. Bukhanov^{a, b, *}, M. N. Volochaev^a, S. A. Pyatina^b

^a*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Centre Krasnoyarsk Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^b*Federal Research Centre Krasnoyarsk Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*e-mail: k26tony@ya.ru

It is shown that the features of light propagation in plant leaves depend on the long-range ordering in chloroplasts and spectral characteristics of pigments. It has been established that, with regard of the dispersion of the chlorophyll absorption spectrum, the photonic density of states increases and the spectral peak shifts to the effective photosynthesis wavelength range, which enhances the probability of the photosynthesis processes.

УДК 537.87:537.9

ГЕНЕРАЦИЯ ПОСТОЯННОГО ТОКА В ДИРАКОВСКОМ КРИСТАЛЛЕ В ПОЛЕ ВОЛНЫ, ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ПО ФИГУРЕ ЛИССАЖУ

© 2023 г. С. В. Крючков^{1, 2}, Е. И. Кухарь^{2, *}, В. В. Тарасов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Волгоградский государственный социально-педагогический университет”, Волгоград, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Волгоградский государственный технический университет”, Волгоград, Россия

*E-mail: eikuhar@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

В рамках приближения постоянного времени релаксации вычислена постоянная составляющая плотности тока, возникающая в дираковском кристалле за счет переменного электрического поля волны, поляризованной по фигуре Лиссажу. Проанализированы амплитудные и частотные характеристики постоянного тока для различных соотношений частот. Намечены некоторые пути изменения изучаемого эффекта.

DOI: 10.31857/S0367676523702551, EDN: TMCUJF

ВВЕДЕНИЕ

Открытие новых видов 2D кристаллов, составляющих группу так называемых дираковских материалов (графен, германен, силицен и т.д.), а также исследование их электрических и оптических свойств способствует в настоящее время развитию разделу физики твердотельных структур, стоящему на стыке теории конденсированного состояния и физики высоких энергий. Уникальность указанных выше материалов объясняется наличием в квантовом уравнении для электронных состояний слагаемых, связывающих импульс носителя заряда с его псевдоспиновой степенью свободы. Следствием этой связи является ярко выраженная нелинейная динамика электронов такая, что для наблюдения в дираковских кристаллах нелинейного электромагнитного (ЭМ) отклика требуются относительно меньшие поля, чем в обычных средах. В лабораторных условиях уже подтвержден ряд соответствующих эффектов, среди которых – генерация высших гармоник [1–4], эффекты смешивания частот [5], эффект насыщения поглощения и аномальный эффект Керра [6, 7].

В случае микроволнового, терагерцового и дальнего ИК диапазонов за ЭМ отклик в кристаллах ответственны, в основном, внутризонные переходы, и соответствующие задачи достаточно решать в рамках квазиклассического подхода [8–16]. При этом теоретические результаты хорошо согласуются как с опытом, так и с численным

экспериментом [17, 18]. Квазиклассическая теория ЭМ отклика строится на основе кинетического уравнения Больцмана, записанного в приближении времени релаксации (τ -приближении). Последнее позволяет достаточно просто учитывать процессы рассеяния зарядов на неоднородностях кристаллической решетки. В рамках τ -приближения сложные нелинейные эффекты получают весьма простое и наглядное обоснование, а аналитический результат оказывается возможным и без привлечения методов теории возмущений [13–19], как это имеет место, например, в квантовой теории межзонных переходов. Этот факт позволяет исследовать особенности того или иного явления в относительно широких интервалах напряженностей ЭМ поля.

Среди нелинейных электродинамических свойств графеновых материалов, обязанных существенной непараболичностью закона дисперсии их носителей заряда [9, 10, 14–20], следует выделить один из эффектов, связанных с неаддитивностью электронного спектра – возможность генерации постоянного тока за счет суперпозиции синусоидальных полей, осциллирующих во взаимно ортогональных направлениях. Данный эффект для различных графеновых структур теоретически исследован в [11, 21–23], где показано, что одним из необходимых условий генерации является отношение частот как определенных целых чисел. Последнее соответствует тому, что результирующий вектор напряженности электри-

ческого поля будет описывать фигуру Лиссажу. Стоит отметить, что исследования конфигураций полей по фигурам Лиссажу актуально в настоящее время в связи с развитием методов формирования лазерных пучков различных профилей [24, 25].

Количественные результаты, полученные в [11, 21–23], относятся к случаю 2 : 1. Ниже в рамках τ -приближения (1) вычислена постоянная составляющая плотности тока для произвольного соотношения частот ($n : k$) ортогональных электрических сигналов; (2) для того или иного соотношения $n : k$ проанализированы амплитудные и частотные характеристики; (3) намечены некоторые пути применения изучаемого эффекта.

МЕТОД РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Рассмотрим далее щелевую модификацию графена – монослой углерода, в зонной структуре которого имеется щель между валентной зоной и зоной проводимости [26, 27]. Для такой модификации гамильтониан принимает форму, характерную для массовых релятивистских частиц [28]: $H = v_F \vec{p} \cdot \vec{\sigma} + \Delta \sigma_z$. Здесь Δ – полуширина щели между валентной зоной и зоной проводимости, $\vec{p} = -i\hbar(\partial_x, \partial_y)$ – оператор квазиимпульса, $\vec{\sigma}_{x,y,z}$ – матрицы Паули. Для вычисления плотности электрического тока, возникающего в графене структурах под действием ЭМ полей используем квазиклассический подход, основанный на кинетическом уравнении Больцмана, записанном в приближении постоянного времени релаксации τ [14]:

$$\vec{j} = -e \int_0^\infty e^{-\xi} d\xi \sum_{\vec{p}} f_0(\vec{p}) \vec{v} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} (\vec{A}(t) - \vec{A}(t - \tau\xi)) \right). \quad (1)$$

Здесь $\vec{v} = \partial \epsilon / \partial \vec{p}$ – скорость носителя заряда, $\epsilon(\vec{p})$ – закон дисперсии, $f_0(\vec{p})$ – равновесная функция распределения, нормированная на концентрацию носителей заряда n_0 , \vec{A} – векторный потенциал электрического поля ЭМ волны, распространяющейся перпендикулярно графеновой плоскости. Считаем далее, что падающее ЭМ излучение представляет собой суперпозицию двух синусоидальных волн поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях:

$$\vec{E}(t) = \{E_1 \cos(\omega_1 t + \varphi), E_2 \cos \omega_2 t\}, \quad \omega_1 \neq \omega_2. \quad (2)$$

Если электронный газ считать невырожденным ($T \gg n_0 \hbar^2 v_F^2 / \Delta$, T – температура электронного газа, выраженная в энергетических единицах), но при этом рассматривать относительно низкие температуры ($T \ll \Delta$), то для постоянной составляющей плотности тока, возникающего под дей-

ствием электрического поля с напряженностью (2), получим

$$j_x^{dc} = j_0 \int_0^\infty V(\tau\xi) e^{-\xi} d\xi, \quad (3)$$

где обозначено $j_0 = en_0 v_F$,

$$V(\tau\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^\infty \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^{k+n} \Gamma(k+n+\frac{1}{2})}{k!n!} \langle b_1^{2k+1} b_2^{2n} \rangle_t, \quad (4)$$

$$b_1(t, \tau\xi) = \frac{2a_1}{\omega_1 \tau} \sin \frac{\omega_1 \tau \xi}{2} \cos \left(\omega_1 t + \varphi - \frac{\omega_1 \tau \xi}{2} \right), \quad (5)$$

$$b_2(t, \tau\xi) = \frac{2a_2}{\omega_2 \tau} \sin \frac{\omega_2 \tau \xi}{2} \cos \left(\omega_2 t - \frac{\omega_2 \tau \xi}{2} \right), \quad (6)$$

$\Gamma(\xi)$ – гамма-функция, $a_{1,2} = v_F \tau e E_{1,2} / \Delta$. Выясним при каких частотах ω_1 и ω_2 усреднение в (4) будет давать результат отличный от нуля. Для этого заметим, что спектр множителя $b_1^{2k+1}(t)$, фигурирующего в (4) под знаком усреднения, содержит частоты в нечетное число раз отличающиеся от ω_1 , причем наивысшей частотой является $(2k+1)\omega_1$. Аналогично множитель $b_2^{2n}(t)$ содержит частоты в четное число раз отличающиеся от ω_2 , причем $2n\omega_2$ – максимальная частота в его спектре. Обозначим $r = 2(n+k') + 1$ – суммарная степень амплитуд напряженностей электрических полей под знаком усреднения в (4) в слагаемом с индексами $k = k'$ и $n = n'$. Согласно формулам (4)–(6), чтобы в r -м порядке по полю усреднение по времени давало отличный от нуля результат, необходимо совпадение наивысших частот спектров множителей $b_1^{2k'+1}(t)$ и $b_2^{2n'}(t)$: $(2k'+1)\omega_1 = 2n'\omega_2$. Другими словами необходимо, чтобы частоты электрических полей, осциллирующих в ортогональных направлениях, относились как четное к нечетному числу, причем частота тянущего поля $E_x(t)$ должна отвечать четному числу:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{2n'}{2k'+1}. \quad (7)$$

Таким образом, чтобы в системе существовал постоянный ток, необходимо чтобы падающая волна была поляризована так, чтобы вектор электрического поля описывал в пространстве фигуру Лиссажу с отношением (7).

Покажем теперь, что сумма числителя и знаменателя неприводимой дроби (14) дает для плотности постоянного тока наименьший порядок не исчезающего приближения по амплитуде переменного поля. Для этого в табл. 1 выписаны спектры множителей $b_1^{2k'+1}(t)$ и $b_2^{2n'}(t)$ для некоторых степеней. Например, если частоты $\omega_1 : \omega_2$ отно-

Таблица 1. Спектры множителей b_1^{2k+1} и b_2^{2n} для различных k и n

Множитель b_1^{2k+1}	Спектр	Множитель b_2^{2n}	Спектр
b_1	ω_1	b_2^2	$2\omega_2$
b_1^3	$3\omega_1, \omega_1$	b_2^4	$4\omega_2, 2\omega_2$
b_1^5	$5\omega_1, 3\omega_1, \omega_1$	b_2^6	$6\omega_2, 4\omega_2, 2\omega_2$
...

сятся как 2 : 3, то, согласно табл. 1, отличный от нуля результат получится после усреднения произведений $b_1^3 b_2^2, b_1^3 b_2^4, b_1^3 b_2^6, \dots, b_1^5 b_2^2, b_1^5 b_2^4, b_1^5 b_2^6, \dots$, так как спектры именно этих пар множителей содержат одинаковые частоты. Видно, что наименьший порядок исчезающего приближения по амплитуде поля дает пара множителей $b_1^3 b_2^2$, сумма степеней которых равна сумме числителя и знаменателя неприводимой дроби (14). В дальнейшем будем оставлять ненулевое усредненное слагаемое, соответствующее наименьшему порядку приближения, пренебрегая старшими порядками.

Считая условие (7) выполненным, приведем выражения (3)–(6) к удобной для дальнейших расчетов форме:

$$j_x^{dc} = (-1)^{\frac{k+n-1}{2}} j_0 \Phi_{n:k}(\omega\tau) a_1^k a_2^n \cos k\varphi, \quad (8)$$

$$\Phi_{n:k}(\xi) = \frac{2\Gamma(\frac{k+n}{2})}{\sqrt{\pi}\Gamma(\frac{k+1}{2})\Gamma(\frac{n}{2}+1)n^k k^n \xi^{k+n}} \times \int_0^\infty e^{-x} \sin^k\left(\frac{n\xi\eta}{2}\right) \sin^n\left(\frac{k\xi\eta}{2}\right) d\eta. \quad (9)$$

Здесь вместо частот ω_1 и ω_2 подставлено $\omega_1 = n\omega$, $\omega_2 = k\omega$, n – четное число, k – нечетное число, n и k – взаимно простые числа. Функция (9) дает частотную характеристику для плотности тока (8). Число $n+k$ будем называть порядком эффекта генерации постоянного тока. Так, например, подстановка $n=2$ и $k=1$ в (8) дает результат [11], где изучен эффект генерации постоянного тока 3-го порядка. Соответствующая частотная характеристика $\Phi_{2:1}(\omega\tau)$ показана на рис. 1.

ЭФФЕКТЫ ГЕНЕРАЦИИ ПОСТОЯННОГО ТОКА 5-ГО И 7-ГО ПОРЯДКОВ

Более высокие порядки эффекта генерации дают значительно меньшие токи по сравнению с 3-м порядком. Здесь мы рассмотрим особенности эффектов 5-го и 7-го порядком. В этих случаях формы кривых $\Phi_{n:k}(\xi)$ качественно не отлича-

ются от $\Phi_{2:1}(\xi)$ (в качестве примера на рис. 1 приведен график функции $\Phi_{2:3}$). Исключение составляют ситуации, когда $\omega_1 : \omega_2 = 4 : 1; 6 : 1$. Положив в формуле (8) $n=4$ и $k=1$, получим

$$j_x^{dc} = j_0 \Phi_{4:1}(\omega\tau) a_1 a_2^4 \cos\varphi, \quad (10)$$

$$\Phi_{4:1}(\xi) = \frac{45}{16} \frac{1 - 5\xi^2}{(1 + \xi^2)(1 + 4\xi^2)(1 + 9\xi^2)(1 + 16\xi^2)}. \quad (11)$$

На рис. 2а показан график функции (11), из которого видна особенность, отсутствующая для эффекта 3-го порядка, а именно – исчезновение тока при выполнении условия $5\omega^2\tau^2 = 1$. На рис. 2а эта ситуация указана стрелкой. Здесь $\xi_0 = 1/\sqrt{5} \approx 0.447$. Указанная особенность эффекта может лечь в основу компенсационного метода измерения постоянного τ . Для этого необходимо поместить графен в электрическое поле поляризованное по фигуре Лиссажу с отношением $\omega_1 : \omega_2 = 4 : 1$, и, меняя параметр ω так, чтобы отношение 4 : 1 не менялось, добиться исчезновения постоянного тока. Если это произойдет при $\omega = \omega_0$, то $\tau = 0.447\omega_0^{-1}$. Аналогичная ситуация имеет место для эффекта 7-го порядка с отношением 6 : 1 с тем отличием, что функ-

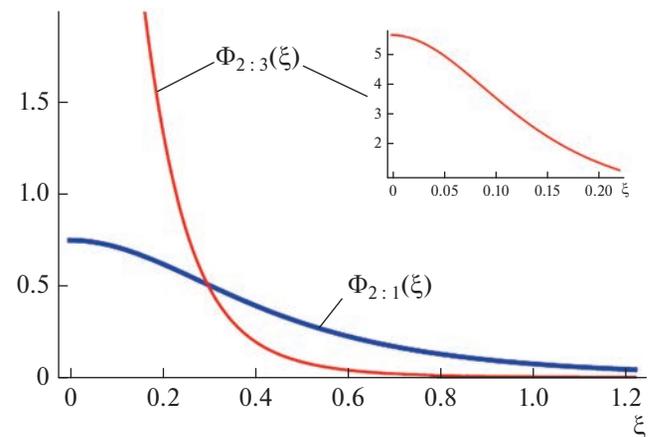


Рис. 1. Графики функций $\Phi_{2:1}(\xi)$ и $\Phi_{2:3}(\xi)$.

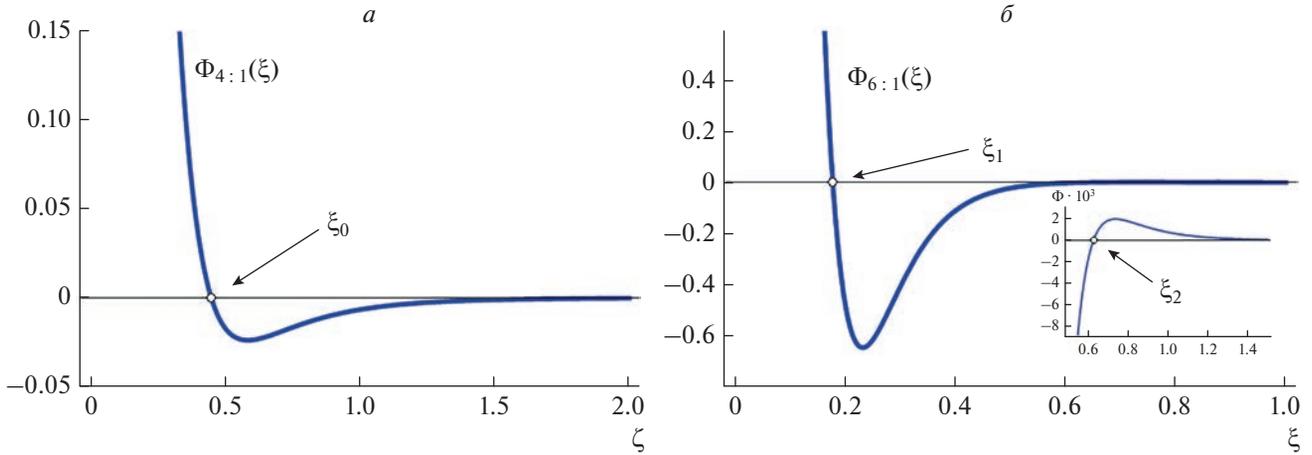


Рис. 2. Графики функций: $\Phi_{4:1}(\xi)$ (а) и $\Phi_{6:1}(\xi)$ (б).

ция $\Phi_{6:1}(\xi)$ имеет не один, а два корня (рис. 2б): при $\xi_1 \approx 0.175$ и $\xi_2 \approx 0.621$.

ДЕТЕКТОР КРАТНЫХ ЧАСТОТ

Помимо компенсационных методов диагностики процессов столкновений описанный выше эффект генерации постоянного тока может иметь еще одно применение, а именно, он может быть положен в основу работы устройства, пропускающего только те частоты ω_1 , которые по отношению к заданной ω_2 удовлетворяют условию (7). Назовем такое устройство детектором кратных частот. Последний должен состоять из следующих основных модулей (рис. 3): 1) система поляризаторов, формирующая на входе два ЭМ луча со взаимно ортогональными плоскостями поляризации; 2) фотоэлемент, рабочей средой которого является графеновый лист в термостате с подходящим температурным режимом; 3) фильтр

нижних частот, подавляющий гармоники плотности тока, наводимого в рабочей среде за счет суперпозиции ЭМ волн, распространяющихся от поляризаторов к фотоэлементу; 4) анализатор на выходе; 5) “реле” или “ключ”, управляющий анализатором. Последний компонент срабатывает в случае, когда $j_x^{dc} \neq 0$ (x – направление анализатора).

Если частота волны с поляризацией параллельной оси x окажется выше частоты второй волны ω , например, в 2 раза, то в рабочей среде возникнет постоянный ток. Это приведет к срабатыванию “реле”, открывающему анализатор, который, в свою очередь, пропустит волну с поляризацией параллельной x . В результате на выходе детектора будет волна с частотой 2ω .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные выше вычисления плотности тока, возникающего в дираковском кристалле за счет суперпозиции ЭМ волн, поляризованных во взаимно ортогональных направлениях, показали следующее. Во-первых, постоянная составляющая j_x^{dc} отлична от нуля, если частоты волн относятся как четное n к нечетному k целым числам, т.е. вектор \vec{E} описывает фигуру Лиссажу с отношением $n : k$. Причем частота тянущего поля E_x должна соответствовать четному числу n . Во-вторых, изученная генерация постоянного тока является эффектом $(n + k)$ -го порядка по амплитуде поля: $j_x^{dc} \propto E_1^k E_2^n$. В третьих, $j_x^{dc} \propto \Phi_{n,k}(\omega\tau)$, причем функция $\Phi_{n,k}(\omega\tau)$ для некоторых отношений $n : k$ меняет знак с изменением параметра ω , что может лечь в основу компенсационного метода измерения времени релаксации в системе.

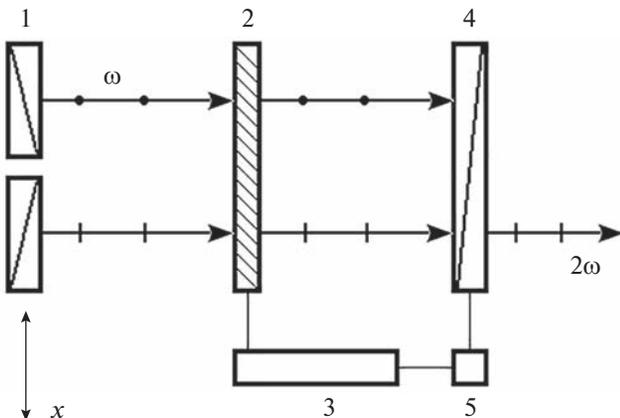


Рис. 3. Принципиальная схема детектора кратных частот.

Так как для вычисления плотности тока потребовалось разложение в степенные ряды по амплитудам электрических сигналов, последние должны иметь определенное ограничение сверху. Сделаем численную оценку верхней границы амплитуды напряженности электрического поля. Для следующих типичных значений параметров [26, 27]: $n_0 \sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $v_F = 10^8 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Delta \sim 0.13 \text{ эВ}$ и для характерного времени столкновений $\tau \sim 10^{-12} \text{ с}$ величина $\Delta/v_F \tau e$ имеет порядок $1.3 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, формула (8) может применяться, если напряженности поля значительно меньше чем $10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Для этих целей вполне подходят поля с напряженностями около $100 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, что вполне реализуемо на практике.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения Российской Федерации в рамках государственного задания. Название проекта “Распространение и взаимодействие уединенных волн в наноструктурах на основе дираковских материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bykov A.Y., Murzina T.V., Rybin M.G. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Art. No. 121413(R).
2. *Hong S.-Y., Dadap J.I., Petrone N. et al.* // Phys. Rev. X. 2013. V. 3. Art. No. 021014.
3. *An Y.Q., Rowe J.E., Dougherty D.B. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. Art. No. 115310.
4. *Lin K.-H., Weng S.-W., Lyu P.-W. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 151605.
5. *Gu T., Petrone N., McMillan J.F. et al.* // Nature Photonics. 2012. V. 6. P. 554.
6. *Zhang H., Virally S., Bao Q.L. et al.* // Opt. Lett. 2012. V. 37. P. 1856.
7. *Vermeulen N., Castello-Lurbe D., Cheng J.L. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2016. V. 6. Art. No. 044006.
8. *Unterrainer K., Keay B.J., Wanke M.C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 2973.
9. *Mikhailov S.A.* // Europhys. Lett. 2007. V. 79. Art. No. 27002.
10. *Mikhailov S.A., Ziegler K.* // J. Phys. Cond. Matter. 2008. V. 20. Art. No. 384204.
11. *Завьялов Д.В., Конченков В.И., Крючков С.В.* // ФТТ. 2009. Т. 51. № 10. С. 2033; *Zav'yalov D.V., Konchenkov V.I., Kryuchkov S.V.* // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 2157.
12. *Peres N.M.R., Bludov Y.V., Santos J.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. Art. No. 125425.
13. *Шорохов А.В., Пятаев М.А., Хвастунов Н.Н. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. № 12. С. 870; *Shorokhov A.V., Pyataev M.A., Khvastunov N.N. et al.* // JETP Lett. 2015. V. 100. P. 766.
14. *Mikhailov S.A.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. Art. No. 085432.
15. *Бадикова П.В., Глазов С.Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. V. 79. № 12. P. 1650; *Badikova P.V., Glazov S.Y.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 12. P. 1443.
16. *Бадикова П.В., Глазов С.Ю., Сыродоев Г.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 38; *Badikova P.V., Glazov S.Y., Syrodov G.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 30.
17. *Kryuchkov S.V., Kukhar E.I., Zav'yalov D.V.* // Physica E. 2013. V. 53. P. 124.
18. *Kryuchkov S.V., Kukhar E.I., Zav'yalov D.V.* // Phys. Wave Phenom. 2013. V. 21. P. 207.
19. *Cheng J.L., Vermeulen N., Sipe J.E.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art. No. 235320.
20. *Cheng J.L., Vermeulen N., Sipe J.E.* // Sci. Reports. 2017. V. 7. Art. No. 43843.
21. *Завьялов Д.В., Крючков С.В., Марчук Э.В.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. С. 21; *Zav'yalov D.V., Kryuchkov S.V., Marchuk E.V.* // Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. P. 915.
22. *Крючков С.В., Кухарь Е.И., Яковенко В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 12. С. 1759; *Kryuchkov S.V., Kukhar E.I., Yakovenko V.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 12. P. 1679.
23. *Кухарь Е.И., Крючков С.В., Ионкина Е.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 1. С. 101; *Kukhar E.I., Kryuchkov S.V., Ionkina E.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 1. P. 90.
24. *Khonina S.N., Ustinov A.V., Porfirev A.P.* // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 4112.
25. *Khonina S.N., Degtyarev S.A., Ustinov A.V. et al.* // Opt. Express. 2021. V. 29. Art. No. 18634.
26. *Zhou S.Y., Gweon G.-H., Fedorov A.V. et al.* // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 770.
27. *Mattausch A., Pankratov O.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. Art. No. 076802.
28. *Novikov D.S.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. Art. No. 245435.

Direct current generation in Dirac crystal in the field of the wave polarized by Lissajous figure

S. V. Kryuchkov^{a, b}, E. I. Kukhar^{b, *}, V. V. Tarasov^b

^aVolgograd State Socio-Pedagogical University, Volgograd, 400066 Russia

^bVolgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

*e-mail: eikuhar@yandex.ru

The constant component of the current density aroused in a Dirac crystal due to the alternating electric field of a wave polarized by the Lissajous figure has been calculated within the relaxation time approximation. The amplitude and frequency characteristics of direct current have been analyzed for the different frequency ratios. Some ways of applications of the studied effect have been discussed.

УДК 538.9

ПРОБЛЕМА ОПИСАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ МОД В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. А. А. Волков¹, С. В. Чучупал¹, *

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: MirrorMan@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Обсуждается проблема выбора модели для описания широких релаксационных полос поглощения — дисперсии в спектрах диэлектрического отклика веществ. Приводится пример преодоления трудности описания диэлектрических спектров жидкой воды заменой дебаевского релаксатора переторможенным лоренцевским осциллятором.

DOI: 10.31857/S0367676523702563, EDN: ZBVPXIV

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрическая спектроскопия (ДС) относится к числу эффективных методов исследования электродинамических свойств вещества. Информация о веществе извлекается путем анализа параметров электромагнитного излучения, произведённого с исследуемым образцом. Зондирование осуществляется кусочно-непрерывным сканированием, которое с помощью разных по технике экспериментальных методов может проводиться в широчайшем диапазоне спектра электромагнитных волн, реально — 10^{-5} – 10^{15} Гц [1–4]. Экспериментальные данные представляются в виде спектров диэлектрического отклика (диэлектрической проницаемости для диэлектриков и/или проводимости для проводников). Спектры сшиваются в частотные панорамы, которые в конечном счете выглядят как частотный ландшафт пиков поглощения и соответствующих им ступенек диэлектрической дисперсии. Информация о веществе содержится в расположении пиков, их интенсивности и ширине.

Извлечение информации из диэлектрических спектров представляет собой сложную физическую задачу, ее решению посвящено множество работ известных авторов [5–12], которыми проводился поиск диэлектрического отклика вещества методами статистической и термодинамической теорий. Для описания микроскопических процессов в веществе были найдены возможности представления их в диэлектрическом отклике набором простых одночастичных моделей дисперсии, составляющих сегодня основной практический инструментальный ДС. В качестве отправных и наиболее популярных утвердились модели

дебаевского релаксатора и лоренцевского осциллятора (в большом множестве вариантов) [9, 11–13]. В практике ДС и литературе в обороте находится масса таких моделей. С их помощью множеством исследователей и нами, в частности, решались задачи из области физики диэлектриков, сегнетоэлектриков, полупроводников, сверхпроводников, ионных проводников [14–16]. Было замечено, что при попытках углубленной интерпретации исходных диэлектрических панорам возникают проблемы несоответствия и даже явной противоречивости схожих по смыслу параметров, представляемых разными феноменологическими моделями. Это создает трудность в дальнейшем развитии теории. Простыми средствами (введением поправочных коэффициентов) усовершенствовать базу не удастся, возникает проблема оценки адекватности стартового феноменологического описания диэлектрического спектра и выбора первичной модели — единственно правильной для дальнейшего ее развития.

Ниже мы обсуждаем отмеченную трудность описания диэлектрических спектров и приводим пример ее преодоления для случая дебаевской диэлектрической релаксации в жидкой воде.

ПЕРВИЧНЫЙ ВЫБОР ДИСПЕРСИОННОЙ МОДЕЛИ

Технически ДС реализуется с применением большой линейки аппаратных методов: проводной импедансной спектроскопии, волноводной микроволновой спектроскопии, квазиоптической инфракрасной и оптической спектроскопии [1–4]. На стадии представления и интерпретации экспе-

риментальных данных специфичность экспериментальных методов нивелируется.

В контексте построения панорам ДС дополняют два других спектральных метода: рассеяние света и рассеяние нейтронов, — результаты которых, хотя опосредованно, могут выражаться в терминах диэлектрической восприимчивости и сравниваться с результатами ДС [17, 18]. В этом ряду ДС имеет несколько важных преимуществ. Первое — измеряемая величина $Z(\omega)$, комплексный импеданс, прямо пересчитывается в параметры материальных уравнений Максвелла: диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega)$, проводимость $\sigma(\omega)$ и обратные им электрический модуль $M(\omega)$ и сопротивление $\rho(\omega)$. Именно эти величины в первую очередь получают из статистических расчетов, что открывает возможность прямой сверки теории с экспериментом. Второе — рекордно широкий частотный рабочий диапазон 10^{-5} – 10^{15} Гц. Это свойство наполняет диэлектрические спектры большим количеством дисперсионных полос, перспективных для моделирования. Третье — возможность независимого измерения действительной и мнимой частей функции отклика, что позволяет наилучшим образом различать теоретические модели, используемые для подбора спектров [13]. Методы же комбинационного рассеяния света и рассеяния нейтронов позволяют определять только мнимую часть. Дополнительные ограничения на выбор модели накладывают интегральные соотношения Крамерса–Кронига [19]. При большой широте диапазона ДС эффективность их применения растет. Необходимость подгонять к спектру одновременно действительную и мнимую части диэлектрического отклика резко ограничивает пространство поиска и придает найденной модели однозначность.

При составлении диэлектрических панорам спектральные данные из разных частотных диапазонов унифицируются — приводятся к общим параметрам. Каким? Вспоминаем, что действительная и мнимая части $Z(\omega)$ получаются из экспериментально измеренных фазового и амплитудного сдвигов синусоидальной электромагнитной волны, зондирующей образец [1–4]. Пары действительной и мнимой частей $\epsilon(\omega)$, $\sigma(\omega)$, $M(\omega)$ или $\rho(\omega)$ происходят из $Z(\omega)$ на равных, т.е. эквивалентны. Эквивалентность содержит подвох: выбор пары для дальнейшего анализа зависит от воли исследователя. Цитируем: “Dipole relaxation behaviour is normally represented in terms of ϵ^* and electric conduction behaviour in terms of σ^* , Z^* , M^* or ρ^* ” [1]. Считается, что для ионных растворов и расплавов “it is more convenient to consider the electrical conductivity... or the complex electrical modulus” [20] (курсив наш). Слова, выделенные курсивом: “обычно” и “более удобно” — отражают неуверенность в единственности избранной модели. Такая неопределенность чревата путани-

цей, она “is a source of confusion when assessing the dielectric/electrical properties of a given material reported in the literature” [1]. Действительно, спектральные характеристики отклика в разных представлениях отличаются. Например, релаксации, выраженные в терминах $M(\omega)$, появляются на более высокой частоте, чем выраженные в терминах $\epsilon(\omega)$ [1]. Таким образом, получается, что выбор исследователем спектральных данных для моделирования осуществляется интуитивно, практически — наиболее доступным технически способом.

На следующем этапе — обработки спектральных данных — выбор стартовой феноменологической модели также зависит от предварительных представлений исследователя об исследуемом веществе. Среди большого количества моделей, предлагаемых статистической физикой, подходящую модель приходится просто угадывать. Задача выбора сравнительно проста для добротных резонансных мод и усложняется для сильно уширенных. Она становится совсем неопределенной с превращением полос поглощения в широкий бесструктурный фон.

Из сказанного следует, что процесс извлечения информации из диэлектрических спектров не строго детерминирован: на некоторых этапах он зависит от волевых решений исследователя. По этой причине, понятно, существенно разными могут быть параметры уравнений движения, лежащих в основе использованных феноменологических моделей. В уравнениях движения соотносятся параметры электромагнитного поля и вещества. В расчетные частоты колебаний, времена релаксации, длины и времена свободного пробега и т.п. “упрятывается” квантовая природа явлений [21]. Извлеченные из спектров параметры — найденные “из эксперимента” — являются, по сути, “вещью в себе”. Далее, по цепочке, они сами становятся исходной базой для разработки более детальных моделей.

ДЕБАЕВСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОЙ ВОДЕ

Давнюю образцовую задачу по теме интерпретации диэлектрического спектра предоставляет вода. В жидкой фазе ее диэлектрический отклик выглядит как мощный $\epsilon(\omega)$ -колокол диэлектрических потерь. Его изучение продолжается десятилетиями, но молекулярное происхождение так и остается непонятным [22]. Нерешенную задачу на уровне ДС составляет описание спада потерь на высоких частотах. Для подавления высокочастотных потерь предлагаются специальные модели, в частности, например, модель случайной частотной модуляции (SFM-модель) [23]. В свете сказанного в предыдущем параграфе мы полагаем, что проблема может быть снята переформулировкой задачи, а именно: переходом к более адек-

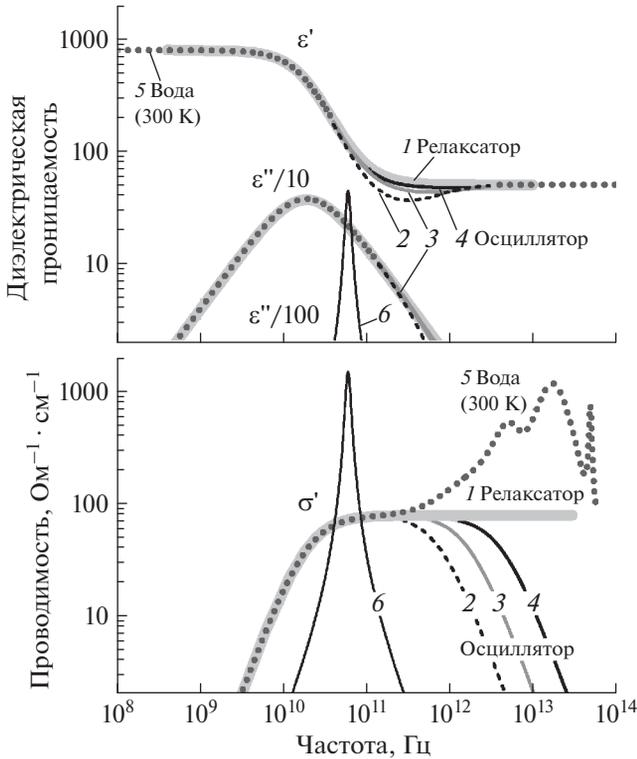


Рис. 1. Сравнение диэлектрических контуров релаксатора (1) (кривая 1) и переторможенного осциллятора (2) (кривые 2, 3, 4) между собой и с диэлектрическими спектрами жидкой воды, построенными согласно справочным данным [26, 27] (точечные кривые 5). Модельные параметры релаксатора (кривая 1): $\Delta\epsilon = 74$, $\nu_D = 19$ ГГц – и “эквивалентного” осциллятора: $\Delta\epsilon = 74$, $\nu_0 = 120$ ГГц (кривая 2), 180 ГГц (кривая 3), 280 ГГц (кривая 4) с синхронно увеличивающимся затуханием по закону $\gamma = 2\pi\nu_0^2/\nu_D$. Кривая 6 – контур исходного незаторможенного осциллятора с $\omega_0 > \gamma$ ($\omega_0 = 2\pi\nu_0 = 380$ ГГц, $\gamma = 63$ ГГц).

ватному представлению исходных “экспериментальных” спектров. Кавычки напоминают, что выбор подачи спектров неоднозначен.

ДС-исследования жидкой воды, наполняющие литературу, сходны по представлению диэлектрических спектров в терминах диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ и описанию дебаевской релаксации феноменологической моделью дебаевского релаксатора:

$$\epsilon_D(\omega) = \Delta\epsilon / (1 + i\omega\tau_D), \quad (1)$$

где $\Delta\epsilon$ – диэлектрический вклад, τ_D – время релаксации. Наш подход состоит в том, чтобы рассматривать эти же спектры на языке проводимости $\sigma(\omega)$ и описывать их моделью лоренцевского осциллятора:

$$\epsilon_L(\omega) = \Delta\epsilon\omega_0^2 / (\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma), \quad (2)$$

где ω_0 – собственная частота осциллятора и γ – затухание, для случая $\gamma \gg \omega_0$ (случая переторможенного осциллятора).

Спектр $\sigma'(\omega)$ получается простым умножением $\epsilon''(\omega)$ на частоту: $\sigma'(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega)$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Диэлектрические потери в этом случае относятся не к периоду поля, как это принято, а к единице времени. Верно, что это “сводится к введению вместо $\epsilon''(\omega)$ новой функции $\sigma(\omega)$; этим переобозначением исчерпывается физический смысл этой функции” [19]. Однако, подобно иллюзии “Ваза Рубина”, диэлектрический спектр воды неоднозначен для восприятия: если в стандартной форме $\epsilon''(\omega)$ в нем принято видеть переориентацию молекулярных диполей [24], то в предлагаемой нами форме $\sigma'(\omega)$ мы усматриваем микроскопическую картину, альтернативную стандартной, а именно – трансляционное перемещение однозарядных ионов H_3O^+ и OH^- (в форме электролитических эффектов Дебая–Хюккеля–Фалькенхагена [25]).

На языке проводимости меняется взгляд на давнюю для ДС проблему. Ее порождает повсеместное использование для описания дебаевской релаксации релаксационной формулы (1), которая на высоких частотах дает неустраняемый нефизичный вклад в проводимость. Причина появления этого вклада понятна, если помнить, что исходное диффузионное уравнение движения для релаксации не учитывает быструю вторую производную координаты по времени.

Обратимся к привычному для спектроскопистов факту, что форма спектра дебаевского релаксатора (1) близка к спектру отклика переторможенного лоренцевского осциллятора (2). Сопоставление моделей представлено на рис. 1. Спектры отклика релаксатора и переторможенного осциллятора наложены на отклик дебаевской релаксации воды, построенный согласно справочным данным [26, 27], который в данном случае служит фоном. Из показанных спектров $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ и $\sigma'(\omega)$ видно, что спектры диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\omega)$ релаксатора и переторможенного осциллятора отличаются незначительно. Лишь в области частот 10^{11} – 10^{12} Гц осциллятор дает небольшой провал, находящийся на пределе экспериментального обнаружения по отношению к релаксатору. В спектре диэлектрических потерь $\epsilon''(\omega)$ релаксатор и переторможенный осциллятор практически неразличимы.

В то же самое время, спектры $\sigma'(\omega)$ релаксатора и переторможенного осциллятора различаются кардинально. При этом низкочастотное плечо трапеции $\sigma'(\omega)$ осциллятора тоже идеально повторяет отклик релаксатора (кривая 1), но на высоких частотах трапеция $\sigma'(\omega)$ (кривые 2, 3 и 4) уходит вниз по отношению к горизонтальной полке диэлектрических потерь релаксатора. На высоких частотах спектр $\sigma'(\omega)$ релаксатора не за-

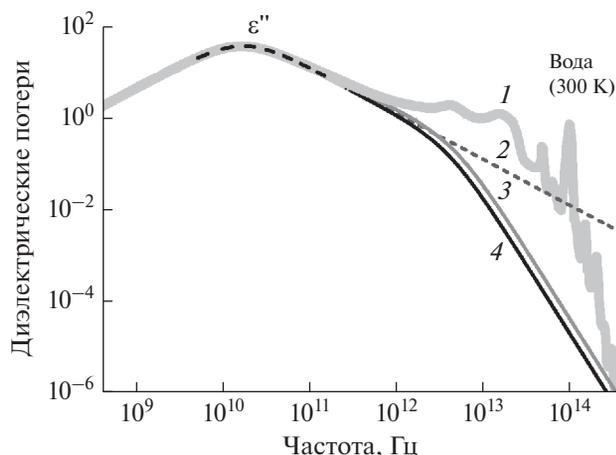


Рис. 2. Попытки описания высокочастотного фонового поглощения жидкой воды [26, 27] (кривая 1) тремя моделями: дебаевского релаксатора (1) (кривая 2), случайной частотной модуляции [23] (кривая 3) и переторможенного осциллятора (2) (кривая 4).

висит от частоты (имеет бездисперсионный вид). В этом кроется суть проблемы: частотный интеграл проводимости $\sigma'(\omega) = \text{const}$ расходится, что не соответствует соотношениям Крамерса–Кронига [19]. Таким образом, использование усеченного во времени подхода для описания спектра проводимости на частотах выше характерной частоты релаксации некорректно.

На рис. 2 показано, как замена дебаевского релаксатора лоренцевским осциллятором на этапе обработки спектров снимает проблему их дальнейшей интерпретации. Продемонстрировано совпадение графиков простого переторможенного осциллятора со спектром диэлектрических потерь, рассчитанным в рамках сложной статистической теории [23].

Перспективность предлагаемого нами подхода мы демонстрируем в недавно вышедших работах [28, 29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неопределенность первичного выбора феноменологической модели для описания релаксационных мод в спектре диэлектрического отклика веществ названа важной причиной трудности дальнейшей микроскопической интерпретации экспериментальных данных в диэлектрической спектроскопии. Представлен пример преодоления трудности этого типа для случая описания дебаевской релаксации в жидкой воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kremer F., Schönhals A.* Broadband dielectric spectroscopy. Berlin: Springer, 2003. 750 p.

2. *Kaatz U.* // Meas. Sci. Technol. 2013. V. 24. No. 1. Art. No. 012005.

3. *Dissado L.* // In: Springer handbook of electronic and photonic materials. Cham: Springer International Publishing AG, 2017. P. 219.

4. *Woodward W.H.H.* // In: Broadband dielectric spectroscopy: a modern analytical technique. Washington: Amer. Chem. Soc., 2021. P. 3.

5. *Fröhlich H.* // Trans. Faraday Soc. 1946. V. 42. Art. No. A003.

6. *Cochran W.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. No. 36. P. 387.

7. *Huber D.L., Van Vleck J.H.* // Rev. Mod. Phys. 1966. V. 38. No. 1. P. 187.

8. *Silverman B.D.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. No. 1. P. 203.

9. *Barker A.S. Jr.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. No. 10. P. 4071.

10. *Dieterich W., Fulde P., Peschel I.* // Adv. Phys. 1980. V. 29. No. 3. P. 527.

11. *Jonscher A.K.* // J. Physics D. 1999. V. 32. No. 14. P. R57.

12. *Dyre J.C., Schröder T.B.* // Rev. Mod. Phys. 2000. V. 72. No. 3. P. 873.

13. *Buixaderas E., Kamba S., Petzelt J.* // Ferroelectrics. 2004. V. 308. No. 1. P. 131.

14. *Petzelt J., Kozlov G.V., Volkov A.A.* // Ferroelectrics. 1987. V. 73. No. 1. P. 101.

15. *Kozlov G., Volkov A.* // Top. Appl. Phys. 1998. V. 74. P. 51.

16. *Волков А.А., Прохоров А.С.* // Изв. вузов. Радиофиз. 2003. Т. 46. № 8–9. С. 732; *Volkov A.A., Prokhorov A.S.* // Radiophys. Quantum Electron. 2003. V. 46. No. 8–9. P. 657.

17. *Nielsen O.F.* // Annu. Rep. Prog. Chem. C. 1993. V. 90. P. 3.

18. *Bellissent-Funel M.-C., Teixeira J.* // J. Mol. Struct. 1991. V. 250. No. 2–4. P. 213.

19. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Том VIII. Электродинамика сплошных сред. 2-е изд. М.: Наука, 1982. 621 с.

20. *Kaatz U., Feldman Y.* // Meas. Sci. Technol. 2006. V. 17. No. 2. P. R17.

21. *Туров Е.А.* Материальные уравнения электродинамики. М.: Наука, 1983. 158 с.

22. *Elton D.C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. No. 28. P. 18739.

23. *Shiraga K., Tanaka K., Arikawa T. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. No. 41. P. 26200.

24. *Del Valle J.C., Aragón C., Marqués M.I., Gonzalo J.A.* // Ferroelectrics. 2014. V. 466. No. 1. P. 166.

25. *Atkins P., de Paula J.* Physical Chemistry. 8th ed. N.Y.: OUP, 2006. 1072 p.

26. *Ellison W.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. V. 36. No. 1. P. 1.

27. *Querry M.R., Wieliczka D.M., Segelstein D.J.* // In: Handbook of optical constants of solids II. San Diego: Academic Press, 1998. P. 1059.

28. *Васин А.А., Волков А.А.* // ЖТФ. 2020. Т. 65. № 9. С. 1470; *Vasin A.A., Volkov A.A.* // Tech. Phys. 2020. V. 65. No. 9. P. 1411.

29. *Volkov A.A., Chuchupal S.V.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 365. Art. No. 120044.

The problem of description of relaxation modes in the dielectric spectroscopy**A. A. Volkov^a, S. V. Chuchupal^a, ***^a *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*^{*}*e-mail: MirrorMan@yandex.ru*

The problem of a model choice for description of broad absorption—dispersion relaxation bands in the dielectric spectroscopy is discussed. An example of the spectra processing difficulty negotiation by replacing the Debye relaxation with the overdamped Lorentzian is given.

УДК 621.396.677

ФАЗИРОВАННАЯ АНТЕННАЯ РЕШЕТКА С ЦИФРОВОЙ СХемой ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОЛУЧЕВОЙ ДИАГРАММЫ НАПРАВЛЕННОСТИ

© 2023 г. Лу Гомин¹ *, П. Н. Захаров¹, А. Ф. Королев¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, кафедра фотоники и физики микроволн, Москва, Россия

*E-mail: luguoming.hit@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Предложена цифровая схема формирования многолучевого излучения для реализации беспроводных систем связи следующего поколения; параметры и структура плоской антенной решетки обеспечили изоляцию между портами не менее 15 дБ; проведены экспериментальные измерения характеристик излучения многолучевой диаграммы направленности перестраиваемой цифровой схемы формирования лучей в горизонтальной и вертикальной плоскостях излучения.

DOI: 10.31857/S0367676523702575, EDN: XVTGAC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время многолучевые антенные решетки с цифровой схемой формирования многолучевой диаграммы направленности начинают применяться в пятом поколении сетей мобильной связи (5G) [1]. В сетях 5G и в следующих поколениях беспроводной связи (6G) многолучевая диаграмма используется для формирования направленного излучения/приема радиоволн от базовой станции сразу на нескольких абонентов, а также для отслеживания направления на каждого отдельного абонента, обеспечивая таким образом наилучшие условия передачи сигнала [1, 2, 11, 18]. Многолучевая диаграмма приводит к большей доступности широкополосной мобильной связи.

Одной из ключевых технологий для реализации сетей сотовой связи 5G является использование в составе базовых станций многоэлементных антенных решеток [2]. Соответствующие системы получили наименование Массивных систем связи с разнесенным приемом и передачей (Massive MIMO). Антенные решетки, используемые в MIMO, состоят из множества антенных элементов, имеющих слабую степень корреляции [3–5]. Излучатели расположены друг к другу под прямым углом, что позволяет добиться эффективного дублирования сигнала под разными углами [6–8, 17]. Технология MIMO успешно применяется в сетях четвертого поколения. В 5G сетях качество сигнала улучшается при приеме сигнала сразу несколькими антеннами за счет разнесенного

приема, скорость передачи данных возрастает практически пропорционально количеству антенн [2, 9–11]. 5G сети будут обеспечивать значительно большую пропускную способность каналов, что позволит удовлетворить бурно возрастающие запросы пользователей и обеспечить высокую эффективность потребляемой энергии [2, 11].

Методы формирования многолучевой диаграммы направленности в фазированных антенных решетках по формам реализации делятся на аналоговые и цифровые [3, 4, 12]. В аналоговых методах формирования многолучевой диаграммы применяются матричные схемы, линзы, структуры с волноводом в подложке и микро-электромеханические системы.

В настоящее время матрица Батлера, матрица Бласса и матрица Нолена получили широкое применение в формировании многолучевой диаграммы направленности антенных решеток в системах беспроводной радиосвязи [13, 14]. В матрице Батлера выполняется пространственное преобразование Фурье и обеспечивается $2n$ ортогональных лучей, эти лучи являются линейно независимыми комбинациями диаграмм направленности всех антенных излучателей. При излучении многих лучей схема приводит к неизбежным пересечениям. В матрице Бласса используются направленные ответвители и линии передачи, обеспечивающие сдвиги фаз для формирования многолучевой диаграммы антенной

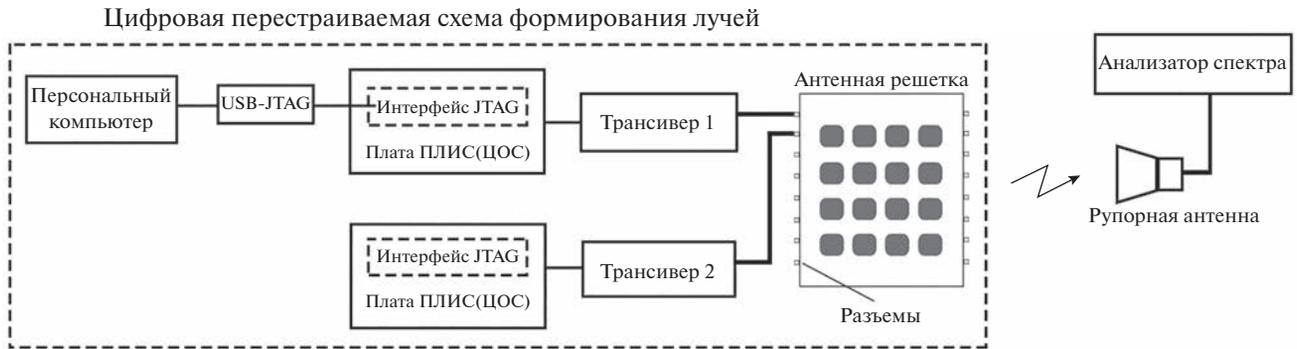


Рис. 1. Блок-схема цифрового формирования многолучевой диаграммы направленности и проведения измерений.

решетки. При возбуждении нескольких входных портов матрица Бласса может излучать несколько лучей одновременно. При излучении множества лучей данная схема требует большого количества линий соединения. Схема на основе матрицы Но-лена выполняет дискретное преобразование Фурье для выходных портов. Для формирования заданной диаграммы направленности вычисляются амплитуды и фазовые сдвиги входных сигналов. Линза может сформировать несколько лучей без использования аналоговых компонентов (ответвителей, переключателей и фазовращателей). Фазовые сдвиги (временные задержки) при прохождении радиоволн в линзе обеспечивают возможность формирования многолучевого излучения.

В последние годы интегрированные волноводы в подложке (SIW – Substrate Integrated Waveguide), Микроволновые монолитные интегральные схемы (ММИС – Monolithic Microwave Integrated Circuit) и Микро-электромеханические системы (MEMS – Micro-Electro-Mechanical System) часто используются в антенных решетках для реализации многолучевой диаграммы излучения. Цифровое образование диаграммы направленности антенны обеспечивает формирование множества независимо настраиваемых и динамически перенастраиваемых лучей; цифровая антенная решетка (ЦАР) представляет собой совокупность аналого-цифровых каналов с общим фазовым центром; в ЦАР формирование диаграммы направленности осуществляется в цифровой форме и без использования аналоговых фазовращателей [15, 16]. ЦАР позволяет контролировать и компенсировать паразитные изменения амплитуды и фазы сигналов на трассе распространения между приемопередатчиками, а также применять крупноапертурные антенные решетки при высоких градиентах изменения температуры по их раскрытию [15, 16]. В данной работе исследовалась микрополосковая форма реализации фазированной антенной решетки (ФАР) с цифровой схемой формирования лучей.

СТРУКТУРА И ПАРАМЕТРЫ ПЛОСКОЙ ФАР ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВЗАИМНОЙ СВЯЗИ

Для уменьшения взаимной электромагнитной связи между излучающими элементами ФАР и фидерами была использована структура, состоящая из семи слоев. На верхнем слое размещаются антенные элементы с расположением 4×4 , далее: диэлектрик-1 (Arlon AD255 с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 2.55$ и толщиной 2.032 мм), земля (медь), связующий диэлектрик-2 (FR-4 с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 4.34$ и толщиной 0.1 мм), земля (медь), диэлектрик-3 (Rogers 4003 с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 3.55$ и толщиной 0.305 мм), фидерные линии (медь). Использовались элементы в виде прямоугольников размером 16×12.8 мм со скругленными краями. Данная форма и параметры элементов были выбраны посредством 3D электромагнитного моделирования с целью обеспечения широкой полосы частот от 6.8 до 7.4 ГГц. Все широкие стороны элементов в решетке располагались параллельно друг другу (рис. 1).

Расстояния между центрами элементов в горизонтальном и вертикальном направлениях были равны 20 мм. На нижнем слое фидерные линии размещены симметрично в левой и правой частях, ширина фидерной линии 0.58 мм обеспечила импеданс 50 Ом для согласования подводящих кабелей и элементов решетки. Фидерные линии возбуждают элементы через переходные отверстия.

ПРОГРАММНО-ПЕРЕСТРАИВАЕМАЯ ЦИФРОВАЯ СХЕМА ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОЛУЧЕВОЙ ДИАГРАММЫ НАПРАВЛЕННОСТИ

В работе представлена цифровая перестраиваемая схема вместо сложной аналоговой фидерной системы для формирования лучей. Программирование ПЛИС для формирования определенной диаграммы направленности осуществлялось по-

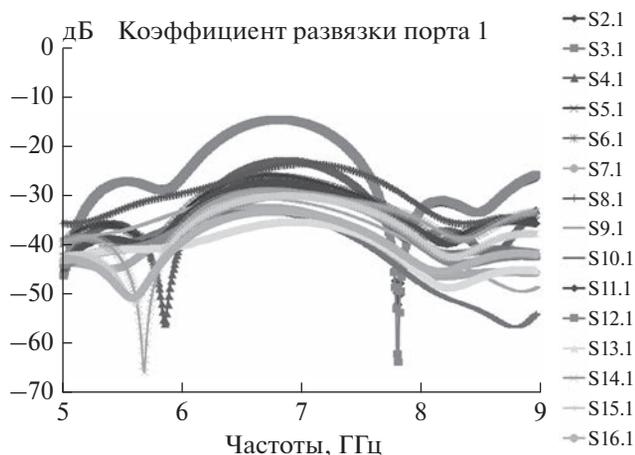


Рис. 2. Коэффициенты развязки (изоляции) первого порта антенной решетки.

средством загрузки разработанных микрокодов с ПК через JTAG-интерфейс. Цифровые сигналы поступали на 16 трансиверов, преобразовывались трансиверами на радиочастоту и через СВЧ-кабели подключались к элементам антенной решетки.

Были разработаны микрокоды на языке VHDL для платы с ПЛИС Xilinx XC7K325T-676FFG для возбуждения плоской ФАР. Разработанные микрокоды осуществляют формирование сигналов для элементов ФАР и обеспечивают интерфейс с трансиверами. Микрокоды позволяют формировать многолучевую диаграмму направленности цифровым способом. Для каждого элемента ФАР использовались ядра DDS (Direct Digital Frequency Synthesis) в ПЛИС. Каждое ядро формировало синусоидальный сигнал с фазой, определяемой необходимыми углами луча к нормали и номером элемента ФАР. Цифровая перестраиваемая схема формирования многолучевой диаграммы направленности экспериментальных измерений показана на рис. 1, в целях упрощения отображения на рис. 1 показаны только 2 трансивера и 2 платы ЦОС с ПЛИС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ПЕРЕСТРАИВАЕМОМ ЦИФРОВОМ ФОРМИРОВАНИИ ЛУЧЕЙ

Вначале были определены коэффициенты развязки между портами антенной решетки. Поскольку формирование многолучевой диаграммы направленности осуществляется методом суперпозиции и весовые коэффициенты сигналов вычисляются в предположении идеальной развязки между элементами, значения коэффициентов изоляции менее 10 дБ приведут к деформации

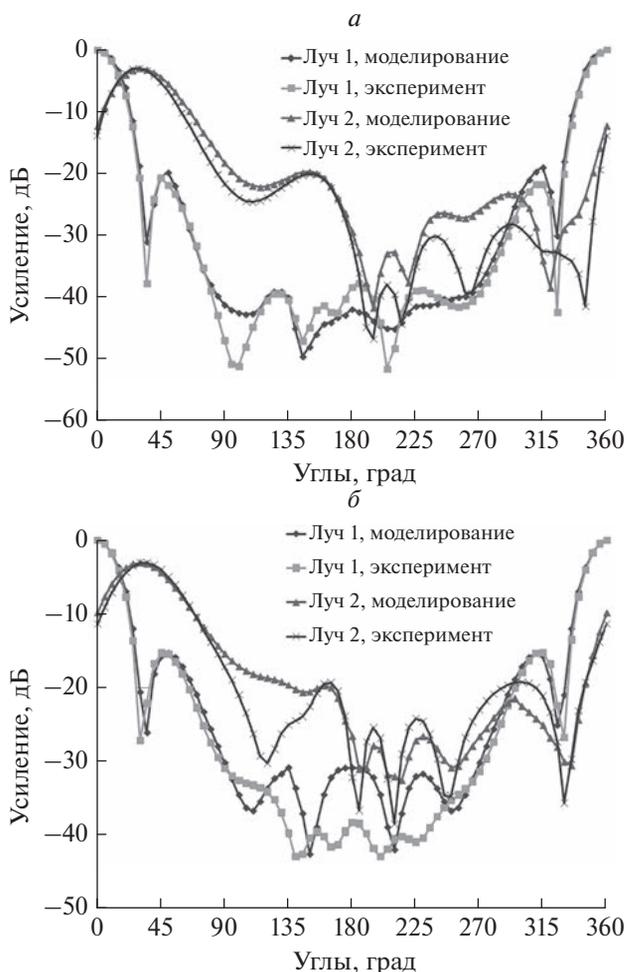


Рис. 3. Сформированная двухлучевая диаграмма направленности в горизонтальной плоскости (а). Сформированная двухлучевая диаграмма направленности в вертикальной плоскости (б).

диаграммы направленности, уменьшению КНД лучей и отклонению их направлений от расчетных [9, 19].

Экспериментальные измерения S-параметров разработанной антенной решетки проводились с помощью векторного анализатора цепей Rohde&Schwarz ZVA-40 с 4 измерительными портами. При измерениях коэффициента развязки первый порт векторного анализатора подключался к первому порту антенной решетки, третий порт векторного анализатора подключался поочередно к каждому порту антенной решетки, другие свободные порты антенной решетки к согласованной нагрузке, полоса частот измерений 5.5–8.5 ГГц, результаты экспериментальных измерений коэффициентов развязки первого порта антенной решетки показаны на рис. 2. По аналогии были проведены экспериментальные измерения коэффициентов развязки других портов

Таблица 1. Сравнение результатов экспериментальных измерений и моделирования двухлучевой диаграммы направленности цифровой антенной решетки в горизонтальной плоскости

Луч 1		
Характеристики излучения	Эксперимент	Моделирование
Направление луча, град	0	0
Коэффициент усиления, дБи	16.8	17
Ширина основного лепестка по уровню –3 дБ, град	26	28
Уровень максимального бокового лепестка, дБ	–20.7	–19
Луч 2		
Характеристики излучения	Эксперимент	Моделирование
Направление луча, град	30	30
Коэффициент усиления, дБи	13.8	14.2
Ширина основного лепестка по уровню –3 дБ, град	35	40
Уровень максимального бокового лепестка, дБ	–17.1	–16.9

Таблица 2. Сравнение результатов экспериментальных измерений и моделирования двухлучевой диаграммы направленности цифровой антенной решетки в вертикальной плоскости

Луч 1		
Характеристики излучения	Эксперимент	Моделирование
Направление луча, град	0	0
Коэффициент усиления, дБи	16.8	17.1
Ширина основного лепестка по уровню –3 дБ, град	26	28
Уровень максимального бокового лепестка, дБ	–15.3	–15
Луч 2		
Характеристики излучения	Эксперимент	Моделирование
Направление луча, град	30	30
Коэффициент усиления, дБи	13.5	14.2
Ширина основного лепестка по уровню –3 дБ, град	36	39
Уровень максимального бокового лепестка, дБ	–15.9	–16.3

антенной решетки. Результаты измерений показали, что коэффициент развязки портов антенной решетки составляет не менее 15 дБ.

Экспериментальные измерения характеристик диаграммы излучения перестраиваемой многолучевой цифровой ФАР было проведено на стенде, состоящем из антенной решетки с 16 патчами, платы с ПЛИС, ЭВМ и разработанных трансиверов [7, 12]. Рупорная антенна и анализатор спектра Rohde&Schwarz FSVR40 использовались в качестве детектора мощности. Измерения проводились на открытом пространстве, антенная решетка и рупор размещались на расстоянии 6 м (более десяти длин волны), что можно считать дальней зоной излучения, частота измерения 7.15 ГГц. Схема проведения экспериментальных измерений диаграммы направленности показана на рис. 1.

Для формирования лучей использовалась суперпозиция групп сигналов возбуждения, каждая из

которых отвечала за формирование определенного луча. На рис. 3а показана диаграмма направленности для двух лучей в горизонтальной плоскости. На рис. 3б представлена диаграмма направленности для двух лучей в вертикальной плоскости.

Из рис. 3а видно, что в горизонтальной плоскости первый луч излучается в направлении нормали к плоскости антенной решетки, второй луч – в направлении 30° относительно нормали. Из рис. 3б видно, что в вертикальной плоскости первый луч излучается в направлении нормали к плоскости антенной решетки, второй луч – в направлении 30° относительно нормали. Результаты экспериментальных измерений двухлучевой диаграммы в горизонтальной и вертикальной плоскостях представлены в табл. 1 и 2 соответственно, из которых видно соответствие результатов моделирования и измерений в пределах 2 дБ по коэффици-

енту усиления, 5 дБ по уровню боковых лепестков, 6 градусов по ширине основного лепестка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная программно-перестраиваемая схема формирования многолучевой диаграммы направленности позволяет обеспечить формирование заданной лучевой структуры в горизонтальной и вертикальной плоскостях цифровым методом. Схема обеспечивает преимущества относительно аналоговых решений ввиду гибкого управления лучевой структурой и возможности независимой передачи информации по каждому из лучей. Изоляция между портами антенной решетки составила более 15 дБ, что обеспечивает корректность формирования многолучевой диаграммы.

Экспериментально измеренный коэффициент направленного действия (КНД) разработанной программно-перестраиваемой ЦАР при двухлучевой диаграмме составил 16.8 и 13.8 дБ и для первого (в направлении нормали) и второго (в направлении 30°) лучей соответственно. Сопоставление результатов экспериментальных измерений и моделирования двухлучевой диаграммы направленности показало соответствие по значению КНД в пределах 2 дБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Osseiran A., Boccardi F., Braun V.* // Commun. Mag. 2014. V. 52. No. 5. P. 26.
2. *Кушназаров А.А.* // Сб. матер. всеросс. студ. форума “Инженерные кадры – будущее инновационной экономики России”. Ч. 3. 2018. С. 88.

3. *Слюсар В.И.* // Первая миля. 2018. № 1. С. 72.
4. *Слюсар В.И.* // Первая миля. 2018. № 2. С. 74.
5. *Бакулин М.Г., Варукина Л.А., Крейнделин В.Б.* Технология ММО. Принципы и алгоритмы. М.: Горячая линия – Телеком, 2014. 244 с.
6. *Muhannad Y. Muhsin, Ali J. Salim, Jawad K. Ali* // Prog. Electromagn. Res. C. 2022. V. 118. P. 247.
7. *Ting P.-H., Yu S.-H., Huang Z.-W. et al.* // Access. 2022. V. 10. P. 236.
8. *Chataut R., Akl R.* // Sensors. 2020. V. 20. No. 10. Art. No. 2753.
9. *Abdullah M., Altaf A., Anjum M.R. et al.* // Access. 2021. V. 9. P. 91593.
10. *Hussain R., Abou-Khousa M., Iqbal N. et al.* // Sensors. 2022. V. 22. No. 5. Art. No. 1808.
11. *You X., Wang C.-X., Huang J. et al.* // Sci. China Inf. Sci. 2021. V. 64. Art. No. 110301.
12. *Лу Гомин, Захаров П.Н., Королев А.Ф.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 1. С. 50; *Lu Guoming, Zakharov P.N., Korolev A.F.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 1. P. 40.
13. *Guo Y.J., Ansari M., Fonseca N.J.G.* // J. Microwaves. 2021. V. 1. No. 3. P. 704.
14. *Dimitrios I.L., Ntetsikas N., Paschaloudis K.D. et al.* // Electronics. 2020. V. 9. No. 8. Art. No. 1331.
15. *Гениатулин К.А., Носов В.И.* // Вестн. СибГУТИ. 2009. № 4. С. 11.
16. *Слюсар В.И.* // Первая миля. 2008. № 4. С. 10.
17. *Галкин В.А.* Цифровая мобильная радиосвязь. М.: Горячая линия – Телеком, 2012. 592 с.
18. *Bailey W.H., Cotts B.R.T., Dopart P.J.* // Access. 2020. V. 8. Art. No. 140792.
19. *Jiang W., Cui Y., Liu B. et al.* // Access. 2019. V. 7. P. 112554.

Phased antenna array with digital scheme formation multibeam radiation pattern

Lu Guoming^a, *, P. N. Zakharov^a, A. F. Korolev^a

^a *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Department of Photonics and Microwave Physics, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: luguoming.hit@gmail.com*

A digital synthesis of multibeam radiation pattern is implemented. The parameters and structure of the designed planar antenna array provided isolation between the ports of more than 15 dB. Measurements of the multibeam radiation pattern in the horizontal and vertical radiation planes were carried out.

УДК 517.957

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕМЕЖАЕМОСТИ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ ФАЗОВОЙ СИНХРОНИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ СО СЛОЖНОЙ ТОПОЛОГИЕЙ АТТРАКТОРА

© 2023 г. А. А. Тарасова¹ *, О. И. Москаленко¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского”,
Саратов, Россия

*E-mail: tarasova121200@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Исследовано перемежающееся поведение вблизи границы фазовой синхронизации для систем со сложной топологией аттрактора. С помощью расчета статистических характеристик длительностей ламинарных фаз установлено, что в случае относительно слабой расстройки между системами на границе фазовой синхронизации имеет место перемежаемость “игольного ушка”.

DOI: 10.31857/S0367676523702587, EDN: PSCOIR

ВВЕДЕНИЕ

Феномен хаотической синхронизации является одним из наиболее интересных и важных явлений современной теории колебаний, привлекающих пристальное внимание большого количества ученых [1–3]. Интерес к этому явлению обусловлен как его фундаментальностью, так и широким спектром практических применений.

Одним из типов хаотической синхронизации является фазовая синхронизация [4, 5]. Она означает, что происходит захват фаз хаотических сигналов, при этом амплитуды этих сигналов остаются несвязанными друг с другом и выглядят хаотическими. На границе фазовой синхронизации наблюдается перемежающееся поведение, причем тип перемежаемости, реализуемый в данном случае зависит от величины расстройки между системами. В случае относительно слабой расстройки этот тип поведения классифицируется как перемежаемость “игольного ушка” [6], при большой расстройке наблюдается перемежаемость “кольца” [7]. Статистические характеристики для этих типов перемежаемости являются, соответственно, тоже различными.

Результаты, полученные в контексте перемежающейся фазовой синхронизации, затрагивают ограниченный класс динамических систем. Это, как правило, системы, характеризующиеся аттрактором ленточного типа или системы с относительно простой топологией аттрактора [8]. Однако, известны системы с более сложной

(двулистной) структурой [8, 9], например, с аттрактором типа двойной спирали, подобных исследований для которых до настоящего времени проведено не было. Поэтому целью настоящей работы является исследование характеристик перемежающегося поведения, имеющего место на границе фазовой синхронизации в системах со сложной (двулистной) топологией аттрактора.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Коротко остановимся на основных терминах и определениях. В основе концепции фазовой синхронизации лежит понятие мгновенной фазы $\varphi(t)$ хаотического сигнала, которая может вводиться в рассмотрение несколькими разными способами [1, 5]. Одним из самых распространенных из них является введение фазы как угла поворота в полярной системе координат.

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{y}{x}, \quad (1)$$

при этом все траектории на плоскости (x, y) должны вращаться вокруг начала координат, не пересекая и не огибая его. О наличии фазовой синхронизации говорят в том случае, когда фазы хаотических сигналов взаимодействующих систем оказываются захваченными, т.е. выполняется условие:

$$|\Delta\varphi(t)| = |\varphi_2(t) - \varphi_1(t)| < \operatorname{const}, \quad (2)$$

где $\varphi_1(t)$ и $\varphi_2(t)$ – мгновенные фазы этих систем.

Как отмечалось во Введении, переход от асинхронного состояния к фазовой синхронизации происходит через перемежаемость [6, 7]. В этом случае зависимость разности фаз от времени представляет собой чередование участков, где выполняется условие захвата фаз, называемых синхронными или ламинарными фазами поведения, и достаточно резких скачков на величину 2π , называемых турбулентными всплесками.

Для определения типа перемежаемости, наблюдаемого вблизи границы фазовой синхронизации, необходимо произвести расчет статистических характеристик длительностей ламинарных фаз: распределений длительностей ламинарных фаз при фиксированных значениях управляющих параметров и зависимости средней длительности ламинарных фаз от параметра надкритичности (параметра связи). Для режима перемежаемости “игольного ушка” характерен экспоненциальный характер распределения длительностей ламинарных фаз

$$N(\tau) = \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\tau}{T}\right), \quad (3)$$

а зависимость средней длительности ламинарных фаз от параметра надкритичности подчиняется закономерности:

$$T = \exp\left(k|\varepsilon - \varepsilon_c|\frac{1}{2}\right), \quad (4)$$

где k – некоторая положительная константа, ε_c – критическое значение управляющего параметра (параметра связи ε), соответствующее границе фазовой синхронизации [6, 10, 11].

ОБЪЕКТ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выступают две одинаправленные связанные системы Лоренца:

$$\begin{aligned} \dot{x}_{1,2} &= \sigma(y_{1,2} - x_{1,2}) - \varepsilon_{1,2}(x_{2,1} - x_{1,2}), \\ \dot{y}_{1,2} &= r_{1,2}x_{1,2} - y_{1,2} - x_{1,2}z_{1,2}, \\ \dot{z}_{1,2} &= -bz_{1,2} + x_{1,2}y_{1,2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\sigma = 10$, $b = \frac{8}{3}$, $r_1 = 40$, $r_2 = 35$ – управляющие параметры; $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon$ – параметры связи [12]. При выбранных значениях управляющих параметров аттракторы обеих систем характеризуются двулистной структурой, что не позволяет ввести в рассмотрение фазы хаотических сигналов исследуемых систем традиционным способом (см. предыдущий раздел).

Для введения фаз взаимодействующих систем Лоренца по аналогии с работой [13] использовал-

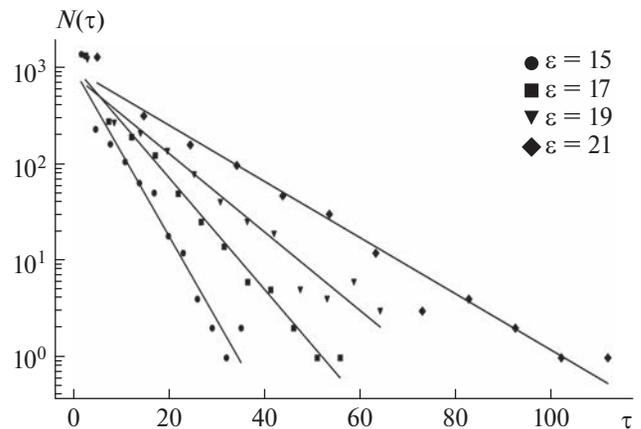


Рис. 1. Распределения длительностей ламинарных фаз $N(\tau)$ двух одинаправленно связанных систем Лоренца (5), полученные при различных значениях параметра связи ε , и соответствующие им аппроксимации экспоненциальным законом (3): $\varepsilon = 15$ (●), $\varepsilon = 17$ (■), $\varepsilon = 19$ (▼), $\varepsilon = 21$ (◆).

ся переход к новой системе координат $(z_{1,2}, u_{1,2})$, где $u_{1,2} = \sqrt{x_{1,2}^2 + y_{1,2}^2}$, в которой траектории обеих систем вращаются относительно точек $(z_{1,2}^0, u_{1,2}^0)$. В новой системе координат мгновенные фазы взаимодействующих систем могут быть введены в рассмотрение как углы поворота в полярной системе координат в соответствии с выражением:

$$\operatorname{tg}\varphi_{1,2} = \frac{u_{1,2} - u_{1,2}^0}{z_{1,2} - z_{1,2}^0}, \quad (6)$$

где $(z_1^0, u_1^0) = (39; 12.49)$, $(z_2^0, u_2^0) = (33.86; 11.7)$. Тогда диагностика фазовой синхронизации в системе (5) может осуществляться тем же способом, что и для систем с более простой структурой, путем проверки выполнения условия захвата фаз (2) для различных значений параметра связи ε .

Для анализа перемежающегося поведения вблизи границы фазовой синхронизации в системе двух одинаправленно связанных осцилляторов Лоренца (5) использовался метод выделения ламинарных и турбулентных фаз, предложенный в работе [14]. Разность фаз между системами была сведена к диапазону шириной 2π , а начало и конец ламинарной фазы определялись путем проверки пребывания этой разности внутри заранее установленного диапазона значений. Были получены статистические характеристики длительностей ламинарных фаз и проведено их сопоставление с теоретическими закономерностями (3), (4), характерными для перемежаемости “игольного ушка”.

На рис. 1 представлены распределения длительностей ламинарных фаз для четырех различ-

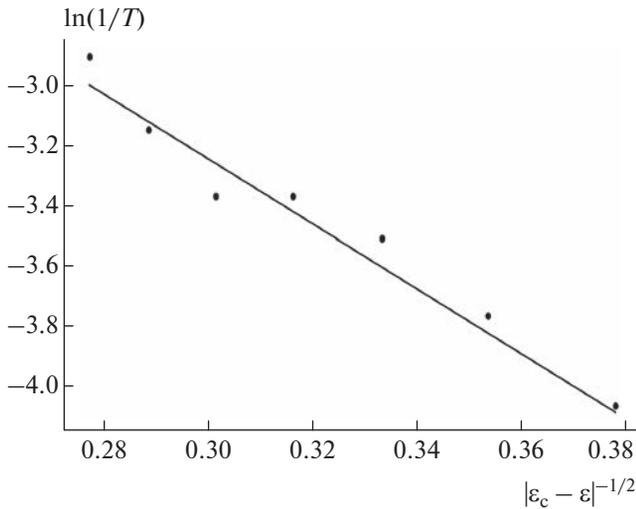


Рис. 2. Зависимость средней длительности ламинарных $\ln(1/T)$ фаз от параметра надкритичности $|\epsilon_c - \epsilon|^{-1/2}$, полученная для двух однонаправленно связанных систем Лоренца (5), и ее аппроксимация закономерностью (4).

ных значений параметра связи в диапазоне $\epsilon \in [15; 21]$, соответствующем области перемежающегося поведения в исследуемой системе. Здесь же приведены аппроксимации численно полученных результатов экспоненциальным законом (3). Видно, что при всех рассмотренных значениях параметра связи данные численного моделирования находятся в хорошем соответствии с теоретической закономерностью, характерной для перемежаемости “игольного ушка”.

Дополнительным доказательством наличия именно перемежаемости “игольного ушка” вблизи границы фазовой синхронизации в системах со сложной топологией аттрактора является подчинение зависимости средней длительности ламинарных фаз T от параметра надкритичности закону (4). По аналогии с работой [10] на рис. 2 приведена зависимость $\ln(1/T)$ от параметра надкритичности $|\epsilon_c - \epsilon|^{-1/2}$, полученная для системы (5) в том же диапазоне изменения параметра связи, и ее аппроксимация закономерностью (4). Видно хорошее соответствие численно полученных данных и теоретической закономерности.

Таким образом, статистические характеристики длительностей ламинарных фаз, полученные для однонаправленно связанных систем Лоренца (5), находящихся вблизи границы фазовой синхронизации, удовлетворяют теоретическим закономерностям, характерным для перемежаемости “игольного ушка”, что свидетельствует о реализации именно этого типа поведения в данном случае.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы характеристики перемежающегося поведения, имеющего место вблизи границы фазовой синхронизации в системе двух однонаправленных связанных осцилляторов Лоренца, характеризующихся сложной (двухлистной) топологией аттрактора. Показано, что при относительно слабой расстройке между взаимодействующими системами в данном случае наблюдается перемежаемость типа “игольное ушко”. Полученные результаты подтверждены при помощи расчета статистических характеристик длительностей ламинарных фаз и их сопоставления с известными теоретическими закономерностями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — докторов наук (проект № МД-18.2022.1.2). Отдельные результаты исследования поддержаны Минобрнауки России в рамках программы развития регионального научно-образовательного математического центра “Математика технологий будущего” (соглашение № 075-02-2023-949).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boccaletti S., Kurths J., Osipov G. et al.* // Phys. Reports. 2022. V. 366. P. 1.
2. *Пиковский А.С., Розенблюм М.Г., Куртс Ю.* Синхронизация. Фундаментальное нелинейное явление. М.: Техносфера, 2003. 496 с.
3. *Anishchenko V.S., Astakhov V.V., Neiman A.B. et al.* Nonlinear dynamics of chaotic and stochastic systems. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007.
4. *Анищенко В.С., Постнов Д.Э.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 6. С. 569.
5. *Rosenblum M.G., Pikovsky A.S., Kurths J.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. No. 11. P. 1804.
6. *Pikovsky A.S., Osipov G.V., Rosenblum M.G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. No. 1. P. 47.
7. *Hramov A.E., Koronovskii A.A., Kurovskaya M.K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. Art. No. 114101.
8. *Кузнецов С.П.* Динамический хаос. М.: Физматлит, 2001. 296 с.
9. *Ханадеев В.А., Москаленко О.И., Короновский А.А.* // Изв. РАН Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 265; *Khanadeev V.A., Moskalenko O.I., Koronovskii A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 2. P. 192.
10. *Москаленко О.И.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 19. С. 72; *Moskalenko O.I.* // Tech. Phys. Lett. 2007. V. 33. No. 10. P. 841.
11. *Куровская М.К.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. № 24. С. 48; *Kurovskaya M.K.* // Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. No. 12. P. 1063.
12. *Koronovskii A.A., Moskalenko O.I., Pivovarov A.A. et al.* // Phys. Rev. E. 2020. V. 102. Art. No. 012205.
13. *Pikovsky A.S., Rosenblum M.G., Osipov G.V. et al.* // Physica D. 1997. V. 104. No. 4. P. 219.

14. Журавлев М.О., Куровская М.К., Москаленко О.И. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 10. С. 31; Zhuravlev M.O., Kurovskaya M.K., Moskalenko O.I. // Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. No. 12. P. 1063.

Analysis of intermittency near the boundary of the phase synchronization in systems with complex topology of attractor

A. A. Tarasova^{a, *}, O. I. Moskalenko^a

^a *Saratov State University, Saratov, 410012 Russia*

^{*}*e-mail: tarasova121200@gmail.com*

Intermittent behavior near the boundary of phase synchronization in systems with a complex topology of attractor is studied. Using the calculation of statistical characteristics of the laminar phase lengths it is shown that in the case of a relatively small detuning of the control parameters of interacting systems near the phase synchronization boundary the eyelet intermittency takes place.

УДК 535.14

ЛОКАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ТЕОРИИ ОТКРЫТЫХ ОПТИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ И “НАРУШЕНИЕ” ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

© 2023 г. М. К. Алексахин¹, 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”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: basharov@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

При корректном вычислении потоков энергии между термостатами, в которые распадаются нерезонансно связанные между собой квантовые гармонические осцилляторы, нет никакого нарушения второго начала термодинамики при использовании локального подхода, о котором сообщалось ранее.

DOI: 10.31857/S0367676523702599, EDN: VFEFCH

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] вычислены потоки энергии между термостатами, с которыми взаимодействуют два нерезонансно связанных между собой квантовых осциллятора (рис. 1). При определенных значениях частот осцилляторов и других параметрах задачи было установлено, что от более холодного термостата через систему нерезонансно связанных осцилляторов идет поток к более горячему термостату, так что авторы провозгласили нарушение второго начала термодинамики в теории открытых систем при рассмотрении открытой системы в приближении вращающейся волны. Авторы также рассмотрели задачу о потоках, выполнив диагонализацию гамильтониана и никакого нарушения второго начала термодинамики не обнаружили. С тех пор с подачи авторов работы [2] в теории открытых квантовых систем стали различать локальный и глобальный подходы, причем локальный подход стал казаться не совсем корректным, в некотором роде, ввиду подобных противоречий (о противоречиях также говорилось и в работах [3–5]).

В данной работе в рамках локального подхода решена та же задача, что и в работе [1]. Показано, что никакого нарушения второго начала термодинамики нет. При этом была применена алгебраическая теория возмущений. Подчеркнуто

различие между использованным в [1] приближением вращающейся волны и алгебраической теорией возмущений, а также необходимость алгебраической теории возмущений в задачах изучения динамики открытой квантовой оптической системы при использовании марковского приближения.

Необходимо сделать следующие замечания по марковской теории открытой оптической квантовой системы и приближению вращающейся волны. Одно из условий марковости предполагает, что окружение открытой системы описывается дельта-коррелированным процессом. Формально, чтобы время корреляции можно было положить равным нулю, характерные времена открытой системы должны быть большими, по сравнению с временем корреляции окружения. В оптических системах это не так. В операторе взаимодействия открытой оптической системы с окружением есть быстроменяющиеся во времени слагаемые: малое время суть обратная частота характерного квантового перехода [6]. Поэтому прежде, чем применять марковское приближение необходимо избавиться от соответствующих быстро меняющихся во времени слагаемых в операторе взаимодействия. Обычно это достигается применением приближения вращающейся волны, как в [1]. При этом нет рецепта учета отброшенных

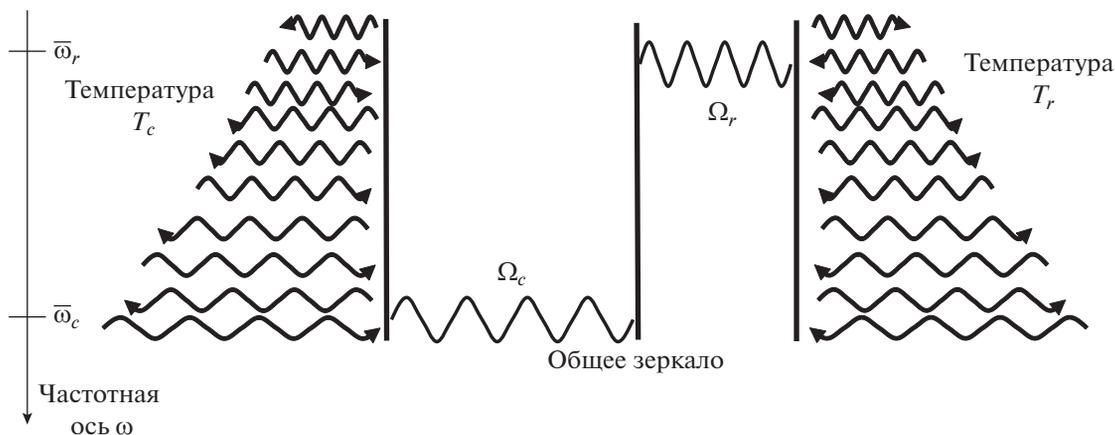


Рис. 1. Геометрия задачи. Два гармонических осциллятора с существенно различными частотами Ω_c и Ω_r нерезонансно связаны друг с другом и каждый резонансно взаимодействует со “своим” термостатом при температурах T_c и T_r . Осцилляторы схематично изображены как резонаторы, взаимодействие между которыми осуществляется на зеркале.

слагаемых. Исключение быстроменяющихся слагаемых оператора взаимодействия в алгебраической теории возмущений [7, 8] проводится на основе унитарной симметрии квантовой теории, что удобно проводить в представлении взаимодействия. Требование отсутствия быстроменяющихся слагаемых определяет эффективный гамильтониан и отличает саму алгебраическую теорию возмущений от других, основанных на унитарном преобразовании [8].

Следует также отметить непоследовательность работ по применению глобального подхода к теории открытых оптических систем. Зачастую, они используют в качестве исходного гамильтониана гамильтониан, записанный в приближении вращающейся волны [9, 10]. Исключением являются работы [11–13].

Ниже мы продемонстрируем применение алгебраической теории возмущений к задаче, рассмотренной в [1] и представленной на рис. 1. Следует отметить, что для каждого нового условия взаимодействия алгебраическую теорию возмущений нужно применять заново, поскольку новое взаимодействие обуславливает новые каналы релаксации и накачки открытой оптической системы. В нашем случае каждый из рассматриваемых осцилляторов открытой системы начинает взаимодействовать с “чужим” термостатом. Это эффект следующего порядка малости по сравнению с взаимодействием со “своим” термостатом. Этот эффект отсутствует в работе [1]. Вывод работы [1] по противоречию со вторым началом термодинамики основан на использовании значений параметров, которые не отвечают соответствующим ограничениям, накладываемым алгебраической теорией возмущений на слагаемые приближения вращающейся волны.

В данной работе посредством метода алгебраической теории возмущений мы построили эффективный гамильтониан задачи до слагаемых второго порядка по константам связи. Показано, что эти слагаемые продуцируют частотные сдвиги собственных частот самих осцилляторов и термостатов, описываемые как их лэмбовские сдвиги в широкополосных вакуумных полях, так и штарковские сдвиги, обусловленные взаимодействием с системами в возбужденных состояниях. Кроме этого, полученные слагаемые описывают и воздействие осциллятора на взаимодействующий с ним “чужой” термостат, эти слагаемые открывают новый канал релаксации осциллятора, определенный совместным действием нелинейного взаимодействия осцилляторов между собой и корректным учетом в алгебраической теории возмущений резонансного характера взаимодействия осциллятора соседа со своим термостатом. Получено новое кинетическое уравнение для открытой системы, определяющее независимый характер релаксации осцилляторов в рассматриваемой задаче.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Будем предполагать следующую постановку задачи. Пусть существуют два бозонных осциллятора с существенно разными частотами Ω_c и Ω_r , каждый из которых описывается бозонными коммутационными соотношениями $[\alpha, \alpha^+] = 1$ отвечающими операторам рождения c^+ , r^+ и уничтожения c , r соответствующего осциллятора. Будем считать, что указанные осцилляторы взаимодействуют между собой нерезонансно, иными словами, в крыле линии поглощения какого-либо из них или в дисперсионном пределе. Кроме того,

каждый из осцилляторов взаимодействует термостатами A и B с температурами T_c и T_r . Будем считать, поскольку частоты осцилляторов сильно различаются, что термостат A воздействует на осциллятор c квазирезонансно, а его воздействие на осциллятор Ω_r определяется корректным учетом резонансного взаимодействия, т.е. слагаемыми, которыми пренебрегают в приближении вращающейся волны. Для термостата B предполагается аналогичная ситуация, он будет квазирезонансным образом воздействовать на осциллятор r , и опосредовано с осциллятором частотой Ω_c . Каждый из термостатов или системы, обладающих большим числом степеней свободы, также описывается гейзенберговскими коммутационными соотношениями, характерными для бозонных систем. Операторы рождения и уничтожения первого из термостатов на частоте ω обозначим как a_ω^+ , a_ω , а второго как b_ω^+ , b_ω , $[a_\omega, a_\omega^+] = \delta_{\omega, \omega}$, $[b_\omega, b_\omega^+] = \delta_{\omega, \omega}$. Под взаимодействием термостата с осциллятором здесь предполагаются выполненными обычные условия слабого взаимодействия подсистемы в широкой полосе взаимодействия с термодинамически равновесным состоянием окружения, когда собственно обратным воздействием системы на термостат можно пренебречь, что является стандартным условием для построения кинетического уравнения. Найдем кинетическое уравнение, описывающее динамику открытой системы, в данном случае двух осцилляторов.

Как было продемонстрировано в работе [14], если второй осциллятор открытой системы изолирован, или игнорировано присутствие второго термостата, то рассматриваемый вид взаимодействия приводит к его необратимой релаксации в термостат первого осциллятора, но на частоте и в полосе частот, существенно отличной от той, в которую диссипирует первый осциллятор. Для первого осциллятора осуществляется резонансное взаимодействие в окрестности собственной частоты Ω_c . При этом ввиду нерезонансного характера взаимодействия второй осциллятор также будет взаимодействовать с этим же термостатом, но на своей собственной частоте Ω_r и в своей полосе частот. Эта диссипация описывается эффектом второго порядка и обусловлена возникновением квантового интерференционного канала, образованного резонансным взаимодействием первого осциллятора с термостатом и нерезонансным взаимодействием осцилляторов между собой. Полосы частот эффективного взаимодействия осцилляторов с термостатом, состояние которого считается термодинамически равновесным с заданной температурой, определяются

скоростью распадов каждого из них. Кроме того ввиду выбора модели дельта-коррелированного термостата взаимодействие каждого из осцилляторов осуществляется в полосе, в которой отклонение частоты от центральной, заданной собственной частотой осциллятора, должно быть много меньшим самой собственной ему соответствующей частоты $|\omega - \Omega_\alpha| \ll \Omega_\alpha$, $\alpha = c, r$.

Вывод кинетического уравнения для матрицы плотности открытой системы — двух осцилляторов — проведем на основе алгебраической теории возмущений. Ее основной парадигмой является получение эффективного гамильтониана взаимодействия, который не содержит быстроменяющихся во времени слагаемых. Именно получение такого эффективного гамильтониана задачи и последующее введение марковского приближения для представления окружения белым шумом, обеспечивает построение корректного уравнения для матрицы плотности подсистемы. При этом источники шумов равновесного термостата вводятся, моделируются, определяются как дельта коррелированные во времени случайные процессы, что и обеспечивает корректный вывод искомого уравнения в марковском приближении. Этот факт определяет особенность применяемого метода, поскольку традиционное введение различных методов усреднения, например Крылова—Боголюбова—Митропольского, обычно применяется к феноменологическим кинетическим уравнениям. Следует, однако, отметить, что применение марковских условий к эффективному гамильтониану и волновому вектору системы в предлагаемом методе, приводит к математически неопределенному статусу уравнения Шрёдингера для оператора эволюции системы. Последнее оказывается корректным и определяется как квантовое стохастическое уравнение, если ввести порождающий, уничтожающий и считывающий случайные процессы и определить стохастические интегралы Ито. Используемая здесь методика не приводит к каким-нибудь существенным физическим противоречиям, парадоксам или артефактам в известных авторам задачах.

Запишем свободный гамильтониан системы H_0 и взаимодействие ее частей, которое считаем носит электродипольный характер. Свободный гамильтониан определяется гамильтонианами термостатов $H_{0,A} = \sum_\omega \hbar \omega a_\omega^+ a_\omega$, $H_{0,B} = \sum_\omega \hbar \omega b_\omega^+ b_\omega$ и осцилляторов $H_{0,c} = \hbar \Omega_c c_c^+ c_c$, $H_{0,r} = \hbar \Omega_r c_r^+ c_r$. Взаимодействие осцилляторов между собой опишем оператором взаимодействия $V_{c-r} = g(c^+ + c)(r^+ + r)$, где g отвечает параметру взаимодействия (константе связи).

Взаимодействие каждого из термостатов с осцилляторами запишем в следующем виде

$$\begin{aligned}
 V_A &= \gamma_{cA} \sum_{\omega} (a_{\omega}^+ + a_{\omega}) (c^+ + c) + \\
 &+ \gamma_{rA} \sum_{\omega} (a_{\omega}^+ + a_{\omega}) (r^+ + r), \\
 V_B &= \gamma_{rB} \sum_{\omega} (b_{\omega}^+ + b_{\omega}) (r^+ + r) + \\
 &+ \gamma_{cB} \sum_{\omega} (b_{\omega}^+ + b_{\omega}) (c^+ + c),
 \end{aligned}$$

где константы $\gamma_{\alpha A}$, $\gamma_{\alpha B}$ определяют параметры связи взаимодействий термостата с соответствующим осциллятором, которые мы обозначаем нижними индексами. При записи этих выражений предполагается, что значения указанных констант взаимодействий выбраны на центральной частоте соответствующего осциллятора и они неизменны внутри всей широкой полосы частот взаимодействий термостата с данным осциллятором. Это предположение уже является одним из проявлений марковского характера взаимодействия системы с широкополосным окружением и является традиционным для задач вывода кинетического уравнения для открытой системы. Отметим, что термостат A взаимодействует с осциллятором на частоте Ω_c резонансным образом, и этот же термостат воздействует на осциллятор на частоте Ω_r существенно нерезонансно. Для термостата B ситуация оказывается в точности обратной. Указанные взаимодействия именно так и проявятся в эффективном гамильтониане задачи, что мы продемонстрируем ниже. Отметим, что приведенные здесь взаимодействия бозевских осцилляторов в представленном виде в настоящее время традиционны для задач квантовой оптики.

ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТониАН

Для построения эффективного гамильтониана воспользуемся унитарной симметрией квантовой механики. Для этого для волнового вектора системы $|\Psi\rangle$ и полного гамильтониана задачи $H = H_0 + V_{c-r} + V_A + V_B$ перейдем в картину Дирака по свободному гамильтониану H_0 , что будем отражать явным написанием аргумента t операторозначных функций и выражений. Запишем уравнение Шрёдингера в используемой картине

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = -i\hbar H(t) |\Psi(t)\rangle, \quad (1)$$

где $H(t) = V_{c-r}(t) + V_A(t) + V_B(t)$ и определен следующими явными выражениями

$$\begin{aligned}
 V_{c-r}(t) &= g (c e^{-i\Omega_c t} + c^+ e^{i\Omega_c t}) (r e^{-i\Omega_r t} + r^+ e^{i\Omega_r t}), \\
 V_A(t) &= V_{c-A}(t) + V_{r-A}(t), \\
 V_{c-A}(t) &= \gamma_{c-A} \sum_{\omega} (c e^{-i\Omega_c t} + c^+ e^{i\Omega_c t}) (a^+ e^{i\omega t} + a e^{-i\omega t}), \\
 V_{r-A}(t) &= \gamma_{r-A} \sum_{\omega} (r e^{-i\Omega_r t} + r^+ e^{i\Omega_r t}) (a^+ e^{i\omega t} + a e^{-i\omega t}), \quad (2) \\
 V_B(t) &= V_{c-B}(t) + V_{r-B}(t), \\
 V_{c-B}(t) &= \gamma_{c-B} \sum_{\omega} (c e^{-i\Omega_c t} + c^+ e^{i\Omega_c t}) (b^+ e^{i\omega t} + b e^{-i\omega t}), \\
 V_{r-B}(t) &= \gamma_{r-B} \sum_{\omega} (r e^{-i\Omega_r t} + r^+ e^{i\Omega_r t}) (b^+ e^{i\omega t} + b e^{-i\omega t}).
 \end{aligned}$$

Представленные выражения определены в том числе множителями содержащими антивращательные слагаемые, представляющие собой экспоненциальные множители вида $\exp(\pm i(\omega \pm \Omega_{\alpha})t)$, $\exp(\pm i(\Omega_c \pm \Omega_r)t)$. В основе метода алгебраической теории возмущений лежит возможность построения гамильтониана такого вида, который не содержит быстроменяющихся, антивращающих слагаемых. Укажем, что обычно при построении кинетических уравнений открытой системы, эти слагаемые игнорируются, попросту отбрасываются уже на этом этапе написания взаимодействия в системе. При этом при использовании традиционных методов построения искомого уравнения, если такое игнорирование, может быть, хоть как то оправдано в условиях резонансного и квазирезонансного взаимодействий, то при нерезонансных взаимодействиях оно оказывается неоправдано ничем. Более того при исследовании многочастичных систем [14] существует ряд эффектов, как например дополнительный сдвиг основной частоты и замораживание скорости релаксации системы, которые обусловлены учетом именно антивращающих слагаемых.

Используем унитарную симметрию и совершим унитарное преобразование исходного вектора состояния, переходя к новому представлению $|\tilde{\Psi}(t)\rangle = \exp(-iS) |\Psi(t)\rangle$, посредством генератора S . В новом представлении уравнение Шрёдингера имеет тот же самый вид, что и исходное (1), однако все соотношения мы будем помечать знаком тильда. Разложим теперь генератор преобразования и преобразованный к новому представлению гамильтониан задачи в ряды по константам взаимодействий

$$\begin{aligned}
 S(t) &= S^{(1,0,0)}(t) + S^{(0,1,0)}(t) + S^{(0,0,1)}(t) + \\
 &+ S^{(2,0,0)}(t) + \dots, \\
 \tilde{H}(t) &= \tilde{H}^{(1,0,0)}(t) + \tilde{H}^{(0,1,0)}(t) + \tilde{H}^{(0,0,1)}(t) + \\
 &+ \tilde{H}^{(2,0,0)}(t) + \dots
 \end{aligned}$$

Левый индекс каждой тройки верхних индексов описывает порядок слагаемого по константе связи между квантованными осцилляторами, а оставшаяся пара индексов – порядок по константе связи подсистем с окружением – термостатом A и B , соответственно. Важно отметить, что если взаимодействие между осцилляторами нерезонансно и начинает проявляться только втором порядке по этому взаимодействию, то взаимодействия с термостатом носят как резонансный характер, отвечающий слагаемым первого порядка, так и нерезонансные составляющие взаимодействий, который проявятся во-вторых порядках соответствующих констант. Как мы продемонстрируем, последние обусловлены как вторым порядком соответствующих констант, так и билинейными комбинациями констант взаимодействий термостатов и выделенных в задаче мод.

Воспользуемся теперь формулой Беккера–Кемпбелла–Хаусдорфа и получим следующие уравнения

$$\begin{aligned}
\tilde{H}^{(1,0,0)}(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} S^{(1,0,0)}(t) + V_{c-r}(t), \\
\tilde{H}^{(0,1,0)}(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} S^{(0,1,0)}(t) + V_A(t), \\
\tilde{H}^{(0,0,1)}(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} S^{(0,0,1)}(t) + V_B(t), \\
\tilde{H}^{(1,1,0)}(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} S^{(1,1,0)}(t) - \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), V_A(t)] - \\
&- \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), \tilde{H}^{(0,1,0)}(t)] - \frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), V_{c-r}(t)] - \\
&- \frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), \tilde{H}^{(1,0,0)}(t)], \quad \tilde{H}^{(1,0,1)}(t) = \\
&= i\hbar \frac{d}{dt} S^{(1,0,1)}(t) - \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), V_B(t)] - \\
&- \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), \tilde{H}^{(0,0,1)}(t)] - \frac{i}{2} [S^{(0,0,1)}(t), V_{c-r}(t)] - \\
&- \frac{i}{2} [S^{(0,0,1)}(t), \tilde{H}^{(1,0,0)}(t)], \quad \tilde{H}^{(0,1,1)}(t) = \\
&= i\hbar \frac{d}{dt} S^{(0,1,1)}(t) - \frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), V_B(t)] - \\
&- \frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), \tilde{H}^{(0,0,1)}(t)] - \frac{i}{2} [S^{(0,0,1)}(t), V_A(t)] - \\
&- \frac{i}{2} [S^{(0,0,1)}(t), \tilde{H}^{(0,1,0)}(t)], \quad \tilde{H}^{(2,0,0)}(t) = \\
&= i\hbar \frac{d}{dt} S^{(2,0,0)}(t) - \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), V_{c-r}(t)] - \\
&- \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), \tilde{H}^{(1,0,0)}(t)], \quad \tilde{H}^{(1,1,0)}(t) = i\hbar \frac{d}{dt} S^{(1,1,0)} \times \\
&\times (t) - \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), V_A(t)] - \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), \tilde{H}^{(0,1,0)}(t)].
\end{aligned} \tag{3}$$

В предположении адиабатического включения полей отсутствие в выводимом эффективном гамильтониане только медленно меняющихся во времени слагаемых однозначно определяет величины

$S^{(i,j,k)}$ и накладывает ограничение на спектр мод широкополосных полей. Это обстоятельство приводит к тому, что величины $S^{(i,j,k)}(t)$ определены быстро изменяющимися во времени слагаемыми.

Нерезонансный характер взаимодействия между осцилляторами, приводит к его отсутствию в первом порядке по этому взаимодействию $\tilde{H}^{(1,0,0)}(t) = 0$, и выражение для $S^{(1,0,0)}(t)$ при этом согласно (3) имеет следующий вид

$$\begin{aligned}
S^{(1,0,0)}(t) &= cr \frac{ge^{-i(\Omega_c + \Omega_r)t}}{i\hbar(\Omega_c + \Omega_r)} - c^+ r^+ \frac{ge^{i(\Omega_c + \Omega_r)t}}{i\hbar(\Omega_c + \Omega_r)} + \\
&+ cr^+ \frac{ge^{-i(\Omega_c - \Omega_r)t}}{i\hbar(\Omega_c - \Omega_r)} - c^+ r \frac{ge^{i(\Omega_c - \Omega_r)t}}{i\hbar(\Omega_c - \Omega_r)}.
\end{aligned} \tag{4}$$

Следующие выражения генераторов для взаимодействия термостатов с осцилляторами

$$S^{(0,1,0)}(t) = S_c^{(0,1,0)}(t) + S_r^{(0,1,0)}(t),$$

$$\begin{aligned}
S_c^{(0,1,0)}(t) &= \\
&= \gamma_{cA} \sum_{\omega \in (\Omega_c)} \left(ca_{\omega} \frac{e^{-i(\Omega_c + \omega)t}}{i\hbar(\Omega_c + \omega)} - c^+ a_{\omega}^+ \frac{e^{i(\Omega_c + \omega)t}}{i\hbar(\Omega_c + \omega)} \right), \tag{5}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_r^{(0,1,0)}(t) &= \gamma_{rA} \sum_{\omega \in (\Omega_r)} \left(ra_{\omega} \frac{e^{-i(\Omega_r + \omega)t}}{i\hbar(\Omega_r + \omega)} - r^+ a_{\omega}^+ \times \right. \\
&\times \left. \frac{e^{i(\Omega_r + \omega)t}}{i\hbar(\Omega_r + \omega)} + ra_{\omega}^+ \frac{e^{-i(\Omega_r - \omega)t}}{i\hbar(\Omega_r - \omega)} - r^+ a_{\omega} \frac{e^{i(\Omega_r - \omega)t}}{i\hbar(\Omega_r - \omega)} \right)
\end{aligned}$$

определяют в первом порядке отличными от нуля только квазирезонансные взаимодействия $\tilde{H}^{(0,1,0)}(t)$, $\tilde{H}^{(0,0,1)}(t)$ термостатов с соответствующими осцилляторами. Суммирование ведется по частотным полосам вблизи указанной внизу знака суммы. Выражение для генератора $S^{(0,0,1)}(t)$ следует из формулы (5) заменами $A \rightarrow B$, $a_{\omega} \rightarrow b_{\omega}$ и $c \leftrightarrow r$.

Представленные выражения полностью определяют динамику системы в первом порядке алгебраической теории возмущений как квазирезонансное взаимодействие двух независимых осцилляторов, каждый из которых взаимодействует только со своим термостатом в полосе частот вблизи указанной центральной частоты. Эта полоса определена и не превосходит соответствующую константу взаимодействия γ_{cA} и γ_{rB} . Таким образом эффективный гамильтониан в первом порядке определен выражениями

$$\begin{aligned}
\tilde{H}^{(Eff),(1)}(t) &= \tilde{H}^{(0,1,0)}(t) + \tilde{H}^{(0,0,1)}(t) = \\
&= \gamma_{cA} \left(\sum_{\omega \in (\Omega_c)} (ca_{\omega}^+ e^{-i(\Omega_c - \omega)t} + c^+ a_{\omega} e^{i(\Omega_c - \omega)t}) \right) + \\
&+ \gamma_{rB} \left(\sum_{\omega \in (\Omega_r)} (rb_{\omega}^+ e^{-i(\Omega_r - \omega)t} + r^+ b_{\omega} e^{i(\Omega_r - \omega)t}) \right).
\end{aligned} \tag{6}$$

Нетрудно видеть, что в окончательных выражениях (6) величин приведенного порядка, остаются

ся только медленно меняющиеся во времени слабые, что является одним из критериев правильности представленного вывода.

Эффективный гамильтониан во втором порядке теории возмущений определяется слагаемыми двух типов. Во-первых, собственно вторым порядком по константам взаимодействий полей $\tilde{H}^{(2,0,0)}(t)$, $\tilde{H}^{(0,2,0)}(t)$, $\tilde{H}^{(0,0,2)}(t)$ и, во-вторых, билинейными комбинациями этих констант взаимодействия. Последние обуславливают появление квантовой интерференции различных частей исследуемой системы. Явный вид слагаемых рассматриваемых выражений, которые описывают только медленную динамику системы, следует из решения приведенной системы (3). Приведем окончательные выражения, определяющие второй порядок взаимодействий

$$\tilde{H}^{(2,0,0)}(t) = -c^+ c \Pi_c(\Omega_c) - r^+ r \Pi_r(\Omega_c) - \frac{g^2}{\hbar(\Omega_c + \Omega_r)},$$

$$\Pi_c(\Omega_c) = \frac{g^2}{\hbar} \left(\frac{1}{\Omega_c + \Omega_r} - \frac{1}{\Omega_c - \Omega_r} \right), \quad (7)$$

$$\Pi_r(\Omega_c) = \frac{g^2}{\hbar} \left(\frac{1}{\Omega_c + \Omega_r} + \frac{1}{\Omega_c - \Omega_r} \right),$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(0,2,0)}(t) = & -\frac{\gamma_{cA}^2}{\hbar} (c^+ c + 1) \sum_{\forall \omega \in (-\Omega_c)} \frac{1}{\Omega_c + \omega} - \frac{\gamma_{cA}^2}{2\hbar} \times \\ & \times \sum_{\forall (\omega, \omega') \in (-\Omega_c)} \frac{a_{\omega'}^+ a_{\omega} e^{-i(\omega-\omega')t}}{\Omega_c + \omega} - \frac{\gamma_{cA}^2}{2\hbar} \times \\ & \times \sum_{\forall (\omega, \omega') \in (-\Omega_c)} \frac{a_{\omega'}^+ a_{\omega} e^{-i(\omega'-\omega)t}}{\Omega_c + \omega} - \frac{\gamma_{rA}^2}{\hbar} r^+ r \times \\ & \times \left(\sum_{\forall \omega \in (-\Omega_r)} \frac{1}{\Omega_r + \omega} - \sum_{\forall \omega \in (\Omega_r)} \frac{1}{\Omega_r - \omega} \right) - \frac{\gamma_{rA}^2}{\hbar} \times \\ & \times \sum_{\forall (\omega) \in (-\Omega_r)} \frac{1}{\Omega_r + \omega} - \frac{\gamma_{rA}^2}{2\hbar} \sum_{\forall (\omega, \omega') \in (-\Omega_r)} \frac{a_{\omega'}^+ a_{\omega} e^{-i(\omega-\omega')t}}{\Omega_r + \omega} - \frac{\gamma_{rA}^2}{2\hbar} \times \\ & \times \sum_{\forall (\omega, \omega') \in (-\Omega_r)} \frac{a_{\omega'}^+ a_{\omega} e^{i(\omega-\omega')t}}{\Omega_r + \omega} - \frac{\gamma_{rA}^2}{2\hbar} \times \\ & \times \sum_{\forall (\omega, \omega') \in (\Omega_r)} \frac{a_{\omega'}^+ a_{\omega} e^{i(\omega-\omega')t}}{\Omega_r - \omega} - \frac{\gamma_{rA}^2}{2\hbar} \sum_{\forall (\omega, \omega') \in (\Omega_r)} \frac{a_{\omega'}^+ a_{\omega} e^{-i(\omega-\omega')t}}{\Omega_r - \omega}. \end{aligned} \quad (8)$$

При выводе этого выражения мы учитывали тот факт, что области взаимодействия термостата с полями осцилляторов происходят в разных, непересекающихся областях частот, центры которых определены собственными частотами осцилляторов. Выражение для $\tilde{H}^{(0,0,2)}(t)$ получается из формулы (8) последовательной заменой $A \rightarrow B$, $a_{\omega} \rightarrow b_{\omega}$ и $c \leftrightarrow r$. Как можно увидеть, слагаемые полученных выражений приводят к сдвигу соб-

ственных частот системы, это лэмбовские сдвиги и высокочастотные штарковские сдвиги. Они, конечно, создают наблюдаемый физический эффект, но в окончательных уравнениях полученные взаимодействия могут быть сняты последовательными применениями к волновому вектору общей системы соответствующих унитарных преобразований.

Билинейные комбинации произведений констант связи разных взаимодействий определяют эффекты, связанные с проявлением квантовой интерференции разных каналов релаксации. Выпишем явный вид слагаемого, определяемого первым порядком взаимодействия осцилляторов между собой и константы взаимодействия термостата A

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(1,1,0)}(t) = & -\frac{g\gamma_{cA}}{2\hbar} \times \\ & \times \sum_{\forall \omega \in (-\Omega_c)} \left(\frac{1}{\Omega_c + \omega} + \frac{2}{\Omega_c - \Omega_r} + \frac{1}{\Omega_c + \Omega_r} \right) \times \\ & \times (a_{\omega} r^+ e^{-i(\omega-\Omega_r)t} + a_{\omega}^+ r e^{i(\omega-\Omega_r)t}) - \frac{g\gamma_{rA}}{2\hbar} \times \\ & \times \sum_{\forall \omega \in (-\Omega_r, \Omega_r)} \left(\frac{1}{\Omega_r + \omega} + \frac{1}{\Omega_r - \omega} + \frac{1}{\Omega_c + \Omega_r} - \frac{1}{\Omega_c - \Omega_r} \right) \times \\ & \times (a_{\omega} c^+ e^{-i(\omega-\Omega_c)t} + a_{\omega}^+ c e^{i(\omega-\Omega_c)t}). \end{aligned} \quad (9)$$

Представленное слагаемое описывает нетривиальную связь осцилляторов с термостатом A , отвечающего связи нерезонансного взаимодействия осцилляторов между собой и влияние воздействия термостата одного осциллятора на соседний, что наглядно видно как запись произведения соответствующей константы взаимодействия на операторы рождения и уничтожения оператора другого осциллятора (принадлежащего другой частотной полосе, но выделенного термостата). Естественно, аналогичным образом описывается и взаимодействие $\tilde{H}^{(1,0,1)}(t)$ другого термостата B на открытую систему из двух осцилляторов, для чего необходимо в представленном выражении (9) сделать соответствующие адекватные замены $A \rightarrow B$, $a_{\omega} \rightarrow b_{\omega}$ и $c \leftrightarrow r$ во всех приведенных слагаемых. Полученные выражения как раз и описывают динамическую связь осцилляторов с термостатами и приведут, как мы продемонстрируем в дальнейшем к новому кинетическому уравнению.

Наконец приведем слагаемое второго порядка описывающее динамическую связь, возникающую между изначально независимыми термостатами. Это выражение является решением предпоследнего уравнения системы (3) и определено

квантовой интерференцией каналов взаимодействия открытой системы в этом порядке

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(0,1,1)}(t) = & -\frac{\gamma_{cA}\gamma_{rB}}{2\hbar} \left(\sum_{\forall \omega \neq -\Omega_r, \wedge \Omega_r} \sum_{\omega'} (a_{\omega}^+ b_{\omega} e^{i(\omega-\omega')t} + \right. \\ & \left. + a_{\omega} b_{\omega}^+ e^{-i(\omega-\omega')t}) \left(\frac{2}{\Omega_r - \omega} + \frac{1}{\Omega_r + \omega} \right) + \right. \\ & \left. + \sum_{\forall \omega \neq -\Omega_r} \sum_{\omega'} (b_{\omega}^+ a_{\omega} e^{i(\omega-\omega')t} + b_{\omega} a_{\omega}^+ e^{-i(\omega-\omega')t}) \left(\frac{1}{\Omega_r + \omega} \right) \right) - \\ & - \frac{\gamma_{cA}\gamma_{rB}}{2\hbar} \left(\sum_{\forall \omega \neq -\Omega_c, \wedge \Omega_c} \sum_{\omega'} (b_{\omega}^+ a_{\omega} e^{i(\omega-\omega')t} + b_{\omega} a_{\omega}^+ e^{-i(\omega-\omega')t}) \times \right. \\ & \times \left(\frac{1}{\Omega_c + \omega} + \frac{2}{\Omega_c - \omega} \right) + \sum_{\forall \omega \neq -\Omega_c} \sum_{\omega'} (a_{\omega}^+ b_{\omega} e^{i(\omega-\omega')t} + \\ & \left. + a_{\omega} b_{\omega}^+ e^{-i(\omega-\omega')t}) \left(\frac{1}{\Omega_c + \omega} \right) \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Заметим, что полученная связь термостатов между собой предопределена взаимодействием разных термостатов, но внутри одних и тех же частотных полос.

Таким образом мы получили эффективный гамильтониан задачи во втором порядке по рассматриваемым взаимодействиям. Он представляет собой сумму всех полученных выражений, заданных формулами (6)–(10). Эта сумма описывает резонансное взаимодействие $\tilde{H}^{(Eff),(1)}(t)$ двух осцилляторов со своими термостатами в соответствующих их собственным частотам областях, частотные сдвиги осцилляторов $\tilde{H}^{(2,0,0)}(t)$ и частот термостатов $\tilde{H}^{(0,2,0)}(t)$, $\tilde{H}^{(0,0,2)}(t)$, обусловленные вакуумными флуктуациями термостатов (лэмбовские сдвиги), а также и высокочастотные сдвиги, отвечающие широкополосным полям в возбужденных состояниях (штарковские сдвиги). Выражения $\tilde{H}^{(1,1,0)}(t)$, $\tilde{H}^{(1,0,1)}(t)$ определяют нетривиальные каналы взаимодействий, отвечающие квантовым интерференционным эффектам, они приводят к возникновению каналов релаксации осцилляторов в другую нерезонансную исходной частоте осциллятора область взаимодействия с термостатом. Наконец слабое $\tilde{H}^{(0,1,1)}(t)$ выявляет возникающую связь термостатов, проявляющуюся в билинейном взаимодействии в соответствующих частотных полосах разных термостатов из-за возникающего эффективного взаимодействия через один и тот же осциллятор. В заключение параграфа отметим, что мы согласно требованиям алгебраической теории возмущений приводим только медленно изменяющиеся величины в выводимых взаимодействиях, подразумевая при этом, что термостаты находятся в тепловом равновесном классическом состоянии и эф-

фекты, связанные с какого-либо видом квантовых начальных состояний термостатов, типа сжатых термостатов, изначально полностью исключены.

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

Полученный эффективный гамильтониан задачи, где пренебрегается всеми быстроменяющимися слагаемыми, является основой получения кинетического уравнения для открытой системы. Здесь мы используем стандартную методику его вывода, использованную ранее как для случая резонансного взаимодействия осцилляторов, так и в нерезонансном случае взаимодействия изолированного осциллятора. Также эта методика широко применялась для рассмотрения взаимодействия бозонного термостата и с атомными системами. Основанием получения кинетического уравнения для подсистемы является получение квантового стохастического уравнения, явным образом следующего из представленного эффективного гамильтониана.

Отметим, что в рассматриваемой ситуации мы ограничимся только так называемой винеровской динамикой системы. Это означает, что мы будем рассматривать в качестве образующих алгебры инкрементов случайных процессов только их реализацию посредством порождающего и уничтожающего процесса, отвечающей использованию алгебры Гардинера–Коллетт [15]. Отметим, что другой вид образующих включает дополнительно и считающийся процесс, порождающая алгебру Хадсона–Партрасарати [16], которая описывает и невинеровскую динамику взаимодействия, но может быть примененной только для описания полей в вакуумном состоянии. Проявление такой динамики сводится к масштабированию константы релаксации распада системы в бозонный вакуум дополнительным множителем осцилляционного типа, зависящем от числа излучателей системы. При определенном числе последних этот коэффициент может полностью обнулить эффективную коллективную скорость распада системы и, например, сохранять ее исходное возбужденное состояние, делая его индифферентным к коллективной релаксации.

Слагаемые второго порядка по константам связи осцилляторов и осцилляторов и термостатов $\tilde{H}^{(2,0,0)}(t)$, $\tilde{H}^{(0,2,0)}(t)$, $\tilde{H}^{(0,0,2)}(t)$, как мы уже отмечали выше, можно исключить посредством соответствующего дополнительного унитарного преобразования(ий). Физически эти слагаемые описывают дополнительные сдвиги собственных частот осцилляторов и полей термостатов. Используем далее марковское приближение, заменим суммы соответствующими интегралами по бесконечным областям частот и представим интересующие в дальнейшем слагаемые как порож-

дающий и уничтожающий случайные процессы. Не ограничивая общности, считаем далее выполненным условие $\Omega_c \gg \Omega_r$, тогда имеем

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(Eff),(1)}(t)dt &= \gamma_{cA}(cdA^+(t) + c^+dA(t)) + \gamma_{rB}(rdB^+(t) + \\ &+ r^+dB(t)), \quad \tilde{H}^{(1,1,0)}(t)dt = -\frac{2g\gamma_{cA}}{\hbar\Omega_c}(r^+dA^+(t) + \\ &+ rdA^{++}(t)) - \frac{g\gamma_{rA}}{\hbar\Omega_r}(c^+dA(t) + cdA^+(t)), \quad (11) \\ \tilde{H}^{(1,0,1)}(t)dt &= -\frac{2g\gamma_{rB}}{\hbar\Omega_r}(c^+dB^+(t) + cdB^{++}(t)) - \\ &- \frac{g\gamma_{cB}}{\hbar\Omega_c}(r^+dB(t) + rdB^+(t)). \end{aligned}$$

Здесь инкременты порождающих и уничтожающих случайных процессов дополнительно разбиты на соответствующие непересекающиеся области, отвечающие существенно разным центральным частотам, вблизи которых и происходит интегрирование, размер которых формально считается бесконечным. Указанное обстоятельство помечено в формулах слагаемыми, содержащими верхние штрихи и их отсутствие. Слагаемое со штрихом отвечает интегрированию по частотной области термостата не являющейся резонансной, для резонансно взаимодействующего с ним осциллятора. Это сделано согласно теореме Лакса, где каждый стохастический источник на определенной частоте является независимым от другого источника, отвечающего другой частоте. Описываемые инкременты введены следующими соотношениями

$$\begin{aligned} dA(t) &= A(t+dt) - A(t), \quad A(t) = \int_0^t dt' a(t'), \\ a(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i(\omega-\Omega_c)t} a_\omega, \\ dA^+(t) &= A^+(t+dt) - A^+(t), \\ A^+(t) &= \int_0^t dt' a^+(t'), \quad a^+(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i(\omega-\Omega_r)t} a'_\omega, \\ dB(t) &= B(t+dt) - B(t), \quad B(t) = \int_0^t dt' b(t'), \\ b(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i(\omega-\Omega_r)t} b_\omega, \\ dB^+(t) &= B^+(t+dt) - B^+(t), \\ B^+(t) &= \int_0^t dt' b^+(t'), \quad b^+(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i(\omega-\Omega_c)t} b'_\omega. \end{aligned}$$

Дифференциалы введенных квантовых случайных процессов рождения и уничтожения отвечают алгебре Ито

$$\begin{aligned} dA(t)dA^+(t) &= (n_c^A + 1)dt, \quad dA^+(t)dA(t) = n_c^A dt, \\ dA^+(t)dA^+(t) &= (n_r^A + 1)dt, \quad dA^+(t)dA^+(t) = n_r^A dt, \\ dB(t)dB^+(t) &= (n_r^B + 1)dt, \quad dB^+(t)dB(t) = n_r^B dt, \\ dB^+(t)dB^+(t) &= (n_c^B + 1)dt, \quad dB^+(t)dB^+(t) = n_c^B dt, \quad (12) \\ dA(t)dA(t) &= dA(t)dA^+(t) = dA^+(t)dA(t) = \\ &= dA(t)dB(t) = dA^+(t)dB(t) = dA^+(t)dB^+(t) = \\ &= dB(t)dB^+(t) = dB^+(t)dB^+(t) = dB(t)dB(t) = 0. \end{aligned}$$

Несмотря на формальное интегрирование в широкой полосе частот, выражения (12) отражают факт учета действий термостатов только вблизи соответствующих областей собственных частот осцилляторов, которые считаем непересекающимися, а соответствующие им стохастические источники независимыми. Действие термостатов проявляется в этих выражениях как соответствующие плотности числа фотонов n_α^Q , приходящихся на единичный интервал частот, соответствующим разным термостатам $Q = A, B$ и их разным частотным областям, определенным осцилляторами $\alpha = c, r$.

Еще одна стохастическая величина, связанная с взаимодействием двух термостатов, и описываемая слагаемым $\tilde{H}^{(0,1,1)}(t)$, зависит только от билинейных комбинаций операторов рождения и уничтожения термостатов, по состоянию которых в кинетическом уравнении открытой системы производится последующее усреднение. Средние $dA(t) = dB(t) = dA^+(t) = dB^+(t) = 0$, и любые комбинации, в которые эти величины входят только первой степени, также равны нулю. Тогда нетрудно видеть, что приведенное слагаемое в окончательное кинетическое уравнение двух выделенных осцилляторов вклада не дает.

Для вывода кинетического уравнения посредством стохастических дифференциальных уравнений удобно ввести безразмерное время $\tau = t\Omega_c$ и следующие безразмерные параметры

$$\begin{aligned} \gamma_c^A &= \frac{2\pi\gamma_{cA}^2}{\hbar^2\Omega_c^2} \left(1 - \frac{g\gamma_{rA}}{\gamma_{cA}\hbar\Omega_r}\right)^2, \quad \gamma_r^B = \frac{2\pi\gamma_{rB}^2}{\hbar^2\Omega_c^2} \left(1 - \frac{g\gamma_{cB}}{\gamma_{rB}\hbar\Omega_c}\right)^2, \\ \gamma_r^A &= \frac{8\pi g^2\gamma_{cA}^2}{\hbar^4\Omega_c^4}, \quad \gamma_c^B = \frac{8\pi g^2\gamma_{rB}^2}{\hbar^4\Omega_c^2\Omega_r^2}. \end{aligned}$$

Следуя стандартному выводу кинетического уравнения, представим дифференциал Ито $dU(\tau)$ оператора эволюции всей системы. В рассматриваемой ситуации это оказывается наиболее просто, поскольку эффективный гамильтониан, являющийся суммой трех слагаемых выражения (6), определен только через инкременты порождающих

щих и уничтожающих стохастических процессов. Тогда имеем

$$dU(\tau) = - \left[i\sqrt{\gamma_c^A}(cdA^+(t) + c^+dA(t)) + i\sqrt{\gamma_r^B}(rdB^+(t) + r^+dB(t)) - i\sqrt{\gamma_r^A}(rdA^{++}(t) + r^+dA'(t)) - i\sqrt{\gamma_c^B}(cdB^{++}(t) + c^+dB'(t)) + \gamma_c^A \left(\frac{n_c^A + 1}{2} c^+cd\tau + \frac{n_c^A}{2} cc^+d\tau \right) + \gamma_c^B \left(\frac{n_c^B + 1}{2} c^+cd\tau + \frac{n_c^B}{2} cc^+d\tau \right) + \gamma_r^B \left(\frac{n_r^B + 1}{2} r^+rd\tau + \frac{n_r^B}{2} rr^+d\tau \right) + \gamma_r^A \left(\frac{n_r^A + 1}{2} r^+rd\tau + \frac{n_r^A}{2} rr^+d\tau \right) \right]. \quad (13)$$

Выразим теперь изменение матрицы плотности $d\rho(\tau) = \rho(\tau + d\tau) - \rho(\tau)$ всей системы с помощью оператора эволюции

$$\begin{aligned} d\rho(\tau + d\tau) &= |\tilde{\Psi}(\tau + d\tau)\rangle\langle\tilde{\Psi}(\tau + d\tau)| = \\ &= U(\tau + d\tau)|\tilde{\Psi}(0)\rangle\langle\tilde{\Psi}(0)|U^+(\tau + d\tau), \\ U(\tau + d\tau) &= U(\tau) + dU, \quad d\rho(\tau) = \\ &= dU(\tau)|\tilde{\Psi}(0)\rangle\langle\tilde{\Psi}(0)|U^+(\tau) + \\ &+ U(\tau)|\tilde{\Psi}(0)\rangle\langle\tilde{\Psi}(0)|dU^+(\tau) + \\ &+ dU(\tau)|\tilde{\Psi}(0)\rangle\langle\tilde{\Psi}(0)|dU^+(\tau), \end{aligned}$$

получим в явном виде

$$\begin{aligned} d\rho(\tau) &= - \left[i\sqrt{\gamma_c^A}(cdA^+(t) + c^+dA(t)) + i\sqrt{\gamma_r^B}(rdB^+(t) + r^+dB(t)) - i\sqrt{\gamma_r^A}(rdA^{++}(t) + r^+dA'(t)) - i\sqrt{\gamma_c^B}(cdB^{++}(t) + c^+dB'(t)) + \sum_{Q,\alpha} \gamma_\alpha^Q \left(\frac{n_\alpha^Q + 1}{2} \alpha^+\alpha d\tau + \frac{n_\alpha^Q}{2} \alpha\alpha^+ d\tau \right) \right] \rho(\tau) - \\ &- \rho(\tau) \left[-i\sqrt{\gamma_c^A}(cdA^+(t) + c^+dA(t)) - i\sqrt{\gamma_r^B}(rdB^+(t) + r^+dB(t)) - i\sqrt{\gamma_r^A}(rdA^{++}(t) + r^+dA'(t)) + i\sqrt{\gamma_c^B}(cdB^{++}(t) + c^+dB'(t)) + \sum_{Q,\alpha} \gamma_\alpha^Q \left(\frac{n_\alpha^Q + 1}{2} \alpha^+\alpha d\tau + \frac{n_\alpha^Q}{2} \alpha\alpha^+ d\tau \right) \right] + \\ &+ \left[\sqrt{\gamma_c^A}(cdA^+(t) + c^+dA(t)) + \sqrt{\gamma_r^B}(rdB^+(t) + r^+dB(t)) - \sqrt{\gamma_r^A}(rdA^{++}(t) + r^+dA'(t)) - \sqrt{\gamma_c^B}(cdB^{++}(t) + c^+dB'(t)) \right] \rho(\tau) \times \\ &\times \left[\sqrt{\gamma_c^A}(cdA^+(t) + c^+dA(t)) + \sqrt{\gamma_r^B}(rdB^+(t) + r^+dB(t)) - \sqrt{\gamma_r^A}(rdA^{++}(t) + r^+dA'(t)) - \sqrt{\gamma_c^B}(cdB^{++}(t) + c^+dB'(t)) \right]. \end{aligned}$$

Усредняя последнее выражение по равновесному состоянию термостатов, для матрицы плотности подсистемы из двух осцилляторов имеем искомое кинетическое уравнение, которое представим в виде

$$\frac{d\rho^S(\tau)}{d\tau} = -\hat{\Gamma}^A \rho^S - \hat{\Gamma}^B \rho^S, \quad (14)$$

$$\hat{\Gamma}^A = \Gamma_c^A + \Gamma_r^A, \quad \hat{\Gamma}^B = \Gamma_c^B + \Gamma_r^B,$$

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}_i^Q &= -\gamma_\alpha^Q \left[n_\alpha^Q \alpha^+ \rho^S \alpha + (n_\alpha^Q + 1) \alpha \rho^S \alpha^+ \right] + \\ &+ \gamma_\alpha^Q \left[\left(\frac{1}{2} (n_\alpha^Q + 1) \alpha^+ \alpha \rho^S + n_\alpha^Q \alpha \alpha^+ \rho^S \right) + \right. \\ &\left. + \left(\frac{1}{2} (n_\alpha^Q + 1) \rho^S \alpha^+ \alpha + n_\alpha^Q \rho^S \alpha \alpha^+ \right) \right], \end{aligned} \quad (15)$$

где $Q = A, B$ обозначение соответствующего термостата, индекс $\alpha = c, r$ отвечает соответствующему осциллятору открытой системы. Нетрудно видеть, что искомое кинетическое уравнение (14) имеет известный вид релаксационного уравнения Линдблада. Оно характеризует разные каналы релаксации системы, в том числе и образованные существенной квантовой интерференцией одного осциллятора в термостат другого осциллятора, происходящее за счет нерезонансного характера взаимодействия между ними.

ОБСУЖДЕНИЕ В РАМКАХ ПРОСТОГО ПРИМЕРА

Уравнение (14) описывает релаксацию двух осцилляторов, связанных нерезонансным взаимодействием с двумя термостатами, в которых определены соответствующие спектральные области, в которых и происходит их эффективное возбуждение. Каждый из осцилляторов возбуждается резонансным образом только своим термостатом, а взаимодействие с термостатом соседнего осциллятора, естественно нерезонансное. Отметим, что проявление этого взаимодействия следует сдвиги собственных частот каждого их осцилляторов системы. Продемонстрируем простую динамику системы в условиях, когда термостат B определен как вакуумный и имеет нулевую температуру, естественно для него во всей области частот $n_\alpha^B = 0$.

В этом случае из полученного уравнения (14) следующие уравнения определяют средние значения возбуждений осцилляторов

$$\begin{aligned} \frac{d\langle c^+c \rangle}{d\tau} &= n_c^A \gamma_c^A - (\gamma_c^A + \gamma_c^B) \langle c^+c \rangle, \\ \frac{d\langle r^+r \rangle}{d\tau} &= n_r^A \gamma_r^A - (\gamma_r^A + \gamma_r^B) \langle r^+r \rangle. \end{aligned}$$

Откуда очевидна независимая динамика каждого из осцилляторов, со стационарными средними

$$\langle c^+c \rangle_S = \frac{n_c^A \gamma_c^A}{\gamma_c^A + \gamma_c^B}, \quad \langle r^+r \rangle_S = \frac{n_r^A \gamma_r^A}{\gamma_r^A + \gamma_r^B},$$

а влияние каждого из осцилляторов на термостат другого осциллятора проявляется только соответствующей константой релаксации. Эти же скоростные константы определяют и выход на стационарный режим

$$\begin{aligned} \langle c^+c \rangle(t) &= \langle c^+c \rangle_S \left(1 - e^{-(\gamma_c^A + \gamma_c^B)t} \right) + \langle c^+c \rangle_0 e^{-(\gamma_c^A + \gamma_c^B)t}, \\ \langle r^+r \rangle(t) &= \langle r^+r \rangle_S \left(1 - e^{-(\gamma_r^A + \gamma_r^B)t} \right) + \langle r^+r \rangle_0 e^{-(\gamma_r^A + \gamma_r^B)t}, \end{aligned}$$

где нижний индекс ноль отвечает начальному состоянию соответствующего осциллятора.

Непосредственно видно, что ни при каких обстоятельствах не может быть осуществлен поток от более холодного термостата к более горячему и второе начало термодинамики естественно выполнено. Реализуется только возбуждение осцилляторов горячим термостатом и их релаксационная динамика как в один, так и другой термостаты. Осуществим полное выключение взаимодействия с термостатом

B. Положим константы γ_r^B, γ_c^B равными нулю и кроме того считаем, что плотность фотонов термостата *B* отвечающего за взаимодействие с осциллятором тоже равна нулю $n_r^A = 0$. В этом случае изолированный осциллятор начинает взаимодействовать с термостатом *A* соседнего, взаимодействующего с ним осциллятора посредством нерезонансного взаимодействия, что полностью согласуется с результатами нашей работы [14].

Следует отметить, что несмотря на установленный общий вид кинетического уравнения в марковском приближении – форма Линдблада – до сих пор конкретные вид операторов Линдблада и возможные поправки интенсивно исследуются [17–24]. Интересно отметить, что результаты различных подходов, отвечающие слагаемым первого порядка по параметру связи открытой оптической системы с окружением, в марковском приближении согласуются друг с другом. При этом подход на основе алгебраической теории возмущений представляется более наглядным и физическим, поскольку идея исключения быстроменяющихся слагаемых и получение эффективного гамильтониана отвечает самой сути марковского приближения. При этом строгие ограничения на существенные в задаче характерные частоты позволяют избежать противоречивых выводов и обнаружить новые каналы релаксации, что часто остается без внимания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levy A., Kosloff R.* // EPL. 2014. V. 107. Art. No. 20004.
2. *Trushechkin A.S., Volovich I.V.* // EPL. 2016. V. 113. Art. No. 30005.
3. *Werlang T., Dodonov A.V., Duzzioni E.I., Villas-Bas C.J.* // Phys. Rev. A. 2008. V. 78. No. 5. Art. No. 053805.
4. *Dodonov A.V.* // Phys. Scripta. 2012. V. 86. No. 2. Art. No. 025405.
5. *Klimov A.B., Romero J.L., Delgado J., Sanchez-Soto L.L.* // J. Optics B. 2003. V. 5. No. 1. P. 34.
6. *Трубилко А.И., Башаров А.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. № 9. С. 632; *Trubilko A.I., Basharov A.M.* // JETP Lett. 2020. V. 111. No. 9. P. 532.
7. *Maimistov A.I., Basharov A.M.* Nonlinear optical waves. Dordrecht: Kluwer Academic, 1999. 650 p.
8. *Башаров А.М.* // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. С. 978; *Basharov A.M.* // JETP. 2020. V. 131. P. 853.
9. *Trushechkin A.S.* // Proc. Steklov Inst. Math. 2021. V. 313. P. 246.
10. *Trushechkin A.S.* // Phys. Rev. A. 2022. V. 106. No. 4. Art. No. 042209.
11. *Teretenkov A.E.* // Infin. Dimens. Analyt. Quantum Probab. Relat. Top. 2019. V. 22. Art. No. 1930001.
12. *Теретёнков А.Е.* // Матем. замет. 2019. Т. 106. № 1. С. 149; *Teretenkov A.E.* // Math. Notes. 2019. V. 106. No. 1. P. 151.
13. *Teretenkov A.E.* // J. Physics A. 2021. V. 54. No. 26. Art. No. 265302.
14. *Trubilko A.I., Basharov A.M.* // Phys. Scripta. 2020. V. 95. Art. No. 045106.
15. *Gardiner C.W., Collett M.J.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 3761.
16. *Hudson R.L., Parthasarathy K.R.* // Comm. Math. Phys. 1984. V. 93. P. 301.
17. *Nikolaev A.* // J. Math. Phys. 2016. V. 57. Art. No. 062102.
18. *Hartmann R., Strunz W.T.* // Phys. Rev. A. 2020. V. 101. Art. No. 012103.
19. *Tupkary D., Dhar A., Kulkarni M., Purkayastha A.* // Phys. Rev. A. 2022. V. 105. Art. No. 032208.
20. *Trushechkin A.S.* // Phys. Rev. A. 2021. V. 103. No. 6. Art. No. 062226.
21. *Linowski T., Teretenkov A., Rudnicki L.* // Phys. Rev. A. 2022. V. 106. Art. No. 052206.
22. *Andrejic P., Palfy A.* // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. Art. No. 033702.
23. *Colla A., Breuer H.-P.* // Phys. Rev. A. 2022. V. 105. Art. No. 052216.
24. *Teretenkov A.E.* // Int. J. Mod. Phys. A. 2022. V. 37. P. 20.

The local approach to the theory of open optical quantum systems and “violation” of the second law of thermodynamics

M. K. Aleksashin^a, A. M. Basharov^{b, *}, A. I. Trubilko^c

^a *Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, 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*

Being correctly calculated, energy flows between thermostats into which nonresonantly coupled quantum harmonic oscillators decay, there is no violation of the second law of thermodynamics in using the local approach reported earlier.

Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **П. А. Поляков**

УДК 537.624:537.632

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ СПИНОВОЙ ВОЛНЫ ПО ТОЛЩИНЕ ФЕРРИТОВОЙ ПЛАСТИНЫ И НАПРАВЛЕНИЯМИ ЕЕ ГРУППОВОЙ И ФАЗОВОЙ СКОРОСТЕЙ

© 2023 г. Э. Г. Локк¹, *, С. В. Герус¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Фрязинский филиал,
Фрязино, Россия

*E-mail: edwin@ms.ire.rssi.ru

Поступила в редакцию 12.06.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Исследованы общие невязимные свойства поверхностной и обратной спиновых волн в касательно-намагниченной ферритовой пластине. Установлено правило, которое определяет взаимосвязь между локализацией спиновой волны по толщине ферритовой пластины и направлениями ее групповой и фазовой скоростей.

DOI: 10.31857/S0367676523702605, EDN: TURCIY

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в касательно-намагниченной ферритовой пластине могут возбуждаться и распространяться с малыми потерями поверхностные и обратные объемные спиновые волны (СВ) с невязимными свойствами. Впервые эти волны были описаны в работе [1] с использованием магнитостатического приближения, из-за чего их часто называют магнитостатическими волнами. В дальнейшем некоторые свойства СВ и устройства на их основе были описаны в монографиях и обзорных статьях [2–9]. В частности, было установлено, что СВ обладают невязимными свойствами, причем, если невязимные свойства поверхностных СВ (ПСВ) были описаны еще в [1], то невязимные свойства обратных СВ (ОСВ) были обнаружены намного позже в работах [9–16]. Так, в [9, 11, 13, 15, 16] экспериментально и теоретически было установлено, что при возбуждении ОСВ линейным преобразователем, расположенным на одной из поверхностей ферритовой пластины, возникают две волны, характеризующиеся противоположно направленными волновыми векторами, различными амплитудами и различным¹ распределением магнитного потенциала (который описывает решение задачи о распростране-

нии СВ [1]) в сечении пластины. Кроме того, было найдено, что в зависимости от ориентации волнового вектора (или возбуждающего преобразователя) наибольшее значение модуля магнитного потенциала ОСВ может находиться как на поверхности, так и внутри ферритовой пластины [11, 13, 16].

Несмотря на большое количество работ, посвященных описанию невязимных свойств СВ, исследователям достаточно трудно помнить все сложные формулы, описывающие СВ, и регулярно пользоваться ими при проведении экспериментов, чтобы выяснить, в каком направлении будет переноситься наибольшая часть энергии данной СВ при определенной ориентации возбуждающего преобразователя. Ниже на основе анализа результатов, полученных в работах [1, 9–16], сформулированы некоторые правила, которые позволяют определить, в какую сторону (относительно возбуждающего преобразователя, произвольно ориентированного на поверхности ферритовой пластины) будет переноситься наибольшая часть энергии ПСВ или ОСВ.

НЕВЗАИМНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОЙ И ОБРАТНОЙ СПИНОВЫХ ВОЛН В ФЕРРИТОВОЙ ПЛАСТИНЕ

Рассмотрим ферритовую пластину 2 толщины s , окруженную полупространствами вакуума 1 и 3 и намагниченную до насыщения касательным

¹ Исключением является случай, когда обе волны распространяются параллельно вектору внешнего магнитного поля в противоположных направлениях. Только в этом случае обе волны обладают одинаковым распределением магнитного потенциала в сечении ферритовой пластины и поэтому возбуждаются с одинаковой амплитудой.

однородным магнитным полем \vec{H}_0 (рис. 1а). При исследовании распространения СВ в такой пластине ось z традиционно направляют вдоль вектора \vec{H}_0 , а ось x – перпендикулярно поверхностям пластины и описывают ферритовый слой тензором магнитной проницаемости $\vec{\mu}_2$ вида [4]

$$\vec{\mu}_2 = \begin{vmatrix} \mu & iv & 0 \\ -iv & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{zz} \end{vmatrix}, \quad (1)$$

где

$$\mu = 1 + \frac{\Omega_M \Omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2}, \quad v = \frac{\Omega_M \omega}{\omega_H^2 - \omega^2}, \quad (2)$$

$\Omega_H = \gamma H_0$, $\Omega_M = 4\pi\gamma M_0$, $\omega = 2\pi f$, γ – гиромангнитная постоянная, $4\pi M_0$ – намагниченность насыщения феррита, f – частота СВ.

Различные свойства и характеристики СВ в такой пластине рассмотрены во множестве монографий и статей [1–16]. Ниже нас будут интересовать невязимые свойства ПСВ и ОСВ в свободной ферритовой пластине. Эти свойства удобно исследовать с помощью изочастотных зависимостей ПСВ и ОСВ², представленных на рис. 2 для пластины со следующими параметрами $s = 20$ мкм, $4\pi M_0 = 1750$ Гс и величины поля $H_0 = 300$ Э.

Напомним кратко, какие свойства СВ обычно называют невязимыми. Как отмечалось в [12], если изочастотная зависимость волны в среде или структуре не является центрально симметричной фигурой, то возникает невязимое распространение волн, когда параметры волн (например, длина волны λ или величина групповой скорости U), распространяющихся в прямом и в обратном направлении, различны. Очевидно, что такого рода невязимность не характерна для ПСВ и ОСВ в свободной ферритовой пластине, поскольку изочастотные зависимости этих волн центрально симметричны (рис. 2).

Однако у ПСВ и ОСВ в свободной ферритовой пластине возникает невязимность другого рода. Так, как известно [11, 16], противоположно направленные лучи СВ, имеющие одинаковые параметры, отличаются распределением амплитуды магнитного потенциала $\Psi_{0n}(x)$ (определяющего распределение энергии СВ) по толщине ферритовой пластины: у одного луча наибольший³ максимум распределения $\Psi_{0n}(x)$ расположен ближе к одной поверхности ферритовой пластины, а у другого луча – ближе к другой поверхности пластины. Ниже, характеризуя распределение $\Psi_{0n}(x)$

² Здесь и везде ниже под аббревиатурой ОСВ в целях краткости изложения подразумевается первая мода ОСВ, которая, как правило, и наблюдается в экспериментах.

³ Определение величины Ψ_{0n} см. ниже; см также сноску 1.

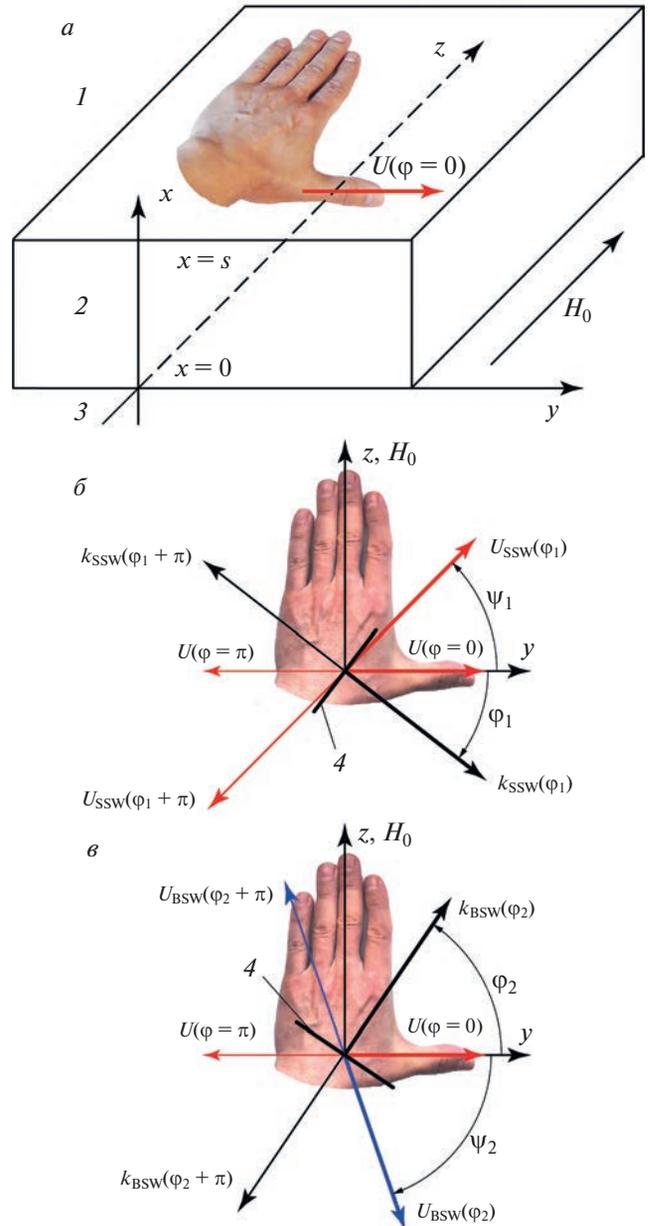


Рис. 1. Пример использования правила левой руки в пространстве (а) и в плоскости ферритовой пластины (вид со стороны поверхности $x = s$) для ПСВ (б) и ОСВ (в), характеризующимися векторами групповой скорости \vec{U}_{SSW} и \vec{U}_{BSW} : 1 и 3 – полупространства вакуума, 2 – ферритовая пластина (пленка), 4 – линейный преобразователь, возбуждающий СВ. Изображены векторы \vec{k}_{SSW} , \vec{k}_{BSW} , \vec{U}_{SSW} , \vec{U}_{BSW} . углы φ_1 , φ_2 , ψ_1 , ψ_2 , определяющие их ориентации (соответствующие изображенным на рис. 2), линейные преобразователи, возбуждающие ПСВ и ОСВ с этими и с противоположно направленными векторами \vec{k} и \vec{U} , и направления $\vec{U}(\varphi = 0)$ и $\vec{U}(\varphi = \pi)$, в которых переносит энергию коллинеарная ПСВ, локализованная, соответственно, у поверхностей $x = s$ и $x = 0$. Жирным показаны векторы, которые соответствуют СВ, локализованным у поверхности $x = s$. Остальные векторы соответствуют СВ, локализованным у поверхности $x = 0$.

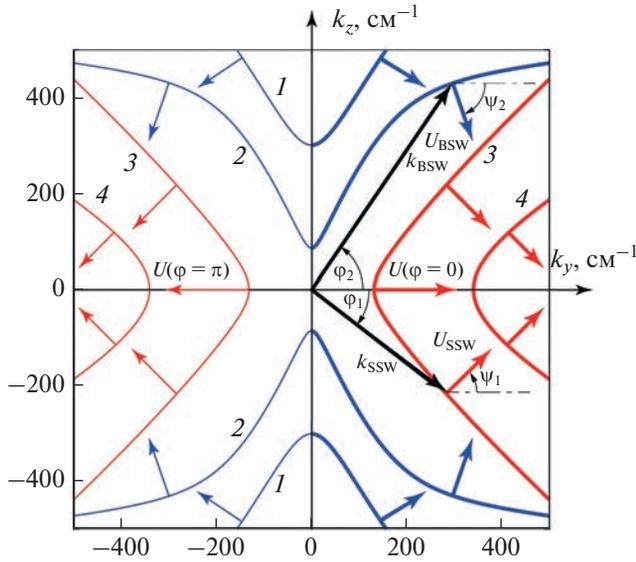


Рис. 2. Изочастотные зависимости для первой моды ОСВ с частотами 1950 и 2120 МГц (кривые 1 и 2) и для ПСВ с частотами 2700 и 3050 МГц (кривые 3 и 4). Изображены произвольно выбранные волновые векторы ПСВ и ОСВ \vec{k}_{SSW} и \vec{k}_{BSW} , углы φ_1 и φ_2 , определяющие их ориентации, соответствующие векторы групповой скорости \vec{U}_{SSW} и \vec{U}_{BSW} , углы ψ_1 и ψ_2 , определяющие их ориентации, и ряд произвольных векторов \vec{U} для ПСВ и ОСВ. Жирным показаны участки зависимостей и векторы, которые соответствуют СВ, локализованном у поверхности $x = s$. Остальные участки зависимостей и векторы соответствуют СВ, локализованном у поверхности $x = 0$.

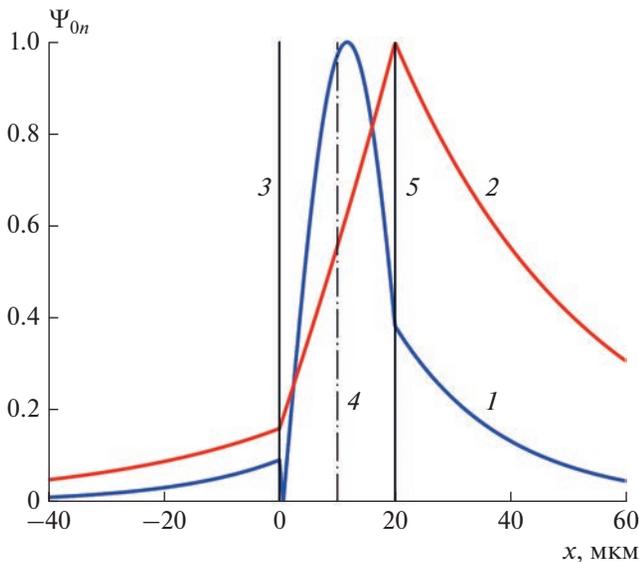


Рис. 3. Нормированное распределение модуля амплитуды магнитного потенциала $\Psi_{0n}(x)$ для первой моды ОСВ при $f = 2120$ МГц, $\varphi_2 = 55^\circ$ (кривая 1) и для ПСВ при $f = 2700$ МГц, $\varphi_2 = -38^\circ$ (кривая 2). Прямые 3–5 соответствуют координатам $x = 0$, $x = s/2 = 10$ мкм и $x = s = 20$ мкм.

СВ, мы будем кратко говорить, что наибольшая часть энергии СВ локализована у определенной поверхности ферритовой пластины, или, что волна локализована вблизи той или другой поверхности пластины. Несимметричное распределение энергии СВ по толщине пластины приводит к тому, что линейный преобразователь, расположенный на одной из поверхностей пластины, эффективно возбуждает лишь луч СВ, локализованный вблизи той же поверхности, тогда как луч СВ, локализованный вблизи противоположной поверхности (и бегущий в противоположном направлении) возбуждается неэффективно. Общие свойства этого явления, которое обычно тоже называют невзаимным распространением СВ, будут исследованы ниже.

На основе анализа результатов, полученных в работах [3, 11, 16], участки изочастотных зависимостей, показанные жирными кривыми на рис. 2, соответствуют ПСВ и ОСВ, у которых наибольшая часть энергии локализована ближе к поверхности $x = s$ ферритовой пластины, тогда как остальные участки этих зависимостей соответствуют волнам, у которых наибольшая часть энергии локализована ближе к поверхности $x = 0$. На рис. 2 изображены также два произвольно выбранных волновых вектора ПСВ и ОСВ \vec{k}_{SSW} и \vec{k}_{BSW} , углы φ_1 и φ_2 , определяющие их ориентации, соответствующие векторы групповой скорости \vec{U}_{SSW} и \vec{U}_{BSW} , углы ψ_1 и ψ_2 , определяющие их ориентации, а также еще ряд векторов групповой скорости \vec{U} ПСВ и ОСВ для различных произвольно выбранных точек изочастотных зависимостей, причем жирные векторы \vec{U} соответствуют волнам, локализованным ближе к поверхности $x = s$ ферритовой пластины, а остальные векторы \vec{U} – волнам, локализованным ближе к поверхности $x = 0$.

На рис. 3 показано распределение модуля нормированной амплитуды магнитного потенциала $\Psi_{0n}(x)$ для произвольно выбранных волновых векторов ПСВ и ОСВ \vec{k}_{SSW} и \vec{k}_{BSW} , изображенных на рис. 2. Как видно из рис. 3, действительно, наибольший максимум распределения $\Psi_{0n}(x)$ как для ОСВ (кривая 1), так и для ПСВ (кривая 2) локализован ближе к поверхности $x = s$ ферритовой пластины. Отметим, что в отличие от [11, 16] в данной работе мы определяем величину Ψ_{0n} не как $\Psi_{0n} = \Psi_0 / |\Psi_{0max}|$, а как $\Psi_{0n} = |\Psi_0| / |\Psi_{0max}|$. При таком определении величина Ψ_{0n} не может принимать отрицательные значения, а наибольший максимум распределения $\Psi_{0n}(x)$ определяет локализацию наибольшей части энергии СВ по оси x .

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ НАПРАВЛЕНИЯМИ ГРУППОВОЙ И ФАЗОВОЙ СКОРОСТЕЙ ВОЛНЫ И ЕЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО ТОЛЩИНЕ ФЕРРИТОВОЙ ПЛАСТИНЫ

Будем анализировать и описывать невзаимные свойства ПСВ и ОСВ одновременно в плоскости (y, z) ферритовой пластины (рис. 1) и в соответствующей плоскости (k_y, k_z) волновых чисел (рис. 2).

Очевидно, что каждому исследователю, возбуждающему лучи ПСВ или ОСВ линейным преобразователем, необходимо знать, вблизи какой поверхности ферритовой пластины будет локализована энергия каждого из двух возбуждающихся лучей ПСВ или ОСВ, бегущих в противоположных направлениях. Можно сформулировать правило, устанавливающее ответ на этот вопрос.

Правило левой руки для СВ⁴: если мысленно положить ладонь левой руки на какую-либо поверхность ферритовой пластины так, чтобы четыре пальца были направлены вдоль вектора \vec{H}_0 , то все невзаимные⁵ ПСВ и ОСВ, локализованные у данной поверхности, будут иметь волновые векторы \vec{k} и векторы групповой скорости \vec{U} с положительной проекцией на направление большого пальца руки, отогнутого на 90°. В частности, коллинеарная⁶ ПСВ, локализованная у данной поверхности пластины, будет переносить энергию вдоль вектора групповой скорости $\vec{U}(\varphi = 0)$, направленного также, как и большой палец руки. Отметим, что в отличие от работ [1, 11, 16] в правиле левой руки все углы φ и ψ следует отсчитывать от направления большого пальца левой руки.

Использование этого правила для ПСВ и ОСВ, локализованных у поверхности ферритовой пластины $x = s$ продемонстрировано, соответственно, на рис. 1б и 1в на примере векторов \vec{U}_{SSW} и \vec{U}_{BSW} , произвольно выбранных для ПСВ и ОСВ на рис. 2. Действительно, как видно из рис. 1 и 2, все жирные векторы групповой скорости \vec{U} , которые описывают ПСВ и ОСВ, локализованные ближе к поверхности $x = s$ ферритовой пластины, имеют положительную проекцию на направление большого пальца левой руки, тогда как остальные век-

торы \vec{U} имеют отрицательную проекцию на это направление⁷.

Очевидно, что если известна частота СВ ω , то сектор углов ψ , внутри которых будет локализована энергия волны, будет заключен между углами отсечки⁸ ψ_{cut1} и ψ_{cut2} вектора групповой скорости, которые также следует отсчитывать от направления большого пальца левой руки (как для ПСВ, так и для ОСВ). Поэтому углы ψ_{cut1} и ψ_{cut2} будут описываться одинаковыми формулами (см. формулы (6) в [12])

$$\psi_{cut1} = \varphi_{cut1} - \pi/2, \quad \psi_{cut2} = \varphi_{cut2} + \pi/2, \quad (3)$$

где углы отсечки φ_{cut1} и φ_{cut2} волнового вектора ПСВ для интервала частот $\omega_{\perp} < \omega < \omega_H + \omega_M/2$ можно найти по формулам (см. формулу (24) в [17]):

$$\varphi_{cut1} = \arccos \frac{\omega + \sqrt{\omega^2 - \omega_{\perp}^2}}{\omega_H + \omega_M}, \quad \varphi_{cut2} = -\varphi_{cut1}, \quad (4)$$

а углы отсечки φ_{cut1} и φ_{cut2} волнового вектора ОСВ для интервала частот $\omega_H < \omega < \omega_{\perp}$ — по формулам (см. формулу (36) в [16])

$$\varphi_{cut1} = \pi/2 - \arctg \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_H^2}{\omega_{\perp}^2 - \omega^2}}, \quad \varphi_{cut2} = -\varphi_{cut1}. \quad (5)$$

В приведенных формулах использовано обозначение $\omega_{\perp} = \sqrt{\omega_H^2 + \omega_H \omega_M}$.

Отметим, что если известна ориентация преобразователя (определяющая направление φ возбуждающихся волновых векторов СВ), то сектор углов $\psi_{cut1} < \psi < \psi_{cut2}$, внутри которых локализована энергия волны, можно определить точнее. Как видно из рис. 2, имеет место следующее правило, справедливое как для ПСВ, так и для ОСВ: если угол φ принимает положительное значение, то угол ψ принимает отрицательное значение и наоборот. Следует иметь в виду, что при наличии на изочастотной зависимости ПСВ точек перегиба (что имеет место лишь для волн начальной части спектра ПСВ), сектор углов, внутри которого будет заключена энергия ПСВ, будет немного шире (поскольку величина $|\psi|$ в точке перегиба будет больше, чем величина $|\psi_{cut1}|$). Наличие же точек перегиба на изочастотной зависимости ОСВ при используемом отсчете углов не имеет значения.

Легко убедиться, что сформулированное правило левой руки и приведенные выше формулы справедливы и для СВ, локализованных у противоположной поверхности пластины $x = 0$ (только в этом случае ладонь левой руки будет лежать на поверхности $x = 0$ пластины, а все углы следует отсчитывать от нового направления большого пальца руки).

⁴ Очевидно, что данное правило сформулировано в рамках законов геометрической оптики, где используется понятие луча, считается, что длина СВ намного меньше ширины луча (или длины преобразователя), а дифракционные явления не значительны.

⁵ Напомним, что из всех СВ не обладает свойством невзаимности только коллинеарная ОСВ, распространяющаяся параллельно оси z .

⁶ Здесь для краткости, как и в [12], мы называем волну коллинеарной, если она характеризуется коллинеарной ориентацией волнового вектора и вектора групповой скорости.

⁷ Отметим здесь, что рис. 1 в [16] некорректно описывает направление распространения ОСВ из-за неудачного расположения системы координат.

⁸ Более подробные определения и физический смысл углов отсечки вектора групповой скорости и волнового вектора даны в разделе 6.3 в [12].

Отметим, что представленное правило левой руки может быть весьма полезным для исследователей СВ, в особенности для экспериментаторов, которые имеют дело с реальной касательно-намагниченной ферритовой пластиной, и им необходимо быстро определить, где и как расположить приемный преобразователь, чтобы наиболее эффективно принять энергию распространяющихся лучей СВ. Очевидно также, что по известным значениям ω и ϕ СВ каждый исследователь может точно рассчитать ориентацию вектора \vec{U} для ПСВ и ОСВ как численным, так и аналитическим способами (см., например, [11]).

Следует также иметь в виду, что данное правило сформулировано для СВ в ферритовой пластине, находящийся в свободном пространстве. Возможность использования этого правила для СВ в более сложных ферритовых структурах следует уточнять на основе анализа изочастотных зависимостей СВ в исследуемой структуре. Кроме того, необходимо помнить, что в ферритовых структурах, содержащих металлические плоскости, распределение $\Psi_{0n}(x)$, полученное в магнитостатическом приближении, неадекватно описывает распределение энергии СВ по толщине ферритовой пластины (см. [18]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы общие невязимные свойства ПСВ и ОСВ в касательно-намагниченной ферритовой пластине. На основе анализа свойств изочастотных зависимостей и всех возможных ориентаций волновых векторов \vec{k} и векторов групповой скорости \vec{U} этих волн обнаружена корреляция между направлениями этих векторов и расположением наибольшего максимума в распределении модуля амплитуды нормированного магнитного потенциала $\Psi_{0n}(x)$ по отношению к поверхностям ферритовой пластины. Установлено мнемоническое правило левой руки, определяющее взаимосвязь между распределением волны по толщине ферритовой пластины и направлениями векторов \vec{k} и \vec{U} СВ.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Damon R.W., Eshbach J.R.* // J. Phys. Chem. Sol. 1961. V. 19. No. 3/4. P. 308.
2. *Ваннэ Г.М.* СВЧ устройства на магнитостатических волнах. Обзоры по электронной технике. Сер. 1. Электроника СВЧ, 1984.
3. *Вашковский А.В., Стальмахов В.С., Шараевский Ю.П.* Магнитостатические волны в электронике сверхвысоких частот. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1993.
4. *Гуревич А.Г., Мелков Г.А.* Магнитные колебания и волны. М.: Наука, 1994.
5. *Demokritov S.O., Slavin A.N.* Topics in applied physics. V. 125. Magnonics: from fundamentals to applications Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
6. *Никитов С.А., Калябин Д.В., Лисенков И.В. и др.* // УФН. 2015. Т. 185. № 10. С. 1099; *Nikitov S.A., Kalyabin D.V., Lisenkov I.V. et al* // Phys. Usp. 2015. V. 58. No. 4. P. 1002.
7. *Chumak A.V., Vasyuchka V.I., Serga A.A., Hillebrands B.* // Nature Physics. 2015. V. 11. P. 453.
8. *Pirro P., Vasyuchka V.I., Serga A.A., Hillebrands B.* // Nature Rev. Mater. 2021. V. 6. P. 1114.
9. *Вугальтер Г.А., Коровин А.Г.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 21. С. 73; *Vugalter G.A., Korovin A.G.* // Tech. Phys. Lett. 1989. V. 15. No. 21. P. 73.
10. *Анненков А.Ю., Герус С.В.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 1. С. 82; *Annenkov A.Yu., Gerus S.V.* // Tech. Phys. 1999. V. 44. No. 1. P. 74.
11. *Вашковский А.В., Локк Э.Г.* // УФН. 2006. Т. 176. № 4. С. 403; *Vashkovsky A.V., Lock E.H.* // Phys. Usp. 2006. V. 49. No. 4. P. 389.
12. *Локк Э.Г.* // УФН. 2008. Т. 178. № 4. С. 397; *Lock E.H.* // Phys. Usp. 2008. V. 51. No. 4. P. 375.
13. *Анненков А.Ю., Герус С.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 10. С. 1416; *Annenkov A.Yu., Gerus S.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 10. P. 1355.
14. *Annenkov A.Yu., Gerus S.V., Lock E.H.* // EPJ Web Conf. 2018. V. 185. Art. No. 02006.
15. *Локк Э.Г.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 2. С. 174; *Lock E.H.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 2. P. 134.
16. *Локк Э.Г.* // Радиотехн. и электрон. 2020. Т. 65. № 3. С. 267; *Lock E.H.* // J. Commun. Technol. Electron. 2020. V. 65. No. 3. P. 265.
17. *Локк Э.Г.* // Радиотехн. и электрон. 2018. Т. 63. № 8. С. 845; *Lokk E.G.* // J. Commun. Technol. Electron. 2018. V. 63. No. 8. P. 915.
18. *Локк Э.Г.* // УФН. 2011. Т. 181. № 3. С. 293; *Lock E.H.* // Phys. Usp. 2011. V. 54. No. 3. P. 281.

Relationship between the spin wave distribution across a ferrite plate thickness and the directions of wave's group and phase velocities

E. H. Lock^a, *, S. V. Gerus^a

^a *Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Fryazino Branch, Fryazino, 141190 Russia*

*e-mail: edwin@ms.ire.rssi.ru

The general nonreciprocal properties of surface and backward spin waves in a tangentially magnetized ferrite plate are investigated. It is established the rule that determines interconnection between the spin wave localization over the ferrite plate thickness and the directions of group and phase velocities of the wave.

УДК 537.67

ВЛИЯНИЕ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МАГНИТНЫМИ СЛОЯМИ СПИН-ИНЖЕКЦИОННОГО ИЗЛУЧАТЕЛЯ ТЕРАГЕРЦЕВОГО ДИАПАЗОНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕГО РАБОТЫ

© 2023 г. С. Г. Чигарев¹, *, О. А. Бышевский-Конопко¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Фрязинский филиал,
Фрязино, Россия

*E-mail: chig50@mail.ru

Поступила в редакцию 12.06.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Экспериментально исследовано влияние немагнитной электропроводящей прослойки Mo толщиной 5 нм, размещенной между магнитными слоями Fe и Fe₃O₄ структуры спин-инжекционного излучателя типа “стержень–пленка”, на эффективность его работы. Установлена возможность увеличения мощности излучения более чем в два раза. Обнаружено, что прослойка Mo влияет также на сопротивление структур, увеличивая его. Качественно обосновано влияние прослойки Mo на сопротивление за счет возникновения между слоями структуры контактной разности потенциалов отличной от контактной разности потенциалов двух металлов.

DOI: 10.31857/S0367676523702617, EDN: ZVRPVB

ВВЕДЕНИЕ

Освоение терагерцевого диапазона частот (1–30 ТГц), в том числе и поиск его еще не известных потенциальных возможностей, требует расширения круга исследований в различных областях науки и техники. Для этого необходимо наличие общедоступных, компактных, устойчиво работающих в широком температурном диапазоне, надежных и простых в эксплуатации источников и приемников сигналов. Существующие источники ТГц излучения, построенные как на основе классических принципов, развитых в СВЧ электронике, так и использующие новые принципы, практически полностью перекрывают указанный диапазон частот. Однако все они не отвечают вышеперечисленным требованиям. Поэтому сохраняется актуальность продолжения поиска новых принципов построения ТГц устройств.

Многообещающие возможности в этом направлении дает спинтроника [1–8], одно из новых направлений электроники, в котором рассматривается электронно-волновое взаимодействие при транспорте спинов в многослойных тонкопленочных магнитных структурах, как с электрическими, так и магнитными полями. Эффекты, наблюдаемые при этом, используются при создании элементов вычислительной техники, сенсоров [9, 10], источ-

ников и приемников электромагнитного излучения, в том числе ТГц диапазона [11]. Одним из перспективных способов транспорта спина для создания источников и приемников ТГц сигналов является спиновая инжекция током с плотностью $j > 10^6$ А/см² в магнитных гетероструктурах, образованных ферромагнитными пленками наноразмерной толщины [12].

Спин-инжекционный механизм возбуждения электромагнитных колебаний [13, 14] можно рассматривать как один из принципов создания квантовых генераторов с токовой накачкой. К настоящему времени разработан и экспериментально апробирован ряд источников ТГц излучения, построенных с использованием этого механизма [15–18]. Эксперименты показали его перспективность. Однако на сегодня остается открытым вопрос повышения его эффективности.

В [19, 20] рассмотрена работа спин-инжекционных излучателей с двухслойными магнитными переходами и установлена связь магнитосопротивления и эффективности работы излучателей. Помимо этого, многослойные структуры позволяют исследовать влияние электропроводящих ультратонких пленок (спейсеров) толщиной менее 5 нм, разделяющих магнитные слои структуры, на эффективность работы излучателей. Интерес свя-

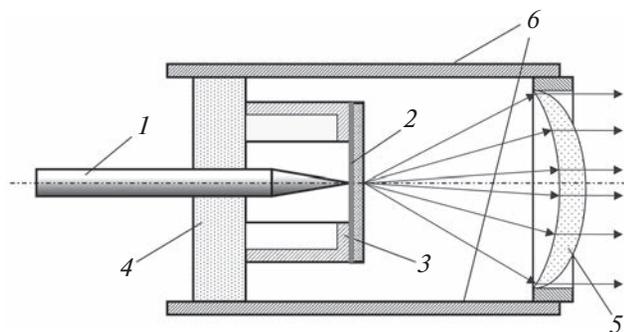


Рис. 1. Спин-инжекционный излучатель со структурой “стержень–пленка”. 1 – Ферромагнитный стержень (Fe) с диаметром острия 10–50 мкм, 2 – образец с той или иной многослойной структурой, 3 – держатель подложки, 4 – диэлектрическая базовая площадка излучателя, 5 – менисковая фокусирующая линза, 6 – держатель линзы. Стрелками показан поток излучения.

зан с тем, что при контакте магнитных слоев между ними возникает обменное взаимодействие, приводящее к плавному переходу намагниченности одного слоя, инжектора, в намагниченность другого, рабочего, слоя [21]. Появляется переходная область с плавно изменяющейся ориентацией намагниченности, в которой электроны способны релаксировать без излучения, то есть, снижается эффективность процесса формирования инверсной заселенности спиновых энергетических подзон в рабочей области, необходимой для ТГц излучения в спин-инжекционных излучателях [13, 14]. Экспериментальные результаты, представленные в [19, 20], говорят о работоспособности двухслойных структур и без спейсера. Тем не менее, представляет интерес оценить, насколько обменное взаимодействие, возникающее между двумя магнитными слоями, снижает эффективность работы излучателей с такими структурами.

ИЗЛУЧАТЕЛЬ

Исследование режимов возбуждения ТГц излучения в магнитных переходах проводили в излучателе со структурой “стержень–пленка” [15], схема которого представлена на рис. 1. Цилиндрический стержень 1 с заострением диаметром ~30 мкм был выполнен из меди, вторым электродом выступала массивная медная пластина 3. Исследовались режимы работы с использованием образцов с многослойными структурами 2. Одна структура Si/Fe(30)/Mo(5)/Fe₃O₄/(120) имела спейсер, другая без спейсера Si/Fe(30)/Fe₃O₄/(120). В скобках указана толщина слоев в нм. Образцы были изготовлены в ИПТМ РАН (г. Черноголовка) в рамках совместной работы. В таких структурах часть тока проходила по проводящим слоям от стержня к массивной пластине (ток утечки), минуя рабочую область маг-

нитного перехода, а другая часть пронизывала его и стекала через нижний проводящий слой, нанесенный на кремниевую подложку, в массивную медную пластину. Эта часть тока участвовала в излучательном процессе.

Качественная оценка процентного распределения токов по слоям для структуры с молибденовым спейсером показывает, что ток утечки по слою Fe₃O₄ составляет порядка 4% от общего тока, по слою Mo – 29%, а по слою Fe проходит 68% тока. Эта часть участвует в излучательном процессе. Для магнитного перехода без спейсера ток утечки по слою Fe₃O₄ составляет 6%, а по слою Fe протекает 94%. Такое распределение токов по слоям накладывает условие на нанесение слоев на кремниевую подложку. Первым, нижним слоем на диэлектрической подложке должен быть магнитный слой с меньшим сопротивлением, то есть слой Fe. Тогда в структуре со спейсером порядка 70% тока пронизывает магнитный переход, т.е. участвует в излучательном процесс, а в структуре без спейсера работает более 90% тока.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовали источник питания постоянного тока. Измерения проводили с пошаговым изменением напряжения U . Один шаг на холостом ходу соответствовал изменению напряжения на 10 В. Генерируемое в точке контакта стержень–пленка излучение фокусировали менисковой линзой из высокоомного кремния 5. Сигнал регистрировали ячейкой Голея фирмы “Тидекс”. Аналоговые величины для дальнейшей обработки оцифровывались с помощью запоминающего осциллографа АКТАКОМ АСК-3117. Уровень шума в проводимых измерениях не превышал 5% от измеряемой величины. Целью экспериментов было определение различия режимов работы излучателей с различными структурами.

Прежде всего, было определено влияние прослойки Mo между магнитными слоями на эффективность работы излучателей. Результаты этих исследований представлены на рис. 2, где видно существенное, не менее чем в 2 раза, увеличение эффективности работы излучателя с прослойкой Mo. В этом, прежде всего, проявляется устранение немагнитной, проводящей прослойкой Mo обменной связи между слоями. Однако следует обратить внимание на связь сопротивления излучателя с мощностью сигнала, рассмотренной в [19, 20]. В них показано, что даже в одном излучателе после подмагничивания структуры наблюдается увеличение сопротивления излучателя и увеличение мощности сигнала. Для определения проявления такой связи в различных исследуе-

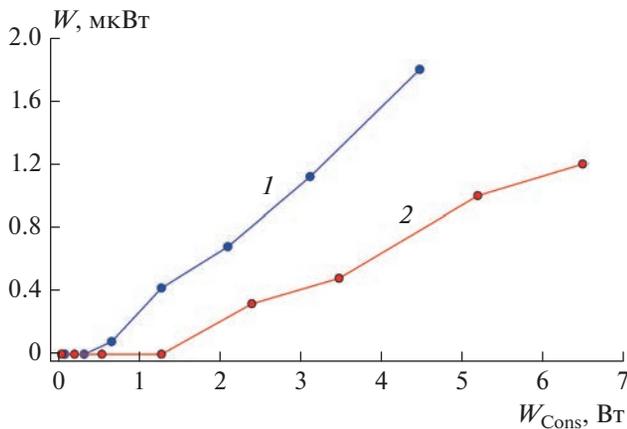


Рис. 2. Зависимость мощности сигнала от потребляемой мощности. 1 – Структура с молибденовой прослойкой, 2 – без нее.

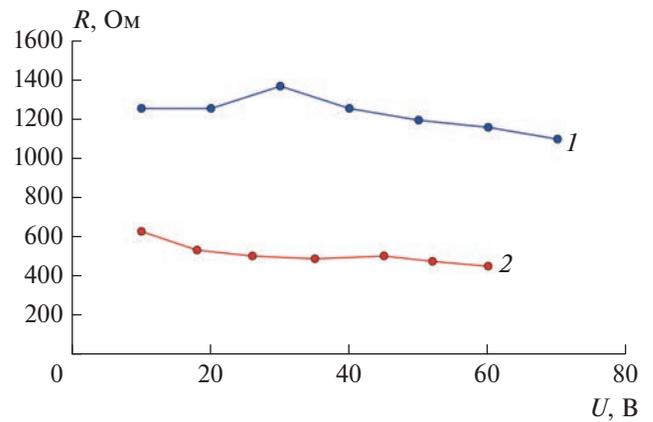


Рис. 3. Зависимость сопротивления излучателя R от напряжения U . 1 – Структура с молибденовой прослойкой, 2 – без нее.

мых в данной работе структурах были измерены их сопротивления.

Так, на рис. 3 изображена зависимость сопротивления R исследуемых излучателей от подаваемого на них напряжения U . Эти результаты показывают существенное влияние молибденовой прослойки на сопротивление образца. Использование немагнитной прослойки увеличивает сопротивление практически в два раза. Хотя из приведенных выше оценок эта прослойка, шунтируя основной токопроводящий слой Fe, должна была бы уменьшить сопротивление.

Такое несоответствие качественно объяснимо на основе результатов, представленных в [22]. Согласно им на границе раздела магнитных слоев возникает разность потенциалов, отличная от контактной разности потенциалов двух металлов, определяемая формулой

$$(\zeta_{1\uparrow} + \zeta_{1\downarrow})_{x=0} - (\zeta_{2\uparrow} + \zeta_{2\downarrow})_{x=0} = 2e[\varphi(+0) - \varphi(-0)], \quad (1)$$

где e – заряд электрона, $\zeta_{\uparrow\downarrow}$ – квазиуровни Ферми в подзонах с соответствующей ориентацией спинов относительно направления намагниченности в том или ином слое (обозначаются направлением стрелок), φ – электростатический потенциал, определяемый источником питания в каждом слое. В свою очередь квазиуровни Ферми, возникают при расщеплении спинэнергетических подзон при переходе спинполяризованного потока границы раздела слоев. Возникающая разность потенциалов на границе раздела при протекании сквозь него спинполяризованного тока говорит о наличии контактного сопротивления

$$R = Z_1 Z_2 \frac{(Q_1 \cos \chi - Q_2)^2}{Z_1 + Z_2 \cos^2 \chi}. \quad (2)$$

Здесь Z_1, Z_2 – спиновое сопротивление того или иного слоя, $Q_{12} = (\sigma_{12}^{\uparrow} - \sigma_{12}^{\downarrow}) / (\sigma_{12}^{\uparrow} + \sigma_{12}^{\downarrow})$ – параметр

поляризации проводимости, $\sigma_{12}^{\uparrow\downarrow}$ – парциальная проводимость, χ – угол между намагниченностями контактирующих слоев. Молибденовая пленка, устраняя обменную связь между магнитными слоями, обеспечивает максимальное различие направления намагниченности слоев вплоть до значения $\chi = \pi$. Возникающая обменная связь при непосредственном контакте между магнитными слоями “сглаживает” различие между ориентацией намагниченностями слоев, что уменьшает контактное сопротивление, одновременно снижая эффективность работы излучателя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты доказывают существенное влияние немагнитного слоя, разделяющего магнитные слои в структуре спин-инжекционного излучателя, на эффективность его работы. Показана роль контактного сопротивления на границе раздела магнитных слоев в общем сопротивлении излучателя.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН на 2023 год (проект № 075-01110-23-01).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fert A., George J.-M., Jaffrès H., Mattana R., Seneor P. // Europhys. News. 2003. V. 34. No. 6. P. 227.
2. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. No. 2. P. 323.
3. Maekawa S. Concepts in spin electronics. N.Y.: Oxford University Press, 2006, 416 p.

4. *Grunberg P.A.* // *Rev. Mod. Phys.* 2008. V. 80. No. 4. P. 1531.
5. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Панас А.И., Эпштейн Э.М.* // *УФН.* 2009. Т. 179. № 4. С. 359; *Gulyaev Yu.V., Zilberman P.E., Panas A.I., Epshtein E.M.* // *Phys. Usp.* 2009. V. 52. No. 4. P. 335.
6. *Звездин А.К., Звездин К.А., Хвальковский А.В.* // *УФН.* 2008. Т. 178. № 4. С. 436; *Zvezdin A.K., Zvezdin K.A., Khvalkovskiy A.V.* // *Phys. Usp.* 2008. V. 51. No. 4. P. 412.
7. *Zhou X., Ma L., Shi Z., Fan W.J. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. No. 6. Art. No. 060402.
8. *Lau Y.C., Betto D., Rode K. et al.* // *Nature Nanotech.* 2016. V. 11. P. 758.
9. *Walowski J., Münzenberg M.* // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. No. 14. Art. No. 140901.
10. *Fernandez-Pacheco A., Streubel R., Fruchart O. et al.* // *Nature Commun.* 2017. V. 8. Art. No. 15756.
11. *Dhillon S.S., Vitiell M.S., Linfield E.H. et al.* // *J. Physics D.* 2017. V. 50. Art. No. 363001.
12. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Эпштейн Э.М., Эллиот Р.Д.* // *Радиотехн. и электрон.* 2003. Т. 48. № 9. С. 1030; *Gulyaev Yu.V., Zil'berman P.E., Epshtein E.M., Elliott R.J.* // *J. Commun. Technol. Electron.* 2003. V. 48. No. 9. P. 942.
13. *Kadigrobov A., Ivanov Z., Claeson T. et al.* // *Europhys. Lett.* 2004. V. 67. No. 6. P. 948.
14. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Панас А.И., Эпштейн Э.М.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2007. Т. 86. № 5. С. 381; *Gulyaev Y.V., Zil'berman P.E., Panas A.I. Epshtein E.M.* // *JETP Lett.* V. 86. No. 5. P. 328.
15. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Панас А.И. и др.* Патент РФ № 2464683. Твердотельный источник электромагнитного излучения, кл. H01S 3/16. 2012.
16. *Вилков Е.А., Чигарев С.Г., Маликов И.В. и др.* Патент РФ № 2617732. Твердотельный источник электромагнитного излучения, кл. H01S 3/16. 2017.
17. *Вилков Е.А., Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е. и др.* Твердотельный источник электромагнитного излучения. Патент РФ № 2688096, кл. H01S 3/16, H01S 1/02, H01L 23/00. 2019.
18. *Шаталов А.С., Загорский Д.Л., Чигарев С.Г., Дюжинов И.Н.* Твердотельный источник электромагнитного излучения и способ его изготовления. Патент РФ № 2715892, кл. H01S 3/16. 2020.
19. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Маликов И.В. и др.* // *Радиотехн. и электрон.* 2012. Т. 57. № 3. С. 359; *Gulyaev Yu.V., Zil'berman P.E., Malikov I.V. et al.* // *J. Commun. Technol. Electron.* 2012. V. 57. No. 3. P. 329.
20. *Зильберман П.Е., Маликов И.В., Михайлов Г.М. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2014. Т. 78. № 2. С. 197; *Zilberman P.E., Malikov I.V., Mikhailov G.M. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2014. V. 78. No. 2. P. 128.
21. *Вонсовский С.В.* *Магнетизм.* М.: Наука, 1971. 1032 с.
22. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Чигарев С.Г.* // *Радиотехн. и электрон.* 2015. Т. 60. № 5. С. 441; *Gulyaev Yu.V., Zil'berman P.E., Chigarev S.G.* // *J. Commun. Technol. Electron.* 2015. V. 60. No. 5. P. 411.

Influence of the exchange interaction between the magnetic layers of a THz spin-injection emitter on its operation efficiency

S. G. Chigarev^a, *, O. A. Byshevski-Konopko^a

^a *Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Fryazino Branch, Fryazino, 141190 Russia*

*e-mail: chig50@mail.ru

The effect of a 5 nm thick non-magnetic electrically conductive Mo layer placed between the magnetic layers Fe and Fe₃O₄ of the “rod–film” type spin emitter structure on the efficiency of its operation was investigated experimentally. The possibility of increasing the radiation power by more than 2 times was established. It is found that the Mo layer also affects the resistance of the structures, increasing it. The influence of the Mo layer on resistance is qualitatively substantiated due to the appearance of a contact potential difference between the layers of the structure different from the contact potential difference between the two metals.

УДК 551.594:528.8

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ СПЕКТР МОЛНИЙ ИЗ АНАЛИЗА КОСМИЧЕСКОЙ СКОРОСТНОЙ КИНОСЪЕМКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РЕЗОНАНСА ШУМАНА

© 2023 г. А. Л. Филатов¹, *, Л. А. Луканина¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Фрязинский филиал,
Фрязино, Россия

*E-mail: a.filatov@fireras.su

Поступила в редакцию 12.06.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изучена проблема определения низкочастотного электромагнитного спектра излучения из зон молниевой активности на основе анализа данных, полученных со скоростной кинокамеры космического базирования. Предложен новый способ получения электромагнитного спектра молний на основе гипотезы о корреляции между временными зависимостями интенсивности излучения одного и того же молниевых разряда, измеренного в оптическом и в радиодиапазонах. Обоснована необходимость проведения исследований влияния локальных молний на процессы, связанные с резонансом Шумана.

DOI: 10.31857/S0367676523702629, EDN: DDCNQY

ВВЕДЕНИЕ

Изобретатель радиосвязи А.С. Попов сперва сконструировал радиоприемник для приема электромагнитных сигналов атмосферного происхождения и только затем начал испытывать искровую передаточную радиосистему, которая явилась прототипом беспроводной телеграфии. Последователи Александра Степановича одновременно изучали использование электромагнитных волн для передачи информации и помехи от разрядов молний, которые мешают этому процессу. В результате исследований был получен и опубликован в Большой советской энциклопедии показанный на рис. 1 усредненный спектр радиоволн, излучаемых разрядом молнии [1].

В конце прошлого века было показано, что молния излучает электромагнитные волны, часть спектра которых, расположенная вблизи частот резонанса Шумана (РШ), являются не только помехой, но и индикатором глобальных климатических процессов. На рис. 2 показана иллюстрация стоячей электромагнитной волны в резонаторе Земля – ионосфера, которую в 1952 г. предложил В.О. Шуман [2]. Были экспериментально зафиксированы корреляции глобальной грозовой активности [3] и температурой в тропиках во время цикла Эль Ниньо [4] с амплитудой колебаний, находящихся вблизи основной частоты РШ ($f \approx 8$ Гц). Как известно, определить местоположение источ-

ника любого электромагнитного излучения путем триангуляции можно с точностью до длины волны, в частности на частотах РШ это точность составляет ~ 1000 км. Для моделирования влияния молниевой активности на РШ применяется ста-

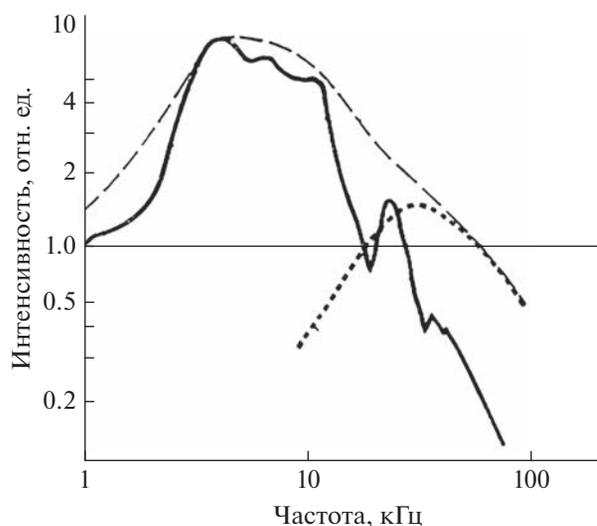


Рис. 1. Спектр радиоволн, излучаемых разрядом молнии. Сплошная линия – спектр основного разряда, точечный пунктир – спектр предразряда, штриховой пунктир – суммарный спектр.



Рис. 2. Иллюстрация стоячей электромагнитной волны в волноводе Земля–ионосфера. 1 – Земля $R \approx 6400$ км, 2 – зазор $h \approx 80$ км со слабо ионизированной атмосферой, 3 – ионосфера, 4 – символическое изображение пространственно-локализованной в зазоре (2) стоячей электромагнитной волны, узлы и пучности которой находятся в электромагнитном пространстве.

тистическое понятие глобальной молнии [5]. Частотное и пространственное распределения всех молний на Земле получают с помощью оптического картирования детекторами космического базирования [6]. Уточнение полученных данных о глобальной молнии корректируют путем восстановления глобального профиля расстояния до молнии по фоновому сигналу РШ [7].

Цель настоящей работы – проанализировать возможности перехода от исследования, которое связано с влиянием глобального молниевых процесса на явления, связанные с резонансом Шумана, к исследованию влияния отдельной, локализованной в пространстве и времени молнии, на эти процессы.

АНАЛИЗ

Искровые разряды в атмосфере отличаются по продолжительности, форме и пространственной локализации. Как известно [8, 9], молнии облако–земля могут быть нисходящими, когда разряд развивается от облака к земле, и восходящими – при развитии разряда от земли к облаку. По знаку переносимого заряда они делятся на положительные и отрицательные. Типичный разряд молнии длится

0.2 с, при этом обычно он состоит из нескольких коротких разрядов длительностью 30–50 мкс. Внутриоблачные молнии могут наблюдаться как вспышки света в облачной массе и распространяться на несколько километров, при этом их линейная длина не превышает размеров облака. Межоблачные разряды достигают в длину нескольких десятков километров, и значительную часть своего пути проходят вне облаков. Также, как и внутриоблачные разряды, они являются безэлектродными, в отличие от молний облако–земля, где в роли электрода выступает земная поверхность [8, 9]. В последнее время были открыты новые проявления молниевой активности, например спрайты, которые наблюдаются на высотах от 65 до 75 км над зонами сильной грозовой активности. Средняя частота возникновения 0.5–1 случай в минуту и длительность от 1 до 150–200 мс. Вертикальный размер порядка 50–60 км, горизонтальный – 20–30 км.

Зафиксирована корреляция между появлением редкого вида молний – спрайта и всплеска Q -типа в экспериментальных измерениях магнитной составляющей электромагнитных волн [10]. На рис. 3а показан опубликованный в [11] фрагмент измерений, содержащий квазипериодические колебания и всплеск Q -типа, а на рис. 3б – электромагнитный спектр этого всплеска, вычисленный из временной зависимости при помощи фурье-преобразования.

В лабораторных исследованиях искрового разряда [12] регистрируются радио-, оптическое, рентгеновское излучение и нейтроны. Плотность энергии излучения в различных диапазонах частот зависит от состава и давления газа среды, в которой протекает разряд. При этом временная зависимость интенсивности излучения во всех диапазонах частот в линейном приближении определяется зависимостью силы тока разряда от времени. Поэтому, представляется возможным получить спектр радиосигнала из временной зависимости интенсивности излучения, полученной в оптическом диапазоне, аналогично тому, как показано на рис. 3. Таким образом, можно вычислить приблизительный спектр радиоизлучения молнии путем фурье-преобразования от временной зависимости интенсивности оптического излучения, полученной из покадрового анализа быстрой космической съемки зон молниевой активности.

Ошибки в радиоспектре, полученном по предложенной технологии, будут возникать не только из-за наличия разных видов нелинейностей, присутствующих в разных спектральных диапазонах при преобразовании протекающего тока в излучение. Необходимо учитывать наличие нескольких параллельных каналов одной и той же молнии и излучение от нескольких молний. Например, спрайты регистрируются над зонами сильной грозовой активности [10], и в объектив камеры космического

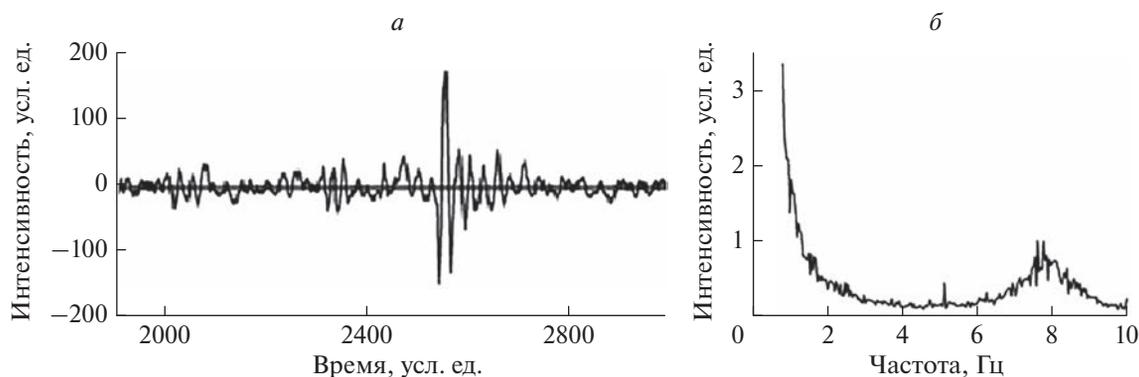


Рис. 3. Типичные временные и частотные зависимости интенсивности всплесков Q-типа.

базирования может попасть оптическое излучение одновременно и от линейной молнии, и от спрайта. В лабораторных условиях их можно было бы легко разделить спектрометрами [13], тогда как в условиях космоса целесообразно использовать акусто-оптические фильтры [14, 15].

Роскосмос планирует вывести на геостационарную орбиту детекторы молний (ГДМ), аналоги которых ранее базировались на низкоорбитальных спутниках, в том числе на Международной космической станции (МКС) [16]. NASA в рамках программы Geostationary Lightning Mapper уже разместило детекторы молний на геостационарных спутниках GOES-16 и GOES-17 [17, 18], на которых установлены кинокамеры с ПЗС матрицей (1372×1300 пикселей), обеспечивающие быстродействие 500 кадров в секунду. В соответствии с теоремой Котельникова такое быстродействие съемки достаточно для восстановления радиосигналов с рабочей полосой до 100 Гц, которая используется в национальных исследовательских центрах для круглосуточного мониторинга РШ. В России такие исследования проводятся в Томском государственном университете [19].

За время, прошедшее после разработки аппаратуры для детекторов молний космического базирования, коммерческие фирмы усовершенствовали технологии изготовления матриц оптических детекторов [20]. Например, в свободном доступе предлагается высокоскоростная камера с матрицей (2560×1920 пикселей), обеспечивающая быстродействие 2000 кадров в секунду. Длительность записи на предельном потоке сохраняется во встроенной памяти 256 Гб и составляет почти 26 с. Продолжающийся прогресс в области разработки высокоскоростных камер и предложенный выше способ получения радиочастотного спектра, создают хорошие перспективы для использования данных скоростной космической кино съемки для исследования более высокочастотных плазменных процессов, чем резонанс Шумана [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выдвинута и обоснована гипотеза о существовании корреляции между временными зависимостями интенсивности излучения одного и того же молниевое разряда, измеренного в оптическом и радиодиапазонах. Предложено вычислять спектр радиоизлучения молний путем фурье-преобразования экспериментально измеренной временной зависимости интенсивности ее излучения в оптическом диапазоне. Функциональные возможности кинокамер, установленных на геостационарных детекторах молний, позволяют изучать плазменные явления в диапазоне частот, соответствующих резонансу Шумана.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова М.Б. / В кн.: Большая советская энциклопедия. М.: Совет. энцикл., 1960. С. 160.
2. Schumann W.O. // Zeitschrift für Naturforschung A. 1952. V. 7. No. 3–4. P. 250.
3. Balser M., Wagner C.A. // J. Geophys. Res. 1962. V. 67. No. 2. P. 619.
4. Williams E.R. // Science. 1992. V. 256. No. 5060. P. 118.
5. Heckman S.J., Williams E., Boldi B. // J. Geophys. Res. 1989. V. 103. No. D24. P. 31775.
6. Christian H.J., Blakeslee R.J., Boccippio D.J. et al. // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. No. D1. P. ACL 4-1.
7. Shvets A.V. // J. Atm. Sol.-Terr. Phys. 2001. V. 63. No. 10. P. 1061.
8. Бекряев В.И. Молнии, спрайты и джеты. СПб: Изд. РГГМУ, 2009. С. 96.
9. Иудин Д.И., Давыденко С.С., Готлиб В.М. и др. // УФН. 2018. Т. 188. № 5. С. 850; Iudin D.I., Davydenko S.S. Gotlib V.M. et al. // Phys. Usp. 2018. V. 61. No. 8. P. 766.
10. Guha A., Williams E., Boldi R. et al. // J. Atm. Sol.-Terr. Phys. 2017. V. 165–166. No. 25. P. 1364.

11. Пчелкин В.В., Белоглазов М.И., Васильев А.Н. и др. // Геомагн. и аэроном. 2010. Т. 50. № 5. С. 651; *Pchelkin V.V., Beloglazov M.I., Vasiliev A.N. et al.* // Geomagn. Aeron. 2010. V. 50. P. 623.
12. Агафонов А.В., Богаченков В.А., Огинов А.В. и др. // XLII Междунар. Звенигород. конф. по физике плазмы и УТС (Звенигород, 2015). С. 210.
13. Филатов А.Л., Бышевский-Копорко О.А., Яременко Н.Г. и др. // ПТЭ. 2022. № 1. С. 97; *Filatov A.L., Vyshvsky-Koporko O.A., Yaremenko N.G. et al.* // Instrum. Exp. Tech. 2022. V. 65. P. 80.
14. Филатов А.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 11. С. 1654; *Filatov A.L.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. P. 1371.
15. Филатов А.Л. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 1. С. 20; *Filatov A.L.* // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. No. 1. P. 16.
16. Квитка В.Е., Корх А.В. // Вестн. РГРТУ. 2018. № 66-1. С. 42.
17. <https://www.goes-r.gov/spacesegment/glm.html>.
18. *Bruning E.C., Tillier C.E., Edgington S.F. et al.* // J. Geophys. Res. 2019. V. 124. No. 24. P. 14285.
19. http://sosrff.tsu.ru/?page_id=7.
20. <https://evercam.ru/produktsiya/52/>.
21. Филатов А.Л. // Солн.-земн. физ. 2022. Т. 8. № 3. С. 18; *Filatov A.L.* // Sol.-Terr. Phys. 2022. V. 8. No. 3. P. 21.

Electromagnetic spectrum of lightning from space high-speed shooting analysis to study Schumann resonance

A. L. Filatov^a, *, L. A. Lukanina^a

^a *Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Fryazino Branch, Fryazino, 141190 Russia*

**e-mail: a.filatov@fireras.su*

The problem of determining the low-frequency electromagnetic radiation spectrum of lightning activity zones based on the analysis of data obtained from a space-based high-speed camera is investigated. A novel method is proposed for obtaining the electromagnetic spectrum of lightning, based on the hypothesis of the correlation of the time dependences of the radiation intensity of the same lightning discharge, measured in the optical and electromagnetic ranges. The necessity of conducting studies of the influence of local lightning on the processes associated with the Schumann resonance is substantiated.

УДК 537.622

МАГНИТНЫЕ И РЕЗИСТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

© 2023 г. В. Е. Сизов^{1, *}, Т. А. Шайхулов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Фрязинский филиал,
Фрязино, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: sizov@fireras.su

Поступила в редакцию 12.06.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

В температурном интервале 50–300 К с помощью магнитотранспортных измерений изучены магнитные и резистивные свойства гетероструктуры антиферромагнетик–ферромагнетик $\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Установлено, что в гетероструктуре слой SrMnO_3 при комнатной температуре находится в антиферромагнитном состоянии, что выше его температуры Нееля для одиночного слоя, а намагниченность гетероструктуры проявляет свойства однонаправленной анизотропии. Данный вывод подтверждается и по спектрам ферромагнитного резонанса.

DOI: 10.31857/S0367676523702630, EDN: PTFSFX

Перовскитные манганиты демонстрируют различные интересные физические явления, в том числе колоссальное магнитосопротивление [1]. Ожидается, что из-за сосуществующих спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы граничные слои между различными оксидами в гетероструктурах будут демонстрировать гораздо более богатую физику, чем их обычные полупроводниковые аналоги.

Одним из межфазных эффектов является появление дополнительной однонаправленной анизотропии, ее возникновение объясняется обменным взаимодействием между ферромагнитными (ФМ) и антиферромагнитными (АФМ) спинами на границе раздела [2]. Манганиты со структурой перовскита хорошо подходят для изучения интерфейсных эффектов, возникающих в гетероструктурах ферромагнетик/антиферромагнетик, поскольку имеют богатые фазовые диаграммы с несколькими магнитными порядками [3, 4].

Эффект анизотропного магнитосопротивления представляет практический и теоретический интерес. В тонких пленках переходных металлов он используется для изготовления магнитных устройств, например, магнитных считывающих головок и датчиков [5]. Гигантский планарный эффект Холла [6], возникающий из-за эффекта анизотропного магнитосопротивления в манга-

нитах с колоссальным магнитосопротивлением, считается многообещающим для энергонезависимых запоминающих устройств, таких как магнитная память [7]. Кроме того, изучение анизотропного магнитосопротивления проливает свет на его связь с другими фундаментальными свойствами, такими как магнитокристаллическая анизотропия и спин-орбитальная связь в магнитных материалах [8, 9]. Анизотропное магнитосопротивление в ферромагнитных сплавах возникает из-за спин-орбитальной связи, которая дает зависимость скорости рассеяния электронов проводимости s-зоны от угла между направлением их тока и направлением спина локализованных 3d-электронов. Обычно величина анизотропного магнитосопротивления приближается к нулю выше температуры Кюри и увеличивается примерно линейно с понижением температуры ниже температуры Кюри, достигая насыщения при низких температурах. В малых полях анизотропное магнитосопротивление должно демонстрировать монотонное изменение, индуцированное полем, которое выходит на насыщение в больших полях.

С помощью измерений полной кривой магнитосопротивления простых двухслойных АФМ/ФМ гетероструктур определяли анизотропию ферромагнетика (иногда называемую величиной поля обменного подмагничивания), коэрцитивной си-

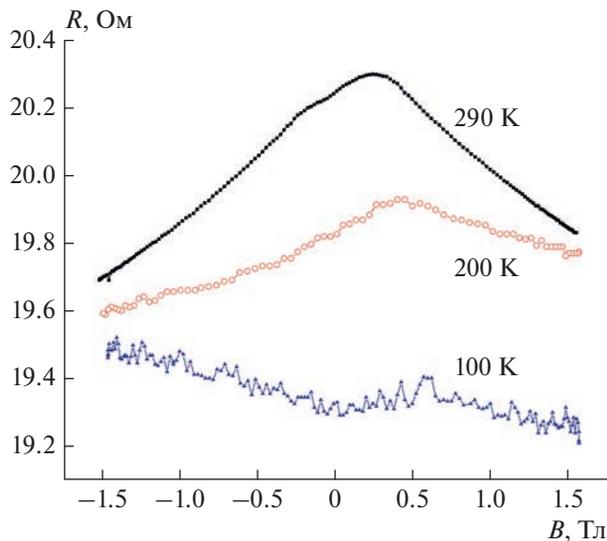


Рис. 1. Эффект Холла для одиночной пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ при температурах 290, 200 и 100 К (значения температуры приведены около кривых).

лы или констант анизотропии [10, 11]. Важным результатом некоторых из этих исследований является указание на то, что ФМ-слой, по-видимому, образует переходный слой на границе раздела [12–14].

Манганиты-перовскиты привлекают внимание не только из-за большого количества интересных физических свойств, включая колоссальное магнитосопротивление, высокую температуру Кюри, фазовое разделение и взаимодействие между электронами [15–17], но и из-за их потенциальных применений [18, 19]. Одним из наиболее перспективных материалов в семействе манганитов является $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ из-за его свойств полуметалла, колоссального магнитосопротивления и высокой температуры Кюри [17, 20]. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ обладает высококоррелированной электронной системой со сложными взаимодействиями между спином, зарядом и орбитальной степенью свободы [21], чувствительными к внутренним или внешним возмущениям, таким как деформация решетки, стехиометрия кислорода и другим [22–24].

Манганит на основе стронция SrMnO_3 принадлежит к семейству манганитов на основе лантана стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Обычно он имеет три различные полиморфные фазы, а именно, кубическую, 4H- и 6H-гексагональную фазы, стабилизированные при разных температурах роста [25]. Все фазы обладают свойствами АФМ изолятора G-типа при температурах ниже температуры Нееля, которая варьируется для него от 260 до 278 К [25, 26]. АФМ обмен в объемном SrMnO_3 определяется сверхобменным взаимодействием между ионами Mn^{4+} , что сохраняет вырожденность Mn^{4+} орбита-

лей. С другой стороны, в тонких пленках SrMnO_3 проявляется большое разнообразие механизмов магнитного упорядочения. Например, при разных эпитаксиальных рассогласованиях между подложкой и пленкой антиферромагнитное упорядочение в этих пленках может быть перестроено с G-типа на C/A-тип [27].

Цель данной работы состоит в изучении влияния тонкого слоя антиферромагнетика SrMnO_3 на магнитные и резистивные характеристики пленки ферромагнетика $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в широком температурном диапазоне.

Гетероструктуры были изготовлены методом магнетронного высокочастотного напыления на плоскость (110) подложки из монокристаллического галлата неодима NdGaO_3 при температуре $T = 800^\circ\text{C}$ и давлении кислорода 0.5 мбар для слоев $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [28] и SrMnO_3 [29]. Толщина пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в исследуемой гетероструктуре составляла 44 нм, а толщина пленки SrMnO_3 – 2 нм.

Магнитотранспортные измерения проводили по типовой схеме в конфигурации Ван-дер-Пау на образцах квадратной формы со стороной около 5 мм. Величина тока, постоянная по величине в ходе измерения, находилась в пределах от 1 до 100 мкА. Магнитное поле перпендикулярное к плоскости образца менялось в пределах от 0 до 1.5 Тл. Исследования выполнены в широком интервале температур от комнатной до 50 К. Такой выбор был определен желанием провести измерения выше и ниже температуры Нееля для изолированного антиферромагнетика, а также выделить различные эффекты влияния магнитного поля на кинетические свойства носителей заряда в структурах.

Результаты измерений эффекта Холла для одиночной пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ при температурах 290, 200 и 100 К представлены на рис. 1. Для наглядности при совмещении на одном рисунке трех кривых величина сигнала для кривой 200 К увеличена в пять раз, а для кривой 100 К – в двадцать раз, и положение кривых по вертикали произвольно. В поведении кривых проявляются разные эффекты, например, обычный эффект Холла и магнитосопротивление. Также видно, что максимальная величина сигнала сдвинута относительно нулевого поля, что может объясняться наличием устойчивой намагниченностью, при этом с понижением температуры положение максимума смещается в сторону еще больших полей. В целом с понижением температуры влияние магнитного поля ослабевает и при этом еще уменьшается относительный вклад от магнитосопротивления. При температуре 50 К общий вид кривой (не представлено здесь) ведет себя почти монотонно, как в обычном эффекте Холла. Отметим еще, что в малых полях (до 0.25 Тл)

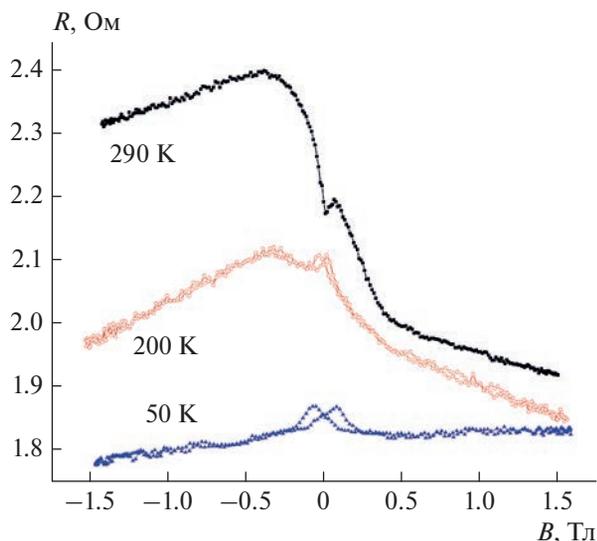


Рис. 2. Эффект Холла для гетероструктуры $\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ при температурах 290, 200 и 50 К (значения температуры приведены около кривых).

были заметны особенно при высокой температуре гистерезисные эффекты.

На рис. 2 представлены аналогичные результаты измерений для гетероструктуры $\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Здесь все кривые приведены в одном масштабе, но разнесены по вертикали. Яркое отличие от однослойного образца состоит в наличии характерной гистерезисной ступеньки, которая постепенно исчезает с понижением температуры. И при низкой температуре наиболее ярко на графиках при малом поле проявляется особенность в виде гистерезисного пика. Такое поведение может говорить о том, что в гетероструктуре между слоями имеет место эффект обменного подмагничивания, т.е. слой SrMnO_3 находится в состоянии антиферромагнетика [2]. И это наблюдается при температуре 290 К, что выше температуры Нееля для этого материала невстроенного в гетероструктуру. Таким образом, в гетероструктуре намагниченность проявляет свойства однонаправленной анизотропии. Данный вывод подтверждается и по спектрам ферромагнитного резонанса. На рис. 3 представлены угловые зависимости резонансного поля для одиночной пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ толщиной 40 нм (квадраты) и для гетероструктуры $\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (круги) при $T = 300$ К. В отсутствие какого-либо внешнего воздействия вектор намагниченности в ферромагнетике направлен вдоль резонансного поля для спектров ферромагнитного резонанса одиночной пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и для гетероструктуры. Все спектры сняты на образцах размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$ при условии, что внешнее постоянное магнитное поле лежит в плоскости образца (парал-

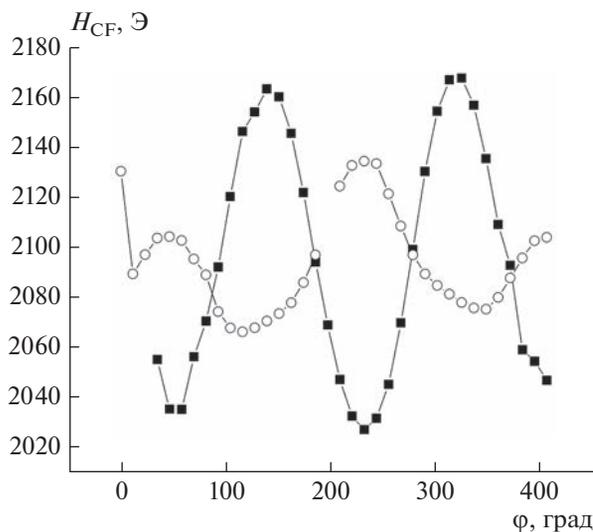


Рис. 3. Угловая зависимость резонансного поля для одиночной пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ толщиной 40 нм (квадраты) и для гетероструктуры $\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (кружочки) при $T = 300$ К.

лельная ориентация), а магнитная составляющая сверхвысокочастотного (СВЧ) поля направлена по нормали к пленке. Измерения проводили на стандартном спектрометре Bruker ER 200 на частоте 9.6 ГГц и при комнатной температуре. Угол измеряли от одной из граней подложки.

Рисунок 3 иллюстрирует переход пленки SrMnO_3 из парамагнитного в АФМ состояние. В гетероструктуре АФМ/ФМ вместо одноосной анизотропии (две эквивалентные легкие конфигурации в противоположных направлениях) намагниченность в системах АФМ/ФМ имеет только одно легкое направление, часто называемое однонаправленной анизотропией, появление антисимметричных пиков в угловой зависимости верхней части гетероструктуры (часть пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, граничащей с пленкой антиферромагнетика) свидетельствует о появлении однонаправленной анизотропии в верхней части гетероструктуры, что объясняется возникновением обменного взаимодействия на границе АФМ/ФМ [30]. Из сравнения двух образцов (один – чистый манганит (ферромагнетик), а другой – гетероструктура ферромагнетик–антиферромагнетик) видно, что наличие подслоя антиферромагнетика толщиной 2 нм приводило к образованию гистерезисной ступеньки и ярко выраженного гистерезисного пика при низких температурах. Чистый магнетик имеет сдвинутый по полю максимум на графиках, сдвиг которого при понижении температуры возрастал. Мы также делаем вывод, что слой антиферромагнетика в составе гетероструктуры находится в антиферромагнитном состоянии при комнатной температуре, то есть выше тем-

пературы Нееля в случае изолированного слоя. Также обнаружено, что в гетероструктуре намагниченность проявляет свойства однонаправленной анизотропии. Данный вывод подтверждается по спектрам ферромагнитного резонанса. Можно предположить, что полученные результаты будут полезны при разработке сверхбыстродействующих устройств на основе антиферромагнетиков.

Авторы выражают благодарность В.В. Демидову за представление данных по ферромагнитному резонансу. Работа выполнена за счет бюджетного финансирования в рамках темы государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cheng Zhang, Shuaishuai Ding, Kaiming Qiao et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 28442.
2. *Nogues J., Schuller K.I.* // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 192. P. 203.
3. *Ramirez A.P.* // J. Phys. Cond. Matter. 1997. V. 9. No. 39. P. 8171.
4. *Coey J.M.D., Viret M., von Molnar S.* // Adv. Phys. 1999. V. 48. P. 167.
5. *du Trémolet de Lacheisserie É., Gignoux D., Schlenker M.* Magnetism II – materials and applications. Norwell: Kluwer, 2002. 552 p.
6. *Bason Y., Klein L., Yau J.-B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. No. 14. P. 2593.
7. *Bason Y., Klein L., Yau J.-B., X. Hong et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. No. 8. Art. No. 08R701.
8. *Dahlberg E.D., Riggs K., Printz G.A.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. No. 8. P. 4270.
9. *Rijks Th. G.S.M., Coehoorn R., de Jong M.J.M.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 283.
10. *Kuhlow B., Lambeck M., Schroeder-Furst H. et al.* // Z. Angew. Phys. 1971. V. 32. P. 54.
11. *Miller B.H., Dahlberg E.D.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 3932.
12. *Chen Y., Lottis D.K., Dahlberg E.D.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. No. 10. P. 5822.
13. *Chen Y., Lottis D.K., Dahlberg E.D.* // Mod. Phys. Lett. 1991. V. 5. P. 1781.
14. *Roux-Buisson H., Bruyere J.C.* // Czech J. Phys. B. 1971. V. 21. P. 516.
15. *Jin S., Tiefel T.H., McCormack M. et al.* Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La–Ca–Mn–O films // Science. 1994. V. 264. P. 413.
16. *Hwang H.Y., Cheong S.-W., Ong N.P., Batlogg B.* Spin-polarized intergrain tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 2041.
17. *Ziese M.* Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides // Rep. Prog. Phys. 2002. V. 65. P. 143.
18. *Coey J.M.D., Viret M., von Molnar S.* // Adv. Phys. 1999. V. 48. P. 167.
19. *Никитов С.А., Сафин А.Р., Калябин Д.В. и др.* // УФН. 2020. Т. 190. № 10. С. 1009; *Nikitov S.A., Sa-fin A.R., Kalyabin D.V. et al.* // Phys. Usp. 2020. V. 63. No. 10. P. 945.
20. *Park J.-H., Vescovo E., Kim H.-J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. No. 9. P. 1953.
21. *Изомов Ю.А., Скрябин Ю.Н.* // УФН. 2001. Т. 171. № 2. С. 121.
22. *Yan Wu, Suzukia Y., Rudiger U. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 15. P. 2295.
23. *Chaluvadi S.K., Ajejas F., Orgiani P. et al.* // J. Physics D. 2020. V. 53. P. 375005.
24. *Dho J., Hur N.H., Kim I.S., Park Y.K.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. No. 12. P. 7670.
25. *Søndera R., Ravindran P., Stølen S. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. No. 5. Art. No. 144102.
26. *Nalecz D.M., Bujakiewicz-Koronska R., Radwanski R.J.* // Ferroelectrics. 2015. V. 483. P. 86.
27. *Maurel L., Marcano N., Prokscha T. et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. No. 2. Art. No. 024419.
28. *Шайхулов Т.А., Овсянников Г.А., Демидов В.В., Андреев Н.В.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 156. № 1. С. 135.
29. *Шайхулов Т.А., Сафин А.Р., Станкевич К.Л. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 8. С. 620.
30. *Li F., Song C., Wang Y.Y. et al.* // Sci. Reports. 2015. V. 5. P. 16187.

Magnetic and resistive characteristics of the $\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructure in a wide temperature range

V. E. Sizov^a, *, T. A. Shaikhulov^b

^a Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Fryazino Branch, Fryazino, 141190 Russia

^b Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125000 Russia

*e-mail: sizov@fireras.su

Magnetic and resistive properties of the antiferromagnet–ferromagnet $\text{SrMnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructure were studied in the temperature range of 50–300 K using magnetotransport measurements. It is established that in the heterostructure, the SrMnO_3 layer is in an antiferromagnetic state at room temperature, which is higher than its temperature for a single layer, and the magnetization of the heterostructure exhibits the properties of unidirectional anisotropy. This conclusion is also confirmed by the ferromagnetic resonance spectra

УДК 537.621:53.097

ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЛЕНТОЧНЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Fe(Ni,Cu)(SiB), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2023 г. Т. П. Каминская¹, *, М. Н. Шипко², М. А. Степович³,
А. И. Тихонов², А. А. Вирус⁴, В. В. Попов¹

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина”, Иваново, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского”, Калуга, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук”,
Черноголовка, Россия

*E-mail: ktp53@mail.ru

Поступила в редакцию 12.06.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Методами магнитно-силовой микроскопии изучено влияние магнитоимпульсной обработки на локальные магнитные свойства поверхности ленточных аморфных сплавов Fe(Ni,Cu)(SiB), полученных методом сверхбыстрого охлаждения при распылении расплава на вращающемся медном барабане.

DOI: 10.31857/S0367676523702642, EDN: VFVEWY

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к аморфным магнитным материалам связан с перспективами их широкого применения в высокоточных измерительных трансформаторах, электронных счетчиках электрической энергии, электрических машинах нового поколения. В зависимости от состава и технологии получения материалов удается получать составы с высокой магнитной индукцией, большим коэффициентом прямоугловности петли магнитного гистерезиса, высоким удельным электрическим сопротивлением при относительно низких значениях магнитострикции [1–3]. Чаще всего такие аморфные сплавы изготавливаются по тонкопленочной технологии или в результате сверхбыстрого охлаждения на вращающемся медном барабане и их эксплуатационные свойства во многом определяются состоянием поверхности. При этом для повышения эксплуатационных свойств различных материалов сравнительно недавно стало использоваться воздействие на них слабых импульсных магнитных полей (см. [4, 5] и ссылки в них).

К классическим методам наблюдения магнитной структуры магнитных сплавов относятся: метод магнитной суспензии (метод порошковых

фигур), магнито-оптические методы (эффект Фарадея и эффект Керра), метод лорентцевской просвечивающей электронной микроскопии и электронной голографии [6, 7]. В меньшей степени используются методы растровой электронной микроскопии [8, 9]. В последние десятилетия активно развиваются методы сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [10–13], позволяющие исследовать особенности поверхности различных материалов на микро- и наноуровнях [14–16]. Наиболее востребованным методом исследования микро- и наноманитной структуры магнитных сплавов в последние годы стал метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ) как разновидность техники АСМ. Это один из самых эффективных методов для исследований магнитной структуры сплавов на субмикронном уровне. МСМ-измерения позволяют отобразить пространственное распределение силы магнитного взаимодействия зонд-образец на измеряемом участке поверхности образца и исследовать магнитную доменную структуру образца. В качестве зондов в МСМ используются кремниевые кантилеверы (пластины с иглочкой на конце), кончики (tip) игл, все иглы которых покрыты магнитной пленкой кобальта. Самая важная

проблема МСМ – удаление наложения изображения рельефа поверхности образца на магнитную картину – решается применением двухпроходной методики. На первом проходе определяется рельеф исследуемой поверхности, на втором – для устранения влияния сил Ван-дер-Ваальса при проходе каждой линии зонд поднимается на высоту от 10 до 350 нм и проходит по тому же рельефу с выключенной обратной связью, при этом расстояние между зондом и поверхностью поддерживается постоянным. При сканировании в режиме МСМ фаза и амплитуда колебаний кантилевера изменяются в тех местах, где магнитное поле образца меняется по величине или по направлению. Для плоских образцов это границы между доменами – доменные стенки. Таким образом, получаемое МСМ-изображение (магнитный контраст) отображает распределение второй пространственной производной магнитного поля вдоль поверхности образца. Однако публикаций о результатах использования этого метода для исследования материалов микро- и нанoeлектроники, электротехнических материалов имеется сравнительно немного (см. [17–19] и ссылки в них).

Ранее [20, 21] методами растровой электронной, атомной силовой и, отчасти, МСМ, нами были исследованы ленточные аморфные сплавы $\text{Fe}(\text{Ni}, \text{Cu})(\text{SiB})$, используемые при изготовлении магнитопроводов. Изучали возможности влияния магнитоимпульсной обработки этого материала на структуру его поверхности и электротехнические свойства. Результаты исследований показали, что при воздействии импульсами слабого магнитного поля (10–100 кА/м) низкой частоты (10–20 Гц) наблюдаются изменения магнитных свойств материала при неизменной концентрации присутствующих фаз. Наиболее сильные изменения в исследованных материалах претерпевали энергия перемагничивания, определяемая по площади петли магнитного гистерезиса, коэффициент прямоугловности петли гистерезиса и остаточная намагниченность. Установлено, что потери на перемагничивание в большой степени связаны с потерями, обусловленными вихревыми токами, и связаны с шириной доменов (около 1.5 нм), которая зависит от режимов магнитоимпульсной обработки незначительно. В силу того, что эксплуатационные характеристики ленточных аморфных сплавов $\text{Fe}(\text{Ni}, \text{Cu})(\text{SiB})$ во многом определяются их локальными магнитными свойствами, изучение этих свойств в настоящей работе продолжено методами МСМ.

МЕТОДИКА

Довольно подробно использованная нами методика исследований аморфной электротехнической стали (фольги) $\text{Fe}(\text{Ni}, \text{Cu})(\text{SiB})$ описана ранее [20, 21]. В настоящей работе, как и ранее, исследовались ленты толщиной около 100 мкм,

шириной 10 мм, длиной 50 мм, которые были получены методом сверхбыстрого охлаждения при распылении расплава на вращающемся медном барабане. Для магнитоимпульсной обработки лент использовали импульсы магнитного поля амплитудой 5–8 кА/м² длительностью (0.1–0.5) с и интервалом между импульсами 1–2 с. Количество импульсов составляло 10–50.

Сначала структуру поверхности электротехнической фольги изучали в растровом электронном микроскопе Tescan Vega II XMU. Затем методами АСМ проводили отбор гладких участков поверхности с целью их последующего изучения методами МСМ. Для сканирования выбирали гладкие участки фольги с перепадами высот от нескольких нанометров до примерно двух десятков нанометров, что позволяло методом латеральных сил визуализировать мелкие особенности рельефа фольги. Исследования образцов методами МСМ проводили по стандартной двухпроходной методике с использованием сканирующего зондового микроскопа SMENA-A, платформа “Solver” (NT-MDT, Россия). Для МСМ-исследований использовали кантилеверы MFМ 01 с магнитным покрытием (Co) при рабочей частоте 50–85 кГц. Исследования проводили при комнатной температуре. Кантилевер отводился от поверхности образцов на расстояние (dz) 100 нм и образцы сканировались в областях от 2.5×2.5 нм до 80×80 нм. В исследованиях, как наиболее чувствительный, использовался динамический метод МСМ, в котором на втором проходе для определения магнитной силы взаимодействия зонда с поверхностью образца использовали резонансные колебания кантилевера и регистрировали производную магнитной силы взаимодействия. На втором проходе измеряли сдвиг фазы между колебаниями кантилевера и пьезопривода и амплитуду колебаний кантилевера.

Магнитные параметры фольги измеряли по стандартной методике на вибрационном магнитометре VSM250 в магнитном поле 20 кЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На поверхности ленты, прилегавшей к медному барабану, практически отсутствовали участки с низкой (до 20–40 нм) шероховатостью, что не позволило провести МСМ-исследования этой стороны ленты [20, 21]. Методами АСМ и МСМ исследована другая, свободная поверхность фольги, не прилегавшая к медному барабану. Участки поверхности, характерные для свободной поверхности фольги, в растровом электронном микроскопе имели ровную поверхность (рис. 1) и характеризовались низкой шероховатостью в АСМ (рис. 2а, 2б и 2с). Такие участки с перепадами высот, не превышающими 4–20 нм выбирали для проведения МСМ-исследований.

При изучении свободных поверхностей фольг после магнитоимпульсной обработки методом АСМ изменений характера шероховатости не обнаружено. Однако на контактной, прилежавшей к барабану, поверхности были обнаружены кластеры из нескольких зерен размерами до 500 нм по ширине (до 10 зерен), что обычно существенно сказывается на магнитных свойствах сплавов. Свободная сторона имела гладкую поверхность с ориентированной волнистой пористой структурой в некоторых областях. Появление пористой структуры после быстрой закалки из расплава может быть связано с появлением кристаллических дефектов в образце, что обычно существенно изменяет скорость перемещения доменных стенок. Кроме того, при быстрой закалке из расплава в ленточных образцах может наблюдаться фазовое расслоение. Однако на МСМ-снимках свободной поверхности фольги появления доменов в виде звездочек, характерных для монокристаллических образцов с фазовым расслоением [22], не наблюдалось.

Наиболее заметные изменения после магнитоимпульсной обработки были зарегистрированы на МСМ-снимках свободной стороны образцов при использовании 20 импульсов магнитного поля. Если до магнитоимпульсной обработки доменной структуры не наблюдалось, то после магнитоимпульсной обработки в областях, удаленных от крупных дефектов, были обнаружены полосовые домены шириной 0.6–1.0 мкм (рис. 2в, 3б и 4), направленные вдоль линии прокатки, намагниченность которых параллельна поверхности образца. Появление таких доменов обычно обусловлено внутренними напряжениями в образце. Если сплав не является совершенно гомогенным и содержит включения либо дефекты (разрывы, царапины) то вокруг них образуются замыкающие домены, т.н. клиновидные домены Нееля (рис. 2в, 3б и 4). Стенки доменов прикрепляются к таким включениям прочнее, чем к участкам гомогенного материала, движение стенок в этой области замедляется и изменяется (уменьшается) магнитостатическая энергия [6]. Замыкающие домены шириной от 1.0 до 1.6 мкм (рис. 2в, 3б и 4), наблюдались на дефектах структуры на свободной поверхности фольги после магнитоимпульсной обработки.

На рис. 4 представлен МСМ-снимок области образца размером 60 × 60 мкм. Здесь наблюдаются и мелкие полосовые домены, представленные на рис. 2в, и замыкающие домены, представленные на рис. 2в и 3, но, кроме этого, в некоторых местах наблюдаются крупные (от 2 до 5 мкм) полосовые домены, идущие поперек прокатки и поперек мелких полосовых доменов. Наличие таких доменов характерно для кремнистого железа (Fe – 97%, Si – 3%) [7]. Такие же, но более тонкие, домены появляются и под действием напря-

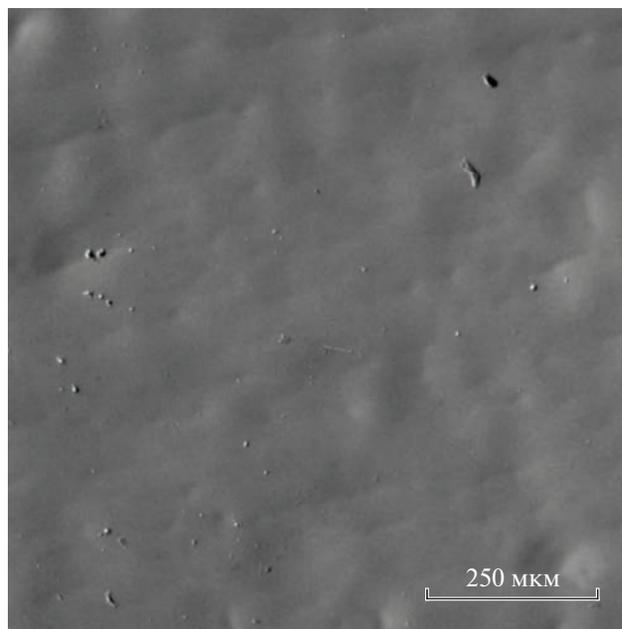


Рис. 1. Поверхность свободной стороны фольги, полученная в растровом электронном микроскопе при регистрации вторичной электронной эмиссии.

жений в образце. Большие клинообразные домены в некоторых областях поверхности (треугольные с размерами высоты треугольника до 40 мкм), наблюдаемые на МСМ-снимке рис. 4, характерны для доменной структуры железных и кобальтовых пленок. Отметим, что появление полосовых доменов было характерным для всех участков исследованных поверхностей, а при наличии неоднородностей, в основном микроцарапин, — и замыкающих доменов (см. рис. 2–4). Отметим также существенные различия в результатах АСМ и МСМ-исследований, обусловленных различным характером поверхности фольг: так, магнитный контраст замыкающих доменов на рис. 2в (левая нижняя часть рисунка) связывается с неоднородностью этой части поверхности, проявляющейся в виде небольшой царапины на рис. 2а и 2б. Однако наиболее яркий магнитный контраст наблюдался около более глубоких царапин — см. рис. 3а и 3б.

В аморфных сплавах Fe(Ni,Cu)(SiB) в результате магнитоимпульсной обработки имеют место эволюция локальных неоднородностей и существенное изменение ближнего порядка в расположении атомов. Механизм эффектов может быть связан с иницированием процессов самоорганизации, обеспечивающих изменение локальной конфигурации ближнего порядка, уменьшающих параметры наноразмерных участков сплава. Происходит трансформация цепочечной структуры поверхности аморфного сплава в сетчатую [23], что, как следствие, обеспечивает снижение константы анизотропии. В результате следует ожидать изменения

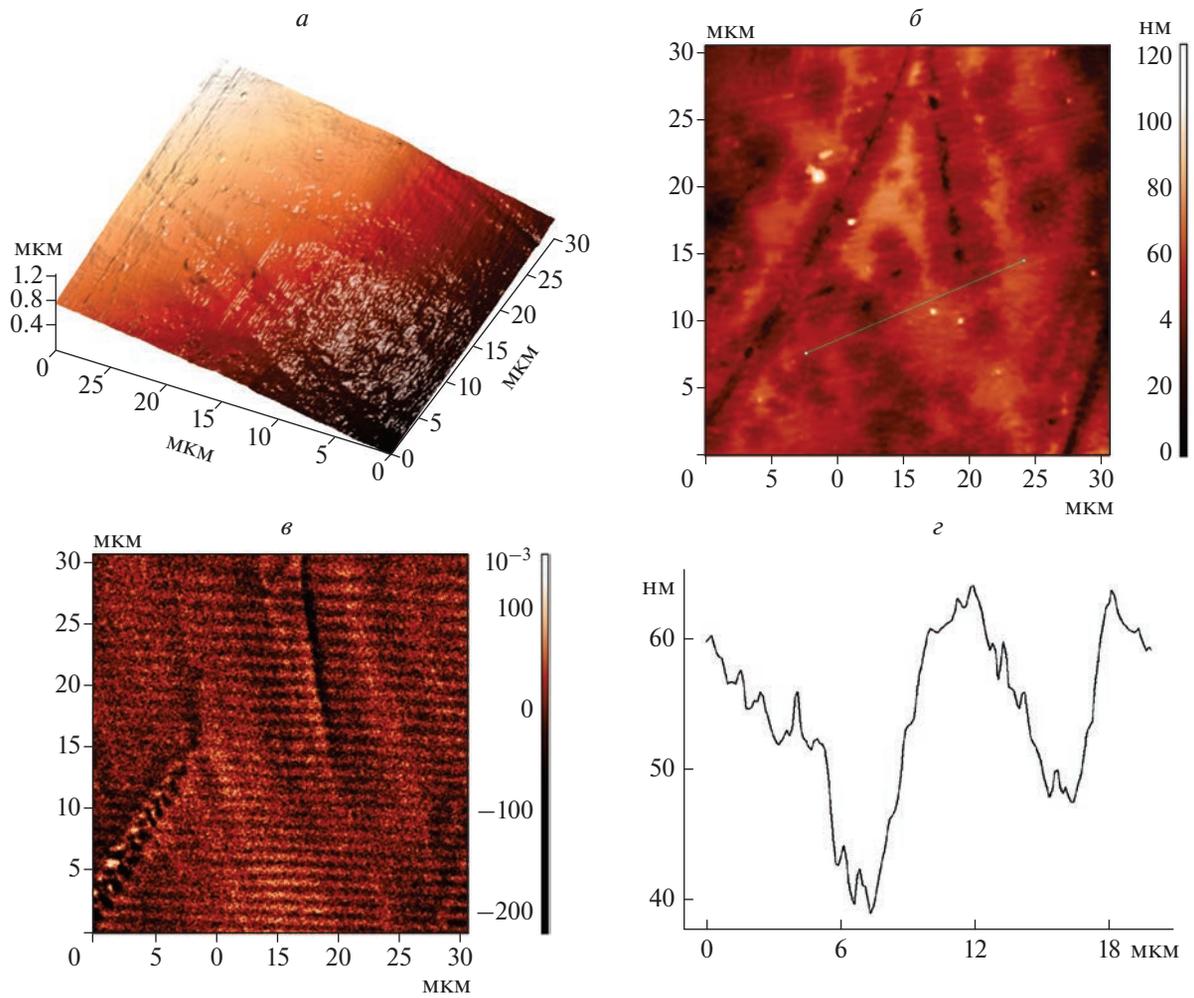


Рис. 2. Трехмерное АСМ-изображение участка свободной поверхности фольги (*a*); двухмерное АСМ-изображение того же участка свободной поверхности фольги (*б*); МСМ-изображение участка свободной поверхности фольги (*в*), приведенного на рис. 2*a* и 2*б*; профиль сечения фольги, полученный в АСМ (*г*), иллюстрирующий характер неровностей вдоль отрезка прямой, указанной на рис. 2*б*.

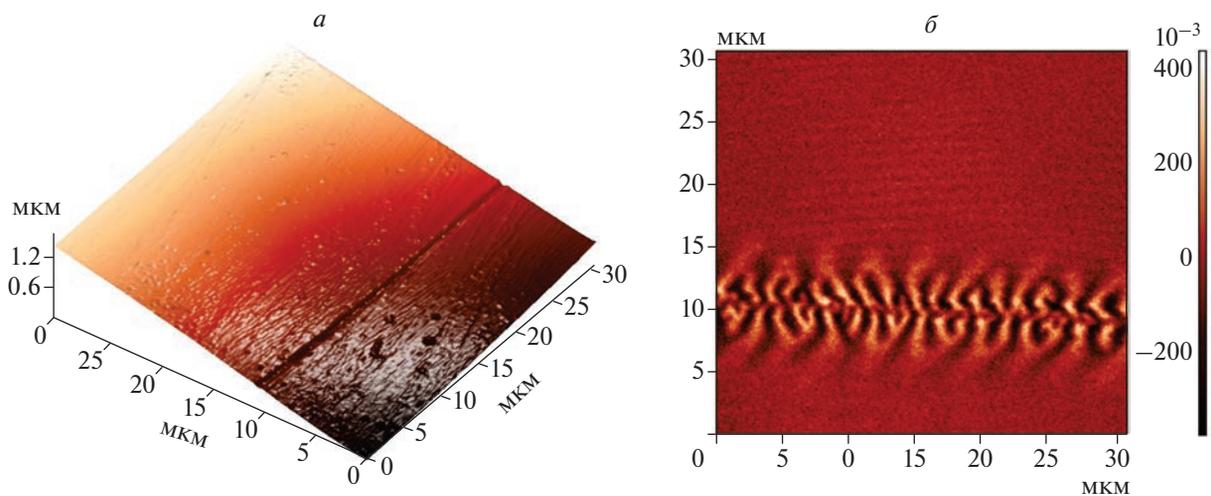


Рис. 3. Трехмерное АСМ-изображение участка свободной стороны фольги с глубокой царапиной на поверхности (*a*); МСМ-изображение этого же участка фольги с замыкающими доменами около царапины (*б*). В верхней части рисунка видны полосовые домены.

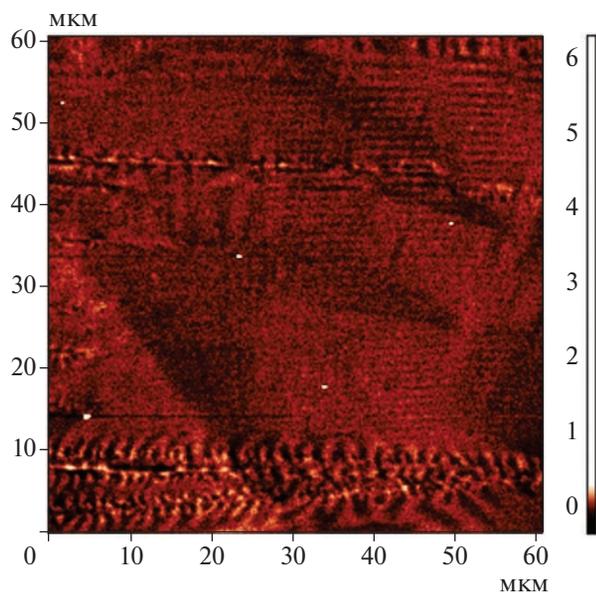


Рис. 4. МСМ-изображение участка свободной стороны фольги с клинообразными доменами.

параметров полосовых доменов, скорости перемещения доменной стенки и, как следствие, снижения вихретоковых потерь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы растровой электронной и магнитно-силовой микроскопии использованы для изучения влияния импульсов слабого (10–100 кА/м) магнитного поля низкой частоты (10–20 Гц) на магнитные свойства ленточных аморфных сплавов Fe(Ni, Cu)(SiB), полученных методом сверхбыстрого охлаждения при распылении расплава на вращающемся медному барабану. Методом магнитно-силовой микроскопии исследована доменная структура свободной поверхности фольги, не прилегавшая к барабану. В результате магнитоимпульсной обработки в областях, удаленных от крупных дефектов, характерным явилось появление полосовых доменов шириной 0.6–1.0 мкм. В местах ленты, в которых сплав не являлся совершенно гомогенным и содержал включения либо дефекты (разрывы, царапины), вокруг них образовывались замыкающие домены, т.н. клиновидные домены Нееля. Для некоторых областей фольги в результате магнитоимпульсной обработки возникали довольно большие клинообразные домены с размерами до нескольких десятков микрометров. Полученные результаты исследований могут быть использованы для уточнения методики снятия напряжений, возникающих в процессе изготовления аморфных лент.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Калужской области (проект № 23-21-10069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 207 с.
2. Стародубцев Ю.Н., Белозеров В.Я. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2002. 376 с.
3. Стогней О.В. Физика аморфных металлических сплавов. Учебное пособие. Воронеж, 2007. 139 с.
4. Постников В.В. Фазовые и структурные превращения в диамагнитных материалах после воздействия слабых магнитных полей: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2004. 338 с.
5. Волчков И.С. Воздействие слабых магнитных полей на реальную структуру и свойства полупроводниковых кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl, Fe). Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН ФИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 2020. 139 с.
6. Вонсовский С.В. Магнетизм: Учебное пособие. М.: Наука, 1984. 208 с.
7. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. М.: Мир, 1987. 419 с.
8. Гормин А.С., Гречишкин Р.М., Иванова А.И. Способ визуализации магнитной доменной структуры и полей рассеяния микробъектов в растровом электронном микроскопе. Патент РФ RU 2 564 456 С1. 2015.
9. Андреева В.Д., Горшков И.И. Электронная микроскопия материалов: Учебное пособие. СПб.: Изд-во политехн. ун-та, 2016. 139 с.
10. Giessibl Franz J. // Rev. Mod. Phys. 2003. V. 75. No. 3. P. 949.
11. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учеб. пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. 114 с.
12. Meyer Ernst, Hug Hans Josef, Bennewitz Roland. Scanning probe microscopy. The lab on a tip. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. 210 p.
13. Münk Matthias. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy measurements on correlated systems. Dis. ... Doktors der Naturwissenschaften. Konstanz: Universität Konstanz, 2017. 146 p.
14. Кузнецова Ю.В., Супонев Н.П., Дегтева О.Б., Салев П.С. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. иссл. 2011. № 11. С. 89; Kuznetsova Yu.V., Suponev N.P., Degteva O.B., and Salev P.S. // J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotron Neutron Techniques. 2011. V. 5. No. 6. P. 1107.
15. Каминская Т.П., Коровушкин В.В., Попов В.В., Шипко М.Н., Степович М.А. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. иссл. 2014. № 12. С. 26; Kaminskaya T.P., Korovushkin V.V., Popov V.V.,

- Shipko M.N., Stepovich M.A.* // J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotron Neutron Techniques. 2014. V. 8. No. 6. P. 1235.
16. *Кузнецова Ю.В.* // Физ.-хим. асп. изуч. класт. нанострукт. и наноматер. 2021. № 13. С. 243.
17. *Каминская Т.* // Производство электроники: технологии, оборудование, материалы. 2010. № 6. С. 37.
18. *Андреева Н.В., Филимонов А.В., Рудской А.И. и др.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 9. С. 1798; *Andreeva N.V., Filimonov A.V., Rudskoi A.I. et al.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. No. 9. P. 1862.
19. *Ponomareva S., Dias A., Royer B. et al.* // J. Micromech. Microengin. 2019. V. 29. No. 1. Art. No. 015010.
20. *Каминская Т.П., Шипко М.Н., Степович М.А. и др.* // Проблемы разработки перспективных микро- и нанoeлектронных систем. 2022. № 3. С. 206.
21. *Шипко М.Н., Каминская Т.П., Степович М.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. иссл. 2023. № 2. С. 17; *Shipko M.N., Kaminskaya T.P., Stepovich M.A. et al.* // J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotron Neutron Techniques. 2023. V. 17. No. 1. P. 186.
22. *Пастушенков Ю.Г.* Трансформация доменной структуры в области спин-переориентационных фазовых переходов и в процессе перемагничивания редкоземельных тетрагональных магнетиков на основе железа. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Тверь: Тверской государственный университет, 2000. 389 с.
23. *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.

Study of the local magnetic properties of Fe(Ni,Cu)(SiB) ribbon amorphous alloys produced by ultrafast cooling

T. P. Kaminskaya^{a, *}, M. N. Shipko^b, M. A. Stepovich^c, A. I. Tikhonov^b, A. A. Viryus^d, V. V. Popov^a

^a Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^b Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia

^c Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia

^d Academician Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: ktp53@mail.ru

Magnetic force microscopy was used to investigate the effect of magnetic pulse treatment on the local magnetic properties of the surface of ribbon amorphous Fe(Ni,Cu)(SiB) alloys obtained by ultrafast cooling by melt spraying on a rotating copper drum.

УДК 537.528:53.097:546.05:537.6.8

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ NiFe_2O_4 , ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОДВОДНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2023 г. А. В. Хлюстова^{1, *}, М. Н. Шипко², М. А. Степович³, А. В. Агафонов¹, Н. А. Сироткин¹, Е. С. Савченко⁴

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук”, Иваново, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина”, Иваново, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского”, Калуга, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*E-mail: avlada5577@gmail.com

Поступила в редакцию 12.06.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изложены результаты исследований наноразмерных частиц NiFe_2O_4 и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных в низкотемпературной подводной плазме. Полученные результаты указывают на возможность синтеза нанокomпозитов с заданным соотношением никелевого феррита, обеспечивающего низкие значения ширины линии ферромагнитного резонанса и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, проявляющего высокочастотный резонанс в миллиметровом диапазоне электромагнитного излучения.

DOI: 10.31857/S0367676523702654, EDN: ANKFXM

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе наноразмерных частиц никелевого феррита и оксидов железа вызывают интерес из-за специфических свойств, обеспечивающих их применение в УВЧ- и СВЧ технике, в устройствах записи и хранения информации [1–4]. Сосуществование в таких материалах наноразмерных частиц NiFe_2O_4 и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обеспечивает способность подавлять электромагнитные помехи и стабилизировать коэффициент электромагнитного пропускания, а также проявление специфических магнито-электрических свойств.

Нами была изучена морфология, распределение частиц по размерам, магнитные свойства порошков, содержащих наночастицы никелевого феррита и различных модификаций оксидов железа в композитах, полученных в условиях низкотемпературной подводной плазмы.

МЕТОДИКА

Синтез наноструктур осуществляли при действии низкотемпературной плазмы электриче-

ского разряда в дистиллированной воде (см. [5, 6] и ссылки в них). Плазма возникла внутри газового пузыря, образующегося в дистиллированной воде при возбуждении электрического разряда между двумя электродами, выполненными из Ni и Fe проволоки диаметром 1 мм, и расположенными на расстоянии 1.5 мм друг от друга. Разность потенциалов между электродами варьировали от 0.5 до 1.5 кВ, а силу тока – от 0.25 до 0.5 А. Средняя частота импульсов составляла 4–6 Гц, длительность одного разрядного импульса – около 1.5 мс, время одного эксперимента – 3 мин. Полярность материала электродов также варьировали.

В результате распыления материалов электродов и кристаллизации оксидов в кислородной атмосфере при атмосферном давлении формировались метастабильные структуры никелевого феррита и оксидов железа и никеля в нанодисперсном состоянии, морфология и состав которых определяются концентрацией кислорода в плазме, а также соотношением металл-кислород. Образовавшиеся под действием плазмы частицы анализировали методом динамического рассеяния света. Морфологию по-

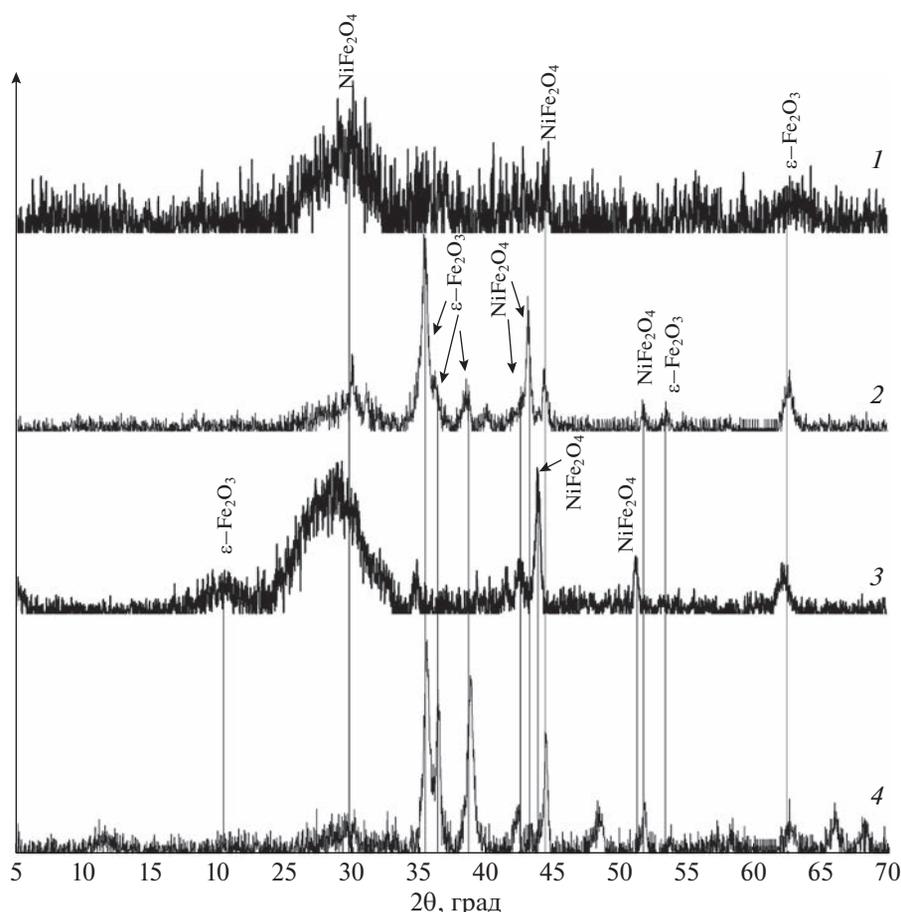


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных материалов: 1 – катод Fe, анод Ni, ток разряда 0.25 А; 2 – катод Fe, анод Ni, ток разряда 0.5 А; 3 – катод Ni, анод Fe, ток разряда 0.25 А; 4 – катод Ni, анод Fe, ток разряда 0.5 А.

верхности и элементный состав получаемых образцов анализировали при помощи растрового электронного микроскопа Quattro S, оборудованного системой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием порошкового дифрактометра D2 PHASER. Магнитные свойства частиц (удельную намагниченность насыщения M_s , поле анизотропии H_a , коэрцитивную силу H_c и форму петли магнитного гистерезиса) измеряли при 300 К на вибрационном магнитометре VSM 250 в магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным динамического рассеяния света и электронной микроскопии размеры частиц составляли от 20 до 200 нм, что сопоставимо с размерами газовых пузырьков в подводной плазме. Это позволяет представить процесс формирования частиц как процесс зародышеобразования кластеров в плазме газового разряда. По данным

рентгенофазового анализа образующиеся агрегаты представляют собой частицы феррита NiFe_2O_4 [7] и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8] (рис. 1). Прослеживается тенденция снижения интенсивности пика, относящегося к ферриту никеля с увеличением тока разряда. Регистрировали интенсивные рефлексы, относящиеся к $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при токе 0.5 А. Анализ положений этих пиков показал, что они сдвинуты относительно стандартных значений [8]. Это может свидетельствовать о создании допированной структуры оксида железа.

Различие в соотношении содержания NiFe_2O_4 и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сказывается на магнитных свойствах композитов, форме петли гистерезиса и ее параметрах. В табл. 1 приведены в качестве примера наиболее информативные параметры петель магнитного гистерезиса. Из данных таблицы следует, что корреляции между магнитными свойствами и составом порошков практически не наблюдается. Наиболее четко это проявляется на значениях напряженности поля анизотропии и коэрцитивной силы. Учитывая тот факт, что магнитные свойства

Таблица 1. Параметры петель магнитного гистерезиса синтезированных материалов

Номер эксперимента	Материал катода	Сила тока разряда, А	Напряженность поля анизотропии H_a , А/м	Удельная намагниченность насыщения M_s , А · м ² /кг	Остаточная намагниченность M_r , А · м ² /кг	Коэффициент прямоугольности M_r/M_s	Коэрцитивная сила H_c , кА/м
1	Fe	0.25	7987	1.21	0.11	0.092	22.0
2	Fe	0.8	2220	9.67	1.23	0.127	8.7
3	Ni	0.25	3405	12.61	0.96	0.076	9.2
4	Ni	0.8	2792	1.84	0.12	0.067	14.5

наночастиц определяются не только химическим составом, кристаллической структурой, степенью ее дефектности, но и формой частиц, их морфологией, определяющих межчастичные взаимодействия, проведен анализ формы частиц. По данным

электронной микроскопии (см. рис. 2) частицы композита феррита ϵ - Fe_2O_3 имеют игольчатую форму с размерами 85–180 нм толщиной и 1–2 мкм длиной, а частицы феррита NiFe_2O_4 – сферическую форму диаметром 70–370 нм.

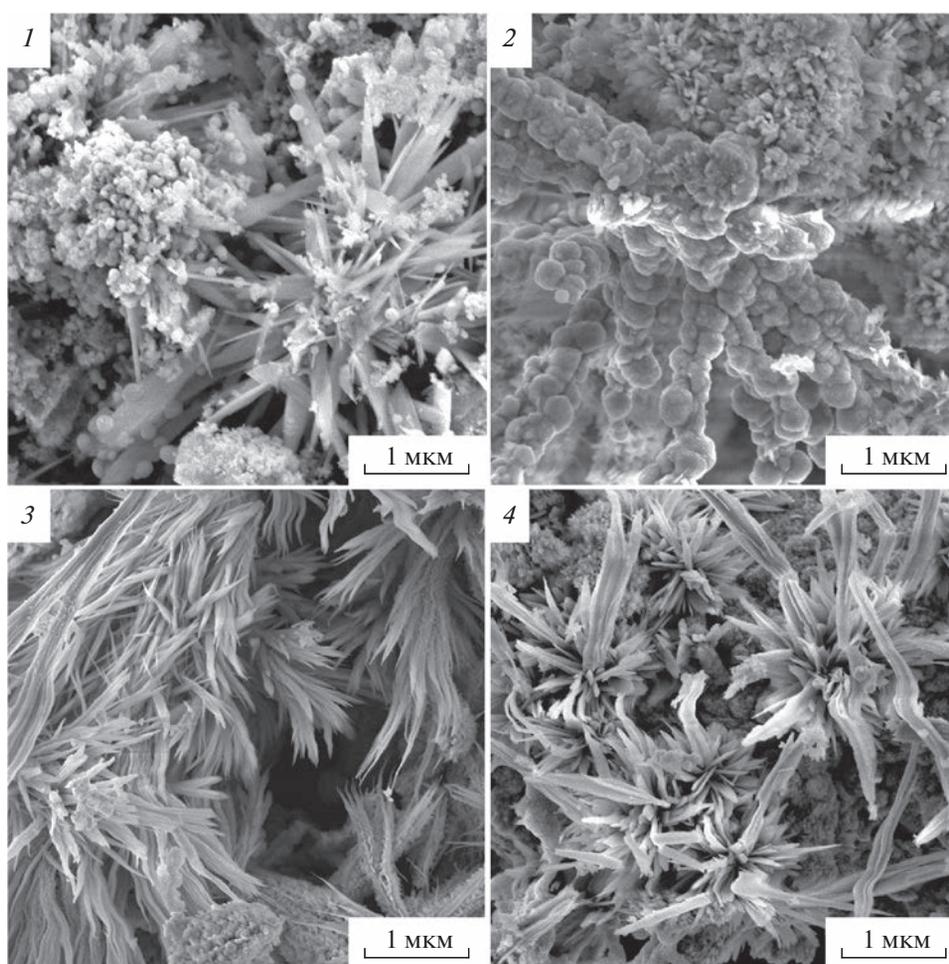


Рис. 2. Микрофотографии структуры синтезированных материалов, полученные с использованием методов растровой электронной микроскопии: 1 – катод Fe, анод Ni, ток разряда 0.25 А; 2 – катод Fe, анод Ni, ток разряда 0.5 А; 3 – катод Ni, анод Fe, ток разряда 0.25 А; 4 – катод Ni, анод Fe, ток разряда 0.5 А.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты указывают на возможность синтеза нанокompозитов с заданным соотношением никелевого феррита, обеспечивающего низкие значения ширины линии ферромагнитного резонанса и ϵ - Fe_2O_3 , проявляющего высокочастотный резонанс в миллиметровом диапазоне электромагнитного излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Калужской области (проект № 23-21-10069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang C., Chen Yu., Wang X. et al. // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2013. V. 16. No. 1. P. 77.
2. Gich M., Roig A., Frontera C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. No. 4. Art. No. 044307.
3. Дмитриев А.И. // Научно-техн. вестн. СПбГУ ИТМО. 2017. Т. 17. № 5. С. 805.
4. Duque J.G.S., Souza E.A., Meneses C. et al. // J. Physics B. 2007. V. 398. No. 2. P. 287.
5. Хлюстова А.В., Шунко М.Н., Сироткин Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 614; Khlyustova A.V., Shipko M.N., Sirotkin N.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 509.
6. Хлюстова А.В., Сироткин Н.А., Агафонов А.В. и др. // Поверхность. Рентген, синхротрон. и нейтрон. иссл. 2023. № 2. С. 57; Khlyustova A.V., Sirotkin N.A., Agafonov A.V. et al. // J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. No. 1. P. 221.
7. Subramanyam K.N. // J. Physics C. 1971. V. 4. No. 15. P. 2266.
8. Kelm K., Mader W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. No. 12. P. 2383.

Features of the composition and magnetic properties of composites based on ultrafine particles NiFe_2O_4 produced under low-temperature underwater plasma

A. V. Khlyustova^{a, *}, M. N. Shipko^b, M. A. Stepovich^c, A. V. Agafonov^a,
N. A. Sirotkin^a, E. S. Savchenko^d

^a Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

^b Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia

^c Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia

^d The National University of Science and Technology, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: avlada5577@gmail.com

The results of studies of NiFe_2O_4 and ϵ - Fe_2O_3 nanoparticles synthesized in a low-temperature underwater plasma are presented. The results obtained indicate the possibility of synthesizing nanocomposites with a given ratio of nickel ferrite, which provides low ferromagnetic resonance linewidths, and ϵ - Fe_2O_3 , which exhibits high-frequency resonance in the millimeter range of electromagnetic radiation.