

СОДЕРЖАНИЕ

Том 86, номер 5, 2022

Взаимодействие ионов с поверхностью

- Об использовании низкотемпературной плазмы в контакте с жидкостью для получения наноструктурированных оксидов железа
А. В. Хлюстова, М. Н. Шипко, Н. А. Сироткин, А. В. Агафонов, М. А. Степович 614
- Влияние многократного рассеяния на точность определения концентрации изотопов водорода при использовании спектроскопии пиков упруго отраженных электронов
В. П. Афанасьев, Л. Г. Лобанова 621
- Накопление дейтерия и гелия в соосажденных вольфрамовых слоях, образующихся в дейтериевой плазме с примесью гелия
С. А. Крат, Е. А. Фефелова, А. С. Пришвицын, А. К. Хомяков, Ю. М. Гаспарян, А. А. Писарев 627
- Анализ результатов облучения пластин стекла К-208 протонами с энергией 30 кэВ
Р. Х. Хасаншин, Д. А. Применко 633
- Применение лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии к анализу захвата дейтерия в титановые пленки
Н. Е. Ефимов, Д. Н. Синельников, Д. Г. Булгадарян, Ю. М. Гаспарян, Е. Д. Вовченко, С. А. Крат 639
- Моделирование термостимулированного газовыделения водорода из Ti, Zr, Pd, Ni
Чжан Хунжу, Н. Н. Никитенков, В. С. Сыпченко, Ма Сяоле, Ю. И. Тюрин 644
- Наноструктурирование при наклонном напылении кобальта
О. С. Трушин, А. А. Попов, А. Н. Пестова, Л. А. Мазалецкий, А. А. Акулов, А. А. Ломов 650
- Влияние ионно-стимулированной диффузии на профиль распределения элементов на интерфейсе “пленка–подложка”
С. В. Томилин, А. А. Федоренко, В. Н. Бержанский, О. А. Томилина 655
- Формирование наноразмерных матриц из анодированного оксида алюминия методом электролитно-плазменной полировки алюминия
Е. А. Грушевский, Н. Г. Савинский, В. И. Бачурин, Л. А. Мазалецкий 662
- Электрофоретическое осаждение пленок нанографита и их исследование методами структурного анализа
Д. Н. Савельев, Е. А. Грушевский, М. А. Смирнова, Л. А. Мазалецкий, Н. Г. Савинский, В. И. Бачурин, А. Б. Чурилов 666
- Теоретическое изучение вероятности отрицательной ионизации водорода, дейтерия, трития и мюония на металлических поверхностях
И. К. Гайнуллин, Е. Ю. Зыкова, В. Г. Дудников 673

Новое в магнетизме и магнитных материалах

- Моделирование методом Монте-Карло релаксации намагниченности в аморфных сплавах Re–Tb и Re–Gd
И. М. Пашуева, А. В. Бондарев, И. Л. Батаронов 682
- Применимость одномодового приближения при измерении магнитной проницаемости в полосковых линиях передачи
П. А. Иванов, С. Ю. Бобровский, К. Н. Розанов, Д. А. Петров 687

К теории преобразования сигналов в радиооптике метаматериалов	
<i>Х. Б. Мирзокулов, А. Н. Салахитдинов, А. Н. Юрасов</i>	692
Влияние магнитостатического взаимодействия между микрообъемами на формирование доменной структуры и процессы перемагничивания в сплаве $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{7.5}$	
<i>А. С. Лилеев</i>	697
Влияние магнитного поля на СВЧ импеданс композитных пленок $\text{FeCoB} + \text{SiO}_2$	
<i>Л. Н. Котов, М. П. Ласёк, В. С. Власов, А. А. Уткин, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, В. В. Темнов</i>	701
Исследование структуры двумерных доменных границ под действием магнитного поля, перпендикулярного оси легкого намагничивания	
<i>В. С. Семенов</i>	706
Получение покрытий переходных металлов в присутствии арабиногалактана	
<i>С. В. Столяр, Л. А. Чеканова, Е. В. Черемискина, Р. Н. Ярославцев, О. П. Таран, В. С. Боровкова, Ю. Н. Маляр, Д. С. Незнахин, С. В. Комогорцев</i>	711
Влияние распределения частиц по размерам на оптические и магнитооптические свойства нанокompозитов $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$	
<i>А. Н. Юрасов, М. М. Яшин, Е. А. Ганьшина, И. В. Гладышев, В. В. Гаршин, Е. С. Каназакова</i>	716
Исследование нелинейных режимов прецессии намагниченности в двухслойной ферромагнитной структуре	
<i>И. Е. Абрамовский, В. С. Власов, Д. А. Плешев, Л. Н. Котов, В. И. Щеглов</i>	721
Синтез, магнитные и магнитооптические свойства антиферромагнитных нанодисков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$	
<i>А. В. Курилова, А. Э. Соколов, А. Л. Сухачев, О. С. Иванова, К. В. Богданов, М. А. Баранов, А. Ю. Дубовик</i>	726
Влияние размерных эффектов на кристаллическую структуру и магнитные свойства кобальтовых пленок, полученных химическим осаждением	
<i>А. В. Чжан, С. А. Подорожняк, С. А. Громиллов, Г. С. Патрин, Ж. М. Мороз</i>	730
Электрофизические свойства магнитных полимерных композитов поливиниловый спирт/Mn–Zn феррит–шпинель	
<i>В. Г. Костишин, Р. И. Шакирзянов, И. М. Исаев, В. К. Олицкий, А. Р. Каюмова, Д. В. Салогуб</i>	735
Исследование динамики магнитной и упругой подсистем пленки железо-иттриевого граната при детектировании магнитных полей в режиме амплитудной модуляции	
<i>Д. А. Плешев, Ф. Ф. Асадуллин, И. А. Чупров, В. С. Власов, Л. Н. Котов, В. И. Щеглов</i>	741
Особенности морфологии частиц гексагональных ферритов при различных условиях синтеза	
<i>А. В. Рыбаков, Д. Ю. Матвеев, А. Ф. Алыкова, О. М. Алыкова, В. В. Смирнов</i>	747
Влияние магнитной анизотропии на динамику колебаний вектора намагниченности в магнитных пленках	
<i>В. Н. Шапоров, Л. Н. Котов, В. С. Власов</i>	753
<hr/>	
Вариации фонового потока тепловых нейтронов на Камчатке	
<i>Ю. В. Стенькин, В. В. Алексеенко, Д. А. Кулешов, К. Р. Лёвочкин, Е. О. Макаров, П. П. Фирстов, О. Б. Щеголев</i>	758
<hr/>	

Contents

Vol. 86, No. 5, 2022

Ion-Surface Interactions

- On the usage of low-temperature plasma in contact with a liquid to obtain nanostructured iron oxides
A. V. Khlyustova, M. N. Shipko, N. A. Sirotkin, A. V. Agafonov, M. A. Stepovich 614
- The effect of multiple scattering on the accuracy of determining the concentration of hydrogen isotopes using elastic peak electron spectroscopy
V. P. Afanas'ev, L. G. Lobanova 621
- Accumulation of deuterium and helium in W co-deposits formed in He-seeded deuterium plasma
S. A. Krat, E. A. Fefelova, A. S. Prishvitsyn, A. K. Khomyakov, Yu. M. Gasparyan, A. A. Pisarev 627
- Analysis of the results of irradiation of K-208 glass plates with 30 keV protons
R. H. Khasanshin, D. A. Primenko 633
- Application of laser-induced breakdown spectroscopy and mass spectrometry for analysis of deuterium retention in titanium films
N. E. Efimov, D. N. Sinelnikov, D. G. Bulgadaryan, Y. M. Gasparyan, E. D. Vovchenko, S. A. Krat 639
- Simulation of thermally stimulated hydrogen desorption from Ti, Zr, Pd, Ni
Hongru Zhang, N. N. Nikitenkov, V. S. Sypchenko, Ma Xiaole, Yu. I. Tyurin 644
- Nanostructuring at oblique angle deposition of cobalt
O. S. Trushin, A. A. Popov, A. N. Pestova, L. A. Mazaletsky, A. A. Akulov, A. A. Lomov 650
- The influence of ion-stimulated diffusion on distribution profile of elements in the “film–substrate” interface
S. V. Tomilin, A. A. Fedorenko, V. N. Berghansky, O. A. Tomilina 655
- Formation of nanoscale matrices of anodized aluminum oxide using the method of electrolyte-plasma processing of aluminum
E. A. Grushevski, N. G. Savinski, V. I. Bachurin, L. A. Mazaletsky 662
- Electrophoretic deposition of nanographite films and their study by methods of structural analysis
D. N. Savelyev, E. A. Grushevski, M. A. Smirnova, L. A. Mazaletsky, N. G. Savinski, V. I. Bachurin, A. B. Churilov 666
- Theoretical study of the probability of negative ionization of hydrogen, deuterium, tritium and muonium on metal surfaces
I. K. Gainullin, E. Yu. Zykova, V. G. Dudnikov 673
-

New in Magnetism and Magnetic Materials

- Monte-Carlo simulation of magnetization relaxation in Re–Tb and Re–Gd amorphous alloys
I. M. Pashueva, A. V. Bondarev, I. L. Bataronov 682
- Validity of the single-mode approximation for experimental determination of permeability in strip lines
P. A. Ivanov, S. Y. Bobrovskii, K. N. Rozanov, D. A. Petrov 687
- On the theory of signal conversion in radio-optics of metamaterials
Kh. B. Mirzokulov, A. N. Salakhitdinov, A. N. Yurasov 692

Influence of the magnetostatic interaction between microvolumes on the formation of the domain structure and processes of magnetization reversal in a $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{7.5}$ type alloy <i>A. S. Lileev</i>	697
Effect of a magnetic field on the microwave impedance of composite $\text{FeCoB} + \text{SiO}_2$ films <i>L. N. Kotov, M. P. Lasek, V. S. Vlasov, A. A. Utkin, Yu. E. Kalinin, A. V. Sitnikov, V. V. Temnov</i>	701
Study of the structure of two-dimensional domain walls under the action of a magnetic field perpendicular to the easy axis <i>V. S. Semenov</i>	706
Synthesis of transition metal coatings in the presence of arabinogalactan <i>S. V. Stolyar, L. A. Chekanova, E. V. Cheremiskina, R. N. Yaroslavtsev, O. P. Taran, V. S. Borovkova, Yu. N. Malyar, D. S. Neznakhin, S. V. Komogortsev</i>	711
Influence of particle size distribution on the optical and magneto-optical properties of $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ nanocomposites <i>A. N. Yurasov, M. M. Yashin, E. A. Ganshina, I. V. Gladyshev, V. V. Garshin, E. S. Kanazakova</i>	716
Investigation of nonlinear modes of magnetization in a two-layer ferromagnetic structure <i>I. E. Abramovski, V. S. Vlasov, D. A. Pleshev, L. N. Kotov, V. I. Shcheglov</i>	721
Synthesis, magnetic and magneto-optical properties antiferromagnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ nanodisks <i>A. V. Kurilova, A. E. Sokolov, A. L. Sukhachev, O. S. Ivanova, K. V. Bogdanov, M. A. Baranov, A. Yu. Dubavik</i>	726
Influence of size effects on the crystalline structure and magnetic properties of cobalt films obtained by chemical deposition <i>A. V. Chzhan, S. A. Podorozhnyak, S. A. Gromilov, G. S. Patrin, J. M. Moroz</i>	730
Electrophysical characteristics of the magnetic polymer polyvinyl alcohol/Mn–Zn ferrite composites <i>V. G. Kostishyn, R. I. Shakirzyanov, I. M. Isaev, V. K. Olitsky, A. R. Kayumova, D. V. Salogub</i>	735
Study of the yttrium iron garnet film magnetic and elastic subsystems dynamics of the yield film during the magnetic field detection in the amplitude modulation mode <i>D. A. Pleshev, F. F. Asadullin, I. A. Chuprov, V. S. Vlasov, L. N. Kotov, V. I. Shcheglov</i>	741
Features of the morphology of hexagonal ferrite particles under various synthesis conditions <i>A. V. Rybakov, D. Yu. Matveev, A. F. Alykova, O. M. Alykova, V. V. Smirnov</i>	747
The effect of magnetic anisotropy on vibration dynamics of magnetization vector in magnetic films <i>V. N. Shaporov, L. N. Kotov, V. S. Vlasov</i>	753
<hr/>	
Thermal neutron background flux variations at Kamchatka <i>Yu. V. Stenkin, V. V. Alekseenko, D. A. Kuleshov, K. R. Levochkin, E. O. Makarov, P. P. Firstov, O. B. Shchegolev</i>	758
<hr/>	

Взаимодействие ионов с поверхностью

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

УДК 537.528:53.097:546.05:546.02

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ В КОНТАКТЕ С ЖИДКОСТЬЮ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 2022 г. А. В. Хлюстова¹, М. Н. Шипко^{2, *}, Н. А. Сироткин¹, А. В. Агафонов¹, М. А. Степович³¹Федеральное 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*

*E-mail: michael-1946@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Методом безреагентного синтеза в низкотемпературной плазме электрического разряда в контакте с жидкостью получены различные структуры оксидов железа. Экспериментальные результаты интерпретированы в рамках геометрической модели, построенной на основе данных о слоистой структуре оксидов железа. Предложен механизм трансформации решетки FeO в одну из полиморфных модификаций Fe₃O₄ или Fe₂O₃.

DOI: 10.31857/S0367676522050106

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многочисленные исследования наночастиц оксидов железа, они до сих пор вызывают повышенный интерес в связи с их применением в биомедицинских препаратах, используемых при доставке лекарственных средств, в качестве сорбентов, в магнитной сепарации [1–6]. Широкое варьирование их магнитных свойств и, как следствие, их практическое применение определяется соотношением кислорода и железа, структурным состоянием, размерами наночастиц или кластеров, спецификой межкластерного взаимодействия [7]. В свою очередь структурное состояние оксидов железа зависит от методики синтеза наноструктур, специфики внешних физико-химических воздействий на атомы железа и кислорода при их гомогенной нуклеации. В настоящее время механизм формирования и трансформации наночастиц оксидных фаз FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃ рассмотрен во многих работах [8–13]. Показано, что трансформация фаз друг в друга реализуется в результате их взаимодействия с кислородом и бездиффузионного смещения катионов и их вакансий относительно друг друга [9–11, 14]. Однако единого ключа к расшифровке механизма атомной нуклеации при безреактивном методе образования наночастиц или нанокластеров оксидов железа и их трансформации друг в друга до сих пор не существует.

Допускается превалирующее влияние диффузии кислорода на превращение FeO ↔ Fe₂O₃ вследствие удаления или притока ионов кислорода с образованием или аннигиляцией кислородных вакансий. При этом игнорируются особенности межатомных взаимодействий, которые лимитируются внутренними электрическими и магнитными полями [15]. Вместе с тем, для построения модели, трактующей изменение наноструктуры оксидов железа, представляет интерес изучение гомогенной нуклеации наночастиц оксидов железа в низкотемпературной плазме, содержащей ионы кислорода и железа с применением безреагентного метода их образования и в присутствии значительных градиентов электрических полей [16].

Целью настоящей работы являлось получение нанокластеров оксидов железа, а также изучение особенностей атомной нуклеации их нанокластерной структуры при воздействии внешнего электрического поля $(1–5) \cdot 10^6$ В/м, построение модели, обеспечивающей понимание вариации магнитных свойств полученных оксидов железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксидов железа осуществляли при действии низкотемпературной плазмы электрического разряда в дистиллированной воде. Блок-

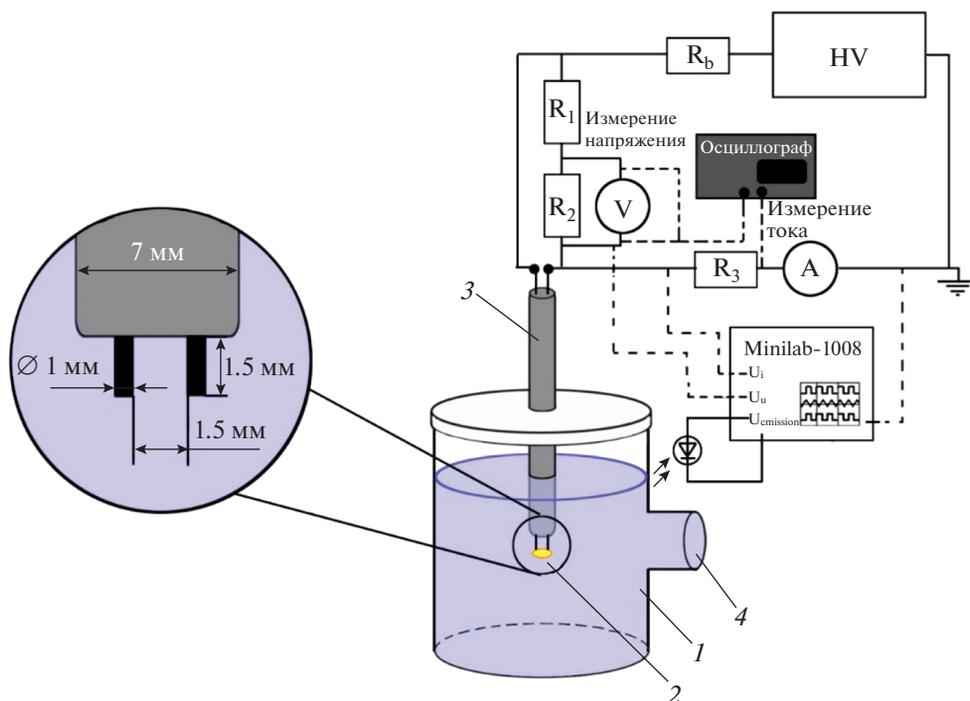


Рис. 1. Блок-схема установки безреагентного метода формирования оксидов железа: 1 – разрядная ячейка с дистиллированной водой, 2 – область разряда, 3 – керамическая трубка с железными стержнями, 4 – кварцевое окно.

схема экспериментальной установки безреагентного метода формирования оксидов железа представлена на рис. 1. Плазма возникает внутри газового пузыря, образующегося в дистиллированной воде при возбуждении электрического разряда между двумя железными электродами диаметром 1 мм, находящимися на расстоянии 1.5 мм друг от друга. Разряд инициировался источником высокого напряжения БП-0.25-2, включающим дополнительную схему стабилизации и позволяющим поддерживать напряжение до 5 кВ. Разность потенциалов между электродами варьировали от 0.5 до 1.5 кВ, а силу тока – в пределах 0.25–0.8 А. Параметры разряда регистрировали с помощью цифрового осциллографа ADS-2072, а его внешний вид детектировали фотокамерой (4) и визуализировали на экране компьютера. Разряд, используемый для синтеза наночастиц оксидов железа, горит в импульсном режиме. Средняя частота импульсов составляет 4–6 Гц, длительность одного разрядного импульса около 1.5 мс. Образовавшийся после действия плазмы раствор с осадком из оксидов железа анализировали методом динамического рассеяния света (Malvern Zetasizer Nano), что позволило определить размер частиц и ζ -потенциал их поверхности. После центрифугирования и фильтрации осадка его высушивали при 150°C в течение 2 ч. Структуру поверхности частиц и их размеры анализировали с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN

VEGA 3SBH. Магнитные свойства частиц: удельную намагниченность насыщения σ_s , коэрцитивную силу v_c , поле анизотропии H_A , остаточную намагниченность, форму петли магнитного гистерезиса – измеряли при 300 К на вибрационном магнитометре VSM 250 в магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

Для изучения особенностей структуры и состава оксидов железа использовали результаты рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии. Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием дифрактометра D2PH и SEP. Мессбауэровские спектры получены на спектрометре MS 1104-EM при температуре 300 К. Их обработку осуществляли по программе Univem MS. Изомерный сдвиг спектров определяли относительно α -Fe.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронномикроскопические изображения частиц порошков оксидов железа, полученных при действии плазмы при токах 0.25 и 0.8 А после высушивания осадка приведены на рис. 2. Видно, что частицы представляют собой агрегаты различной морфологии и имеют размеры 300–350 нм. При этом по данным метода динамического рассеяния света размеры частиц этих оксидов железа в растворе составляли 100–120 нм и были несоизмеримы с размерами газовых пу-

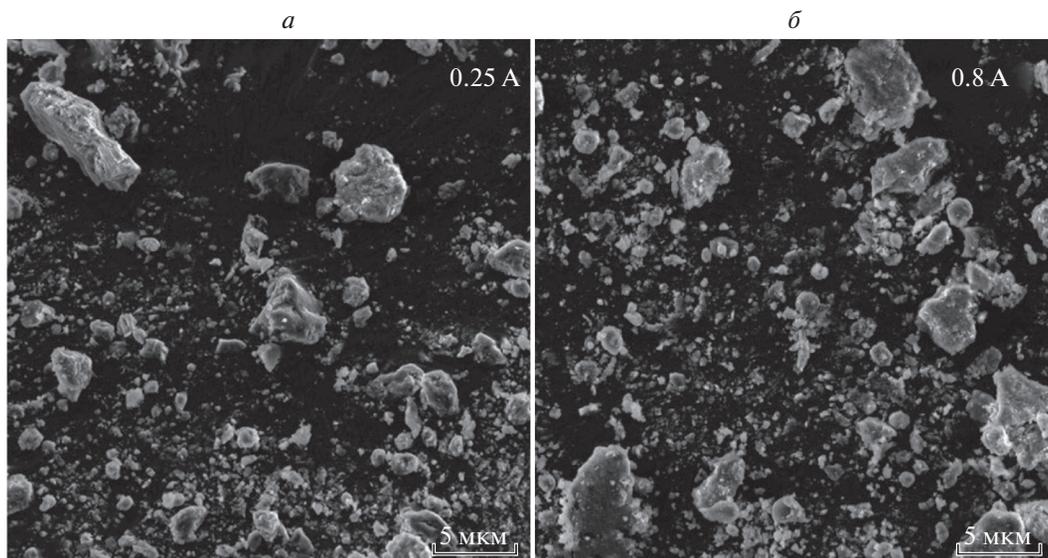


Рис. 2. Электронные микрофотографии нанокластеров оксидов, полученных в низкотемпературной плазме после высушивания осадка.

зырьков. Поэтому процесс формирования кластеров оксидов железа можно представлять как их зародышеобразование из отдельных атомов железа и кислорода, их рост в объеме пузырька до размера кластеров 50–120 нм. Увеличение размеров кластеров и образование их агрегатов происходит при высушивании осадка в результате контакта соседних кластеров, инициирующего агрегирование. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) образующиеся агрегаты представляют собой сложные агломераты, соответствующие оксидам железа FeO–Fe₃O₄ после их синтеза при силе тока 0.25 А и

Fe₂O₃ различных полиморфных модификаций после их синтеза при силе тока 0.8 А. Эти данные не совсем коррелируют с результатами мессбауэровских исследований, которые позволяют “заглянуть” внутрь кластерных агрегатов и проанализировать особенности ближнего порядка в расположении ионов железа (рис. 4). В результате предоставляется возможность оценить локальную структуру нанокластеров и, как следствие, состояние оксидов. Из рис. 4 видно, что в мессбауэровском спектре порошков, синтезированных при силе тока 0.25 А (рис. 4а), наблюдается интенсивный парамагнитный дублет D₁ и три секстиплета малой интенсивности. Параметры секстиплетов C₁ и C₂ характерны для суперагрегатов частиц Fe₃O₄ с высокой концентрацией катионных вакансий в октаэдрических узлах его кристаллической структуры, образующих поверхностный слой частиц. Параметры секстиплета C₃: H_A = 330 кЭ, δ = 0 мм/с – указывают на его соответствие ближайшему порядку, характерному α-Fe (табл. 1). В свою очередь, как видно из табл. 1, параметры дублета D₁ (Δ = 0.71 ± 0.01 мм/с, δ = 0.36 ± 0.01 мм/с) указывают на его соответствие оксиду железа γ-Fe₂O₃, находящемуся в парамагнитном состоянии. Обработка мессбауэровского спектра порошков оксидов железа, синтезированных при силе тока 0.8 А (рис. 4б), приводит к четырем сверхтонким магнитным структурам СТС, соответствующим двум модификациям Fe₂O₃: секстиплеты C₁ и C₂ со значениями локальных магнитных полей 487 ± 1 и 451 ± 1 кЭ соответствуют магнитоупорядоченной структуре γ-Fe₂O₃ и секстиплет C₃ с более низким значением H_A = 404 ±

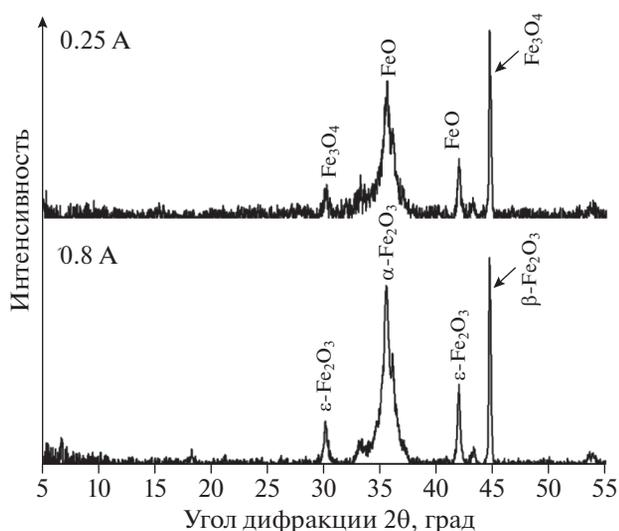


Рис. 3. Рентгенограммы агрегатов оксидов железа после их синтеза при силе тока 0.25 и 0.8 А и последующей сушки осадка.

± 1 кЭ и более высоким значением квадрупольного расщепления $\Delta = 0.07 \pm 0.01$ мм/с соответствует ближнему порядку в расположении ионов железа и кислорода с более заметным искажением кислородных полиэдров, не характерных для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По данным рентгенофазового анализа, это может быть магнитоупорядоченная фаза $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [17]. Параметры сверхтонкой магнитной структуры секстиплета S_4 соответствуют ближнему порядку, характерному для $\alpha\text{-Fe}$, количество которого в два раза больше, чем при синтезе оксидов при силе тока 0.25 А. Изменение напряженности электрического поля в межэлектродном пространстве в результате повышения силы тока сказывается не только на химическом составе оксидов, но и на концентрации дефектов в их структуре, что обуславливает повышение ширины компонентов мессбауэровских спектров. В частности, в суперагрегатах оксидов, синтезированных при силе тока 0.8 А, ширина линий дублета D_2 , характерного для FeO, увеличивается в два раза, в сравнении с шириной линий дублета D_2 , в спектре порошка, синтезированного при силе тока 0.25 А. Одновременно с этим увеличивается количество FeO и уменьшается количество суперпарамагнитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (табл. 2). В таблице 2 представлено процентное содержание железа в кластерах оксидов железа, синтезированных в низкотемпературной плазме электрического разряда при силе тока 0.25 и 0.8 А. Видно, что изменение силы тока электрического разряда способствует ускорению процесса доставки железа и кислорода в разрядный промежуток. Это способствует изменению состава и структурного состояния наночастиц оксидов железа, а также их размеров. Такие изменения сказываются на магнитных свойствах нанокластеров, что отчетливо проявляется на фор-

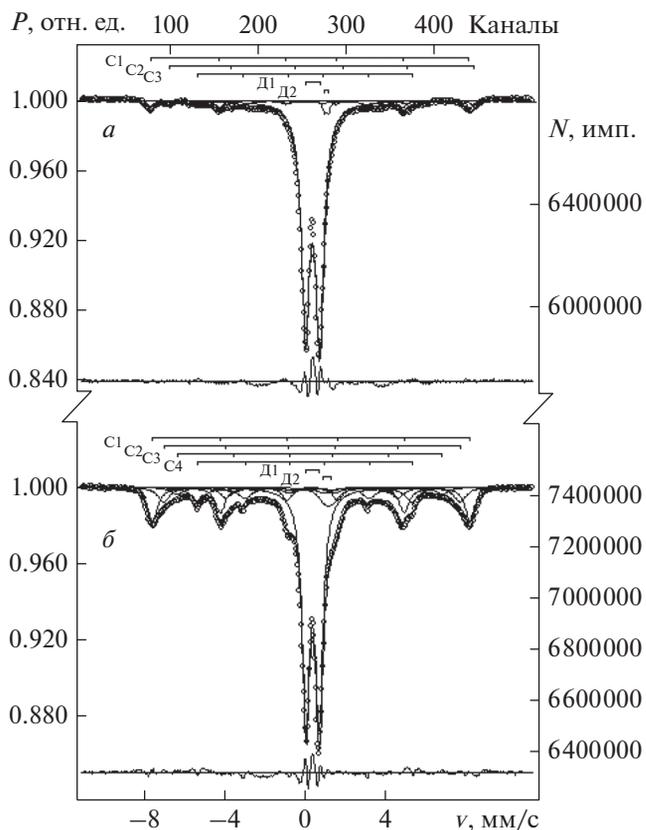


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры агрегатов оксидов железа после их синтеза при силе тока 0.25 (а) и 0.8 А (б).

ме петли магнитного гистерезиса и ее параметрах (рис. 5). Из рис. 5 видно, что увеличение силы разрядного тока при синтезе оксидов железа приводит к увеличению площади петли и коэффициента ее прямоугольности. Увеличиваются такие

Таблица 1. Параметры мёссбауэровских спектров агрегатов оксидов железа, синтезированных в плазме электрического разряда

Сила тока, А	Компоненты спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольный сдвиг Δ , мм/с	Локальное магнитное поле на ядрах Fe^{57} H_L , кЭ	Интегральная интенсивность (площадь) спектра S , %	Ширина резонансной линии Γ , мм/с
0.25	C_1	0.24	-0.04	487	7.1	0.46
	C_2	0.75	-0.13	467	3.3	0.45
	C_3	0	-0.01	330	7.4	0.78
	D_1	0.36	0.71	0	80.5	0.48
	D_2	1.05	0.20	0	1.7	0.23
0.8		0.32	0.03	487	22.4	0.58
	C_2	0.32	0.02	452	9.1	0.58
	C_3	0.24	0.07	404	5.0	0.78
	C_4	0.01	0.01	329	11.3	0.77
	D_1	0.36	0.66	0	49.8	0.45
	D_2	1.15	0.39	0	3.6	0.58

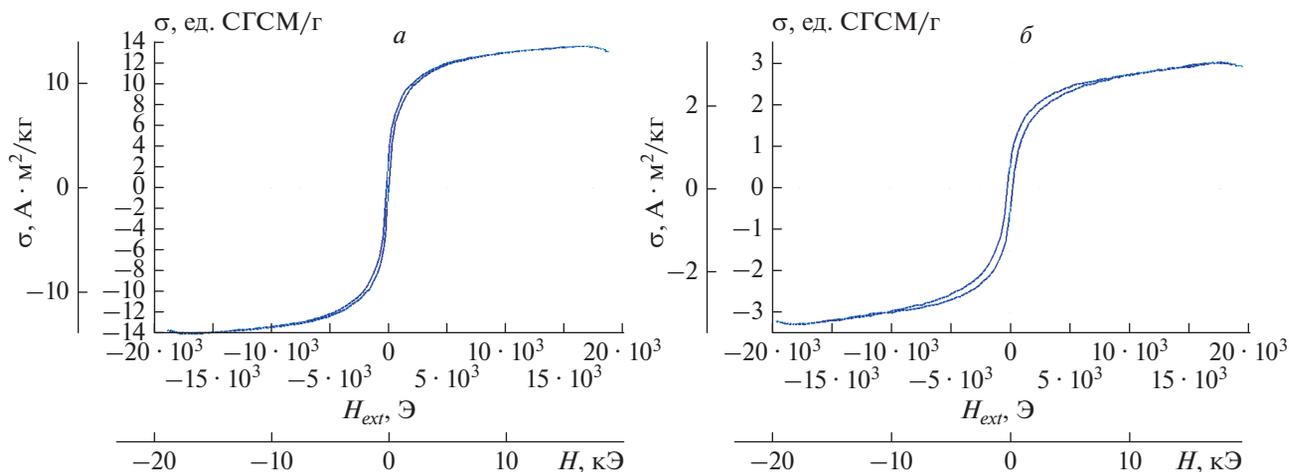


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса агрегатов оксидов железа, синтезированных в плазме электрического разряда при силе тока 0.25 (а) и 0.8 А (б).

параметры, характеризующие анизотропию формы частиц и ближнего порядка в расположении ионов железа и кислорода, а также симметрию их кристаллической решетки: поле анизотропии H_k , коэрцитивную силу H_c (табл. 3). Из табл. 3 видно, что намагниченность насыщения наночастиц оксидов железа обусловлена преимущественно присутствием магнетита Fe_3O_4 или магнитоупорядоченного оксидом $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В то же время анизотропия свойств связана с наличием модификаций оксидов Fe_2O_3 , а также с особенностями дефектной структуры [18].

Отмеченные особенности параметров мёсбауэровских спектров и магнитных свойств нанокластеров оксидов железа, синтезированных в

плазме электрического разряда, позволяют описать механизмы их взаимных превращений в процессе зародышеобразования и роста наночастиц.

Согласно рентгеноструктурным данным, кристаллические решетки оксидов железа в ряду $\text{Fe}-\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$ могут быть описаны на базе решеток $\alpha\text{-Fe}$ или FeO . Действительно, в решетке FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 имеются общие структурные мотивы, характерные для FeO , а также свойственно слоистое распределение ионов O^{2-} и $\text{Fe}^{2+(3+)}$ вдоль определенных направлений. Отдельные плоскости с наиболее плотной упаковкой ионов железа остаются такими же, как в решетке $\alpha\text{-Fe}$. Например, плоскость (111) в $\alpha\text{-Fe}$ остается такой же и в FeO , в Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [19]. Это позволяет

Таблица 2. Содержание железа в наночастицах оксида железа при их гомогенной нуклеации в плазме электрического разряда при силе тока 0.25 и 0.8 А

Сила тока, А	Наименование оксида					
	$\alpha\text{-Fe}$	FeO	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ парамагн.	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ферро.	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ферро.
0.25	7.4	1.7	10.4	80.5	0	0
0.8	11.0	3.2	0	49.8	31.0	5.0

Таблица 3. Магнитные свойства наночастиц оксидов железа, синтезированных в плазме электрического разряда при силе тока 0.25 и 0.8 А

Сила разрядного тока, А	Напряженность поля анизотропии H_k , А/м	Намагниченность насыщения σ_s , А·м ² /кг	Остаточная намагниченность σ_z , А·м ² /кг	Коэрцитивная сила H_c , кА/м	Коэффициент прямоугольности M_z/M_s
0.25	7808	13.9	1.4	8.3	0.101
0.8	8939	3.02	0.49	17.3	0.161

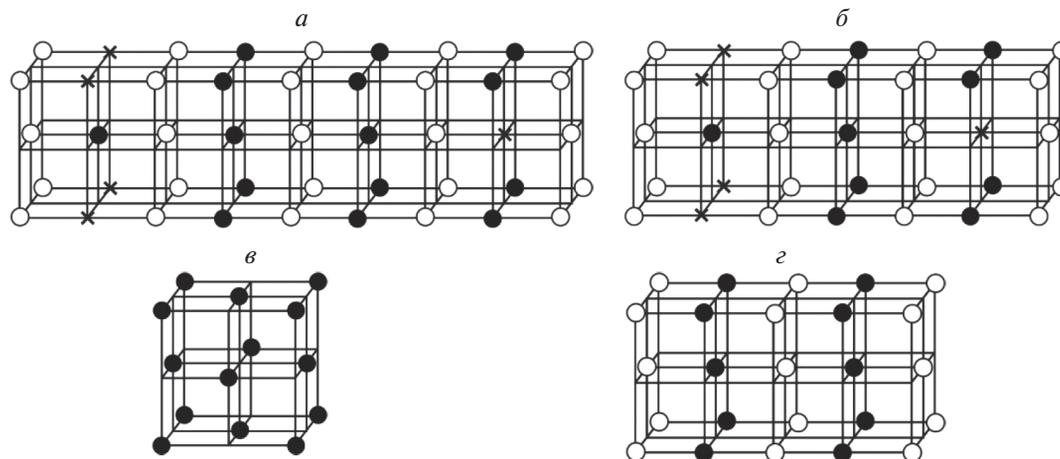


Рис. 6. Чередование плоскостей ионов $Fe^{2+(3+)}$ и O^{2-} в оксидах железа: α -Fe (а), FeO (б), Fe_3O_4 (в), Fe_2O_3 (з).

представить идеализированную геометрическую модель упаковки ионов в решетке оксидов железа в виде совокупности чередующихся в направлении [111] кислородных и металлических слоев (рис. 6). Более того, по данным рентгеноструктурных исследований в решетке FeO, γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 при комнатной температуре присутствуют вакансии [20]. Поэтому в плоскостях ионов железа будут присутствовать вакантные места. В результате в решетке FeO могут встречаться плоскости ионов железа двух типов: содержащие и не содержащие вакансии. Именно вакансии и предоставляют благоприятные условия для ее трансформации в решетку другого типа при незначительном смещении ионов железа к ближайшей кислородной плоскости. Наличие дополнительных катионных вакансий в решетке Fe_3O_4 или Fe_2O_3 обеспечивает различие в чередовании кислородных и металлических плоскостей, способствующих стабилизации их полиморфных модификаций. В соответствии с геометрической моделью различие между структурами Fe_3O_4 и Fe_2O_3 и их полиморфными модификациями заключается в неодинаковой заселенности плоскостей ионами железа, а также их чередования и направлениями их смещения, что обеспечивает специфику отклонения локальной симметрии кислородных полиэдров от кубической. Обнаруженное сходство структурных мотивов оксидов железа в рамках такой модели позволяет объяснить механизм трансформации наноструктуры оксидов в процессе зародышеобразования и роста наночастиц. Исходя из геометрической модели превращение γ - Fe_2O_3 в Fe_3O_4 или γ - Fe_2O_3 может происходить либо в результате внедрения дополнительного кислорода в структуру FeO, либо удаления из нее ионов железа. Уход малых по размеру ионов железа из решетки FeO не вызывает значительных изменений симметрии кристаллической структуры в превращении $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ или $FeO \rightarrow \gamma$ - Fe_2O_3 . В случае диффузии кислорода

происходит формирование дополнительных кислородных плоскостей, разделяющих слои ионов железа и обеспечивающих сдвиг ионов железа и кислорода из первоначальных положений. Такой процесс в присутствии вакансий, как правило, сопровождается изменением химической связи $Fe^{2+(3+)}$ и вызывает деформацию кристаллической решетки, свойственную, например, оксиду α - Fe_2O_3 , не регистрируемого методом мессбауэровской спектроскопии. Более того, высокая скорость трансформации FeO в Fe_3O_4 и γ - Fe_2O_3 связана с высокой диффузионной подвижностью ионов железа, с одной стороны, и с их бездиффузионным смещением, с другой стороны, под влиянием сильного электрического поля в межэлектродном пространстве. Повышение концентрации кислорода с увеличением силы тока в плазме электрического разряда, способного диффундировать вдоль плотноупакованных слоев железа и кислорода, облегчает процесс разрушения структуры FeO и обеспечивает появление структурных элементов, свойственных ближнему порядку в магнитоупорядоченной структуре оксида ϵ - Fe_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании низкотемпературной плазмы электрического разряда в объеме жидкости получены различные структуры оксидов железа. В жидкой фазе образуются кластерные агрегаты размером 100–120 нм, которые в процессе высушивания формируют более крупные сверхагрегаты размером 300–350 нм. По данным рентгенофазового анализа, образовавшиеся агрегаты представляли собой агломераты, соответствующие оксидам железа FeO– Fe_3O_4 после их синтеза при силе тока разряда 0.25 А и Fe_2O_3 различных модификаций при силе тока 0.8 А. По данным мессбауэровской спектроскопии в нанокластерах наблюдается ближний порядок в расположении атомов, соот-

ветствующий α -Fe, FeO, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃ в различном количественном соотношении, зависящем от силы тока разряда. Экспериментальные результаты, полученные при анализе параметров мессбауэровских спектров и магнитных свойств сверхагрегатов оксидов железа, объяснялись в рамках геометрической модели, построенной на основе данных о слоистой структуре оксидов железа. Исходя из наличия в кристаллической структуре оксидов общих структурных мотивов, характерных для FeO и представляющих чередование плоскостей, содержащих ионы кислорода или ионы железа, представлен механизм трансформации решетки FeO в одну из полиморфных модификаций Fe₃O₄ или Fe₂O₃. Каждая из таких модификаций может быть получена в результате различных сочетаний двух типов плоскостей, содержащих ионы железа: с вакансиями и без вакансий. Высокая скорость превращений, с одной стороны, связана с высокой диффузионной подвижностью ионов железа, а с другой стороны, с бездиффузионным смещением под влиянием сильного электрического поля в межэлектродном пространстве.

Исследования проведены при использовании оборудования центра коллективного пользования "Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований" при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giakisikli G., Anthemidis A.N. // *Analyt. Chim. Acta*. 2013. V. 789. P. 1.
2. Rusevova K., Kopinke F.D., Georgi A. // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 241–242. P. 433.
3. Magro M., Baratella D., Bonaiuto E. et al. // *Curr. Med. Chem.* 2018. V. 25. No. 4. P. 540.
4. Vallabani N.V.S., Singh S. // *Biotech.* 2018. V. 8. No. 6. P. 1.
5. Liu Y.L., Chen D., Shang P., Yin D.C. // *J. Controlled Release*. 2019. V. 302. P. 90.
6. Nisticò R., Cesano F., Garello F. // *Inorganics*. 2020. V. 8. No. 1. P. 6.
7. Суздальев И.П., Максимов Ю.В., Имишеник В.К. и др. // *Росс. нанотехнол.* 2006. Т. 1. № 1–2. С. 134.
8. Бенар Ж. Окисление металлов. Т. 2. М.: Металлургия, 1968. 427 с.
9. Летюк Л.М., Шипко М.Н., Тихонов В.С. // *Кристаллография*. 1986. Т. 31. № 4. С. 812.
10. Lin L., Starostin S.A., Hessel V., Wang Q. // *Chem. Engin. Sci.* 2017. V. 168. P. 360.
11. Shahbazi F., Noghani M., Ahmadi R. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 536. Art. No. 168090.
12. Степович М.А., Шипко М.Н., Костишин В.Г., Коровушкин В.В. // *Поверхн. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2017. № 2. С. 32; *Stepovich M.A., Shipko M.N., Korovushkin V.V., Kostishin V.G.* // *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2017. V. 11. No. 1. P. 194.
13. Степович М.А., Шипко М.Н., Коровушкин В.В., Костишин В.Г. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2017. Т. 81. № 8. С. 1152; *Stepovich M.A., Shipko M.N., Korovushkin V.V., Kostishin V.G.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2017. V. 81. No. 8. P. 1037.
14. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. 391 с.
15. Seifert H. // *Kristallogr.* 1940. V. 102. P. 181.
16. Zborie R., Mashlan M., Petridis D. // *Chem. Mater.* 2009. No. 3. P. 969.
17. Kluchova R., Zboril R., Tucek J. et al. // *Biomaterials*. 2009. V. 30. P. 2855.
18. Вирюс А.А., Шипко М.Н., Степович М.А. и др. // *Поверхн. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2019. № 3. С. 55; *Viryus A.A., Shipko M.N., Stepovich M.A. et al.* // *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2019. V. 13. No. 2. P. 215.
19. Степович М.А., Шипко М.Н., Костишин В.Г., Коровушкин В.В. // *Поверхн. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2017. № 2. С. 32; *Stepovich M.A., Shipko M.N., Korovushkin V.V., Kostishin V.G.* // *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2017. V. 11. No. 1. P. 194.
20. Вирюс А.А., Шипко М.Н., Степович М.А., Коровушкин В.В. // *Прикл. физ.* 2018. № 1. С. 63.

On the usage of low-temperature plasma in contact with a liquid to obtain nanostructured iron oxides

A. V. Khlyustova^a, M. N. Shipko^{b, *}, N. A. Sirotkin^a, A. V. Agafonov^a, M. A. Stepovich^c

^a Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

^b Lenin Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia

^c Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia

*e-mail: michael-1946@mail.ru

Various structures of iron oxides were obtained by the method of non-chemical synthesis in a low-temperature plasma of an electric discharge in contact with a liquid. The experimental results are interpreted within the framework of a geometric model based on data on the layered structure of iron oxides. A mechanism is proposed for the transformation of the FeO lattice into one of the polymorphic modifications Fe₃O₄ or Fe₂O₃.

УДК 543.428

ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СПЕКТРОСКОПИИ ПИКОВ УПРУГО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2022 г. В. П. Афанасьев¹, *, Л. Г. Лобанова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*E-mail: vaf@vaf.su

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Разработана малоугловая теория упругого отражения электронов от многокомпонентных образцов. Разработан метод описания сигналов спектроскопии пиков упруго отраженных электронов (СПУОЭ) с учетом эффекта многократного упругого рассеяния. Показано, что приближение прямолинейных траекторий с приемлемой точностью описывает сигнал СПУОЭ.

DOI: 10.31857/S0367676522050039

ВВЕДЕНИЕ

Создание аппаратуры, позволившей успешно определять пики электронов, квазиупруго отраженных (не попавших в неупругий канал рассеяния) от различных ядер многокомпонентного образца с энергетическим разрешением, удовлетворяющем критерию Релея, привело к разработке нового метода анализа поверхности твердого тела [1–4]. Открылась новая возможность электронной спектроскопии – определять атомы исследуемой мишени по величине атомной массы. Широкий спектр приложений новой разновидности электронной спектроскопии (ЭС), названной спектроскопией пиков упруго отраженных электронов (СПУОЭ), был ярко продемонстрирован в работах Мартена Воса [1–7], который назвал данную методику электронным Rutherford back scattering – ERBS.

На рис. 1 представлен характерный СПУОЭ спектр. Начальная энергия пучка электронов определяется критерием Релея. В данном случае расстояние между пиками превышает ширину каждого из пиков, что позволяет определить площади под пиками, которые определяют интенсивности потоков упруго отраженных электронов.

С помощью СПУОЭ стало возможным фиксировать в образцах изотопы водорода и гелия. С появлением СПУОЭ возникла потребность создания методики обработки экспериментально измеренных спектров для получения количественной информации о послойном составе исследуемой

мишени. Это привело к необходимости решения ряда задач, а именно:

1. Задача определения площади под пиком, сформированным упруго отраженными электронами, связана с вычитанием фона, созданного неупруго рассеянными электронами. Похожая проблема возникает и в рентгеновской фотоэлектрон-

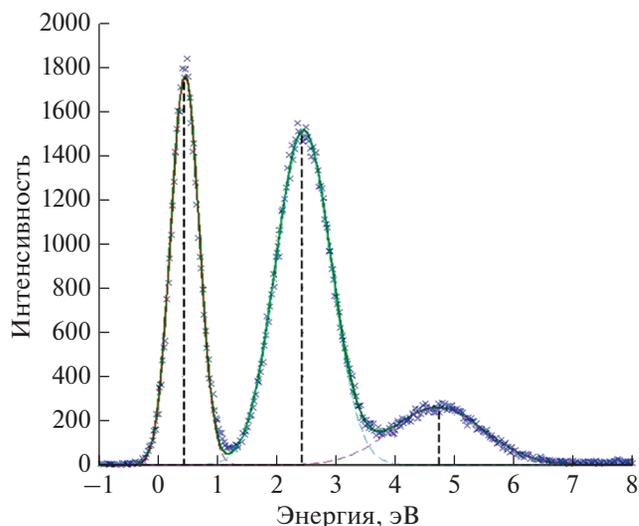


Рис. 1. Энергетический спектр электронов, упруго отраженных от многослойной мишени, угол рассеяния 120° , $E_0 = 40$ кэВ, слой золота и нитрида кремния на монокристалле кремния.

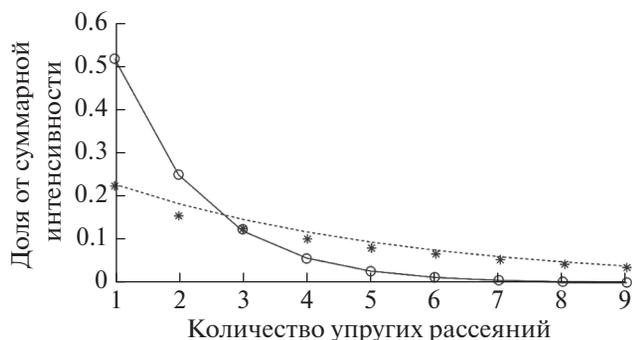


Рис. 2. Суммарная интенсивность электронов, упруго отраженных от всех компонент соединений Li_2CO_3 и HfO_2 , являющаяся результатом однократного, двукратного и т.д. процессов упругого рассеяния. Сплошная и пунктирная линии — расчет для Li_2CO_3 и HfO_2 соответственно на основе теории, представленной в настоящей работе, кружки и звездочки — МС расчет [20] для Li_2CO_3 и HfO_2 соответственно.

ной спектроскопии (РФЭС) [8]. В работах [9–13] представлены методы решения данной проблемы.

2. Другой задачей, требующей однозначного ответа, является учет влияния многократного упругого рассеяния на уширение и смещение пика упруго отраженных электронов в однокомпонентных образцах. В случае однократного упругого рассеяния электрона на ядре на угол γ происходит потеря энергии, следующая из законов сохранения энергии и импульса:

$$\Delta E = \frac{2m}{M} E_0 (1 - \cos\gamma) = \frac{4m}{M} E_0 \sin^2 \frac{\gamma}{2}, \quad (1)$$

где m и M — массы электрона и ядра соответственно, E_0 — энергия налетающего электрона. Из (1) следует, например, что при двукратном рассеянии на углы $\gamma/2$ электрон попадает в энергоанализатор с меньшей потерей энергии, чем при однократном рассеянии на угол γ . Таким образом, многократное упругое рассеяние приводит как к уширению, так и смещению пика упруго отраженных электронов в область меньших потерь энергии. Подробный анализ влияния данного эффекта на СПУОЭ сигнал в однокомпонентных материалах представлен в работе [14].

3. Последовательный учет влияния многократного упругого рассеяния на интенсивность сигнала СПУОЭ в многокомпонентных образцах. Решению этой задачи посвящена настоящая работа.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В настоящее время разработан ряд методик, которые можно использовать для обработки сигналов СПУОЭ [15–19]. Наибольшую точность в расчете интенсивностей пиков можно получить, используя ОКГ методику (метод Освальда–Кас-

пера–Гауклера) [15]. Необходимость учета многократного рассеяния иллюстрирует рис. 2, на котором представлено сравнение результатов расчета интенсивностей пиков упруго отраженных электронов, полученных на основе ОКГ методики и рассчитанных по методу Монте-Карло [20].

Расчеты, представленные в виде пунктирной и сплошной линий на рис. 2, получены на основе ОКГ теории [17, 18]. Если следовать последовательному выводу ОКГ описания интенсивностей пиков упруго отраженных электронов, представленному в работах [17, 18], то формулы, полученные в работах [15–19], применимы для вычисления суммарного сигнала от всех компонент образца, но не от отдельных атомов соединения. Это утверждение подтверждается хорошим совпадением ОКГ расчетов с результатами МК моделирования. Попытки использовать ОКГ философию, представленную в работе [15], для вычисления интенсивностей пиков электронов, упруго отраженных от отдельных компонент мишени, приводят к неадекватным результатам, что показано нами в работе [21].

Из результатов, представленных на рис. 2, следует, что вклад многократного рассеяния является определяющим в формировании пика упруго отраженных электронов. Существенный вклад многократное рассеяние вносит в случае HfO_2 , поскольку у двуокиси гафния высокое значение альбеда для однократного рассеяния — $\lambda = 0.799$:

$$\lambda = \frac{\sum_k n_k \sigma_{elk}}{\sum_k n_k \sigma_{elk} + \sigma_{in} \sum_k n_k}. \quad (2)$$

Здесь: σ_{elk} — интегральное сечение упругого рассеяния на k -ой компоненте соединения, σ_{in} — интегральное сечение неупругого рассеяния в соединении, n_k — концентрация k -ого компонента соединения. Чем ближе величина λ к единице, тем меньше вероятность того, что электрон, потеряв энергию, не попадет в пик упруго отраженных электронов.

Особый интерес представляют ситуации, когда в многокомпонентной мишени сечение упругого рассеяния на одной из компонент значительно превышает сечение упругого рассеяния на интересующей нас компоненте.

Примером здесь могут служить углеводородные образцы, в которых, если опираться на сечение Резерфорда, дифференциальное сечение упругого рассеяния электронов на углероде в 36 раз превышает дифференциальное сечение упругого рассеяния электронов на водороде. Рассмотрим схемы формирования пика упруго отраженных электронов от водорода. Из рис. 3 следует, что электрон до и после отражения на большой угол, равный $\theta + \theta_0$, будет совершать многократные малоугловые упру-

гие рассеяния на углы δ преимущественно на угле-
роде. Указанные многократные упругие рассеяния
могут привести к смещению пика упруго отра-
женных электронов от водорода. Рассмотрим ве-
личину потери энергии электронов $-\Delta E$ при
многократных рассеяниях на угол δ на угле-
роде на отрезке ds , учитывая, что однократная потеря
энергии определяется формулой (1):

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta E}{ds} &= \frac{2m}{M_C} E_0 n_C \int_0^\pi \omega_{eIC}(\delta) (1 - \cos\delta) \sin\delta d\delta = \\ &= \frac{4m}{M_C} E_0 n_C \sigma_{trC} = \frac{4m}{M_C} E_0 \frac{1}{l_{trC}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь: n_C – концентрация углерода в соедине-
нии, ω_{eIC} – дифференциальное сечение упругого
рассеяния электрона на угле-роде, σ_{trC} – инте-
гральное транспортное сечение рассеяния элек-
трона на угле-роде.

Поскольку упругий пик формируют электро-
ны, средний пробег которых не превышает сред-
ней длины свободного пробега между двумя не-
упругими соударениями – l_{in} или IMFP (Inelastic
Mean Free Path), то потеря энергии электронов,
многократно упруго рассеявшихся на угле-роде,
составит величину:

$$\Delta E_{eIC} = \frac{4m}{M_C} E_0 \frac{l_{in}}{l_{trC}}. \quad (4)$$

Здесь: m – масса электрона, M_C – масса ядра ато-
ма углерода, l_{tr} – длина транспортного пробега
электрона.

Оценки показывают, что для стандартных усло-
вий проведения СПУОЭ экспериментов ΔE_{eIC} со-
ставит сотые доли эВ.

Процессы упругого рассеяния на угле-роде на
углы δ_1 и δ_2 , за счет которых электрон после упру-
гого рассеяния на ядре водорода попадает в энер-
гоанализатор, приведут к большей или меньшей
потере энергии при отражении от ядра водорода:

$$d\Delta E = \frac{2m}{M} E_0 (1 - \cos(\gamma \pm \delta)). \quad (5)$$

После интегрирования по δ находим разброс
энергий, приводящий к энергетическому ушире-
нию пика упруго отраженных электронов:

$$\Delta E_0 = \frac{2m}{M_0} E_0 \int_{-1}^1 \sin\delta d\delta \cos(\gamma \pm \delta) x_{eIH}(\delta) \ll 0.1 \text{ эВ}. \quad (6)$$

Здесь: x_{eIH} – нормированное на единицу диффе-
ренциальное сечение упругого рассеяния элек-
трона на водороде. Представленные оценки по-
казывают, что при наличии тяжелой компоненты
в многокомпонентной мишени мы не сможем
экспериментально зарегистрировать эффект сме-
щения (5) или уширения (6) СПУОЭ пика. В
определенной степени на это влияет факт пре-

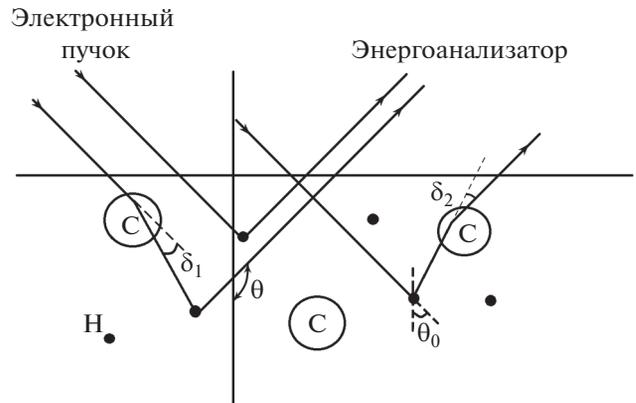


Рис. 3. Схема процессов однократного и двукратного
процессов упругого рассеяния, приводящих к форми-
рованию пика электронов, упруго отраженных от
соединения CH_2 . Схематически представлены сече-
ния упругого рассеяния на угле-роде (кружок) и водо-
роде (черная точка).

имущественного рассеяния на тяжелой компо-
ненте: в (5) и (6) в знаменате стоит M_0 – масса тя-
желой компоненты.

В СПУОЭ экспериментах отношение концен-
траций компонент соединения определяется по
отношению площадей под пиками электронов,
упруго отраженных от различных компонент ми-
шени. Площади под пиками при адекватно выпол-
ненном вычитании неупругого фона (неупругие
потери энергии электроном) мы отождествляем с
плотностью потока электронов, упруго отражен-
ных от конкретной компоненты соединения, или
интенсивностями пиков. Поэтому основной целью
настоящей работы является определение влияния
многократного упругого рассеяния на отношение
интенсивностей пиков упруго отраженных элек-
тронов в многокомпонентных образцах.

ОКГ решение строится на основе Нейманов-
ского ряда [16–18], из чего следует невозмож-
ность определения интенсивностей пиков элек-
тронов, упруго отраженных от каждой компонен-
ты соединения в отдельности. Для вычисления
интенсивностей конкретных пиков воспользуем-
ся методами, описанными в работах [19, 22, 23].
Решение, полученное в приближении прямоли-
нейных траекторий (straight line approximation –
SLA), для суммарной по всем компонентам со-
единения интенсивности пиков упруго отражен-
ных электронов:

$$\begin{aligned} R_{SLA}(\mu_0, \mu) &= \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \sum_j \beta_j \cdot x_j(\mu_0, \mu) = \\ &= \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} x(\mu_0, \mu), \end{aligned} \quad (7)$$

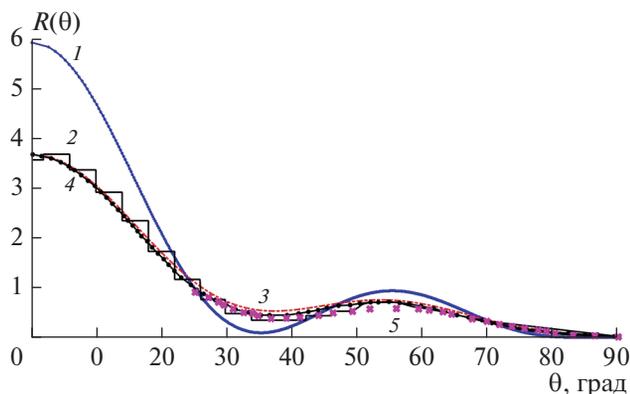


Рис. 4. Угловое распределение электронов, упруго отраженных от золота. Зондирование по нормали, энергия зондирующих электронов 5 кэВ. 1 – SLA приближение – формула (7), 2 – МК моделирование [24], 3 – модифицированное малоугловое приближение (9), 4 – расчет на основе метода дискретных ординат (MDOM) [23], 5 (крестики) – эксперимент [25].

для интенсивности j -го пика упруго отраженных электронов:

$$R_{SLA_j}(\mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \frac{\beta_j \cdot \lambda \cdot x_j(\mu_0, \mu)}{1 - \lambda}. \quad (8)$$

Решение, полученное в малоугловом приближении на основе метода инвариантного погружения [19, 22], выглядит следующим образом:

$$R_j(\mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \beta_j \cdot \lambda \cdot \alpha \cdot \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l \times \\ \times \left(\mu_0 \mu + \sqrt{1 - \mu_0^2} \sqrt{1 - \mu^2} \right) \times \\ \times \frac{x_j^l [\lambda + \alpha(1 - \lambda)] - x_j^l \lambda}{\left[(1 - x_j^l) \lambda + \alpha(1 - \lambda) \right] [\lambda + \alpha(1 - \lambda)]}. \quad (9)$$

В отличие от результатов, представленных в работе [23], в (9) присутствует корректирующий коэффициент α , который корректно выправляет распределение упруго отраженных электронов по длинам пробега в мишени в области малых пробегов – пробегов, величина которых составляет порядка нескольких длин неупругого пробега электрона, т.е. пробегов, характерных для упруго отраженных электронов. При выводе (9) был сделан ряд допущений: малоугловое приближение и выполнение процедуры аналитического продолжения на область значений полярных углов, в которой ортогональны полиномы Лежандра. Коэффициент α позволяет устранить неточности, которые возникают при применении этих приближений. Коэффициент α не зависит от элементного состава мишени и энергии зондирующего потока электронов и равен примерно двум, но допускается плавная коррекция $\alpha \sim 2$. Для однокомпонентных ми-

шеней расчеты на основе (9) совпадают с результатами, полученными с помощью кода DOM [23], результатами МК вычислений [24] и экспериментальными данными [25], что демонстрирует рис. 4.

На рис. 5 представлено отношение интенсивностей пиков R_H/R_C и R_O/R_{HF} , т.е. величина, непосредственно измеряемая в экспериментах. Эти вычисления выполнены на основе SLA приближения (8) и модифицированного малоуглового приближения (9). Из графиков на рис. 5 следует, что погрешность, допускаемая в SLA – приближении, не превышает 15%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано определяющее влияние многократного упругого рассеяния на интенсивность пика упруго отраженных электронов. Показана несостоятельность ОКГ модели для расчета интенсивностей пиков упруго отраженных электронов от отдельных компонент мишени сложного состава. Отмечается масштаб ошибок, возникающих при использовании ОКГ модели для многокомпонентных мишеней в трактовке, представленной в работе [15].

Сравнение результатов расчетов методами дискретных ординат [23] и МК моделирования [24] с результатами проведенного анализа продемонстрировало высокую точность расчетов интенсивностей пиков электронов, упруго отраженных от отдельных компонент мишени на основе модифицированной малоугловой теории (9).

Установлен факт удовлетворительного описания угловых распределений упруго отраженных электронов в приближении прямолинейных траекторий – SLA (см. (7) и (8)). SLA приближение качественного определяет относительные интенсивности пиков упруго отраженных электронов с погрешностью, не превышающей 15%. Отмеченные обстоятельства указывают на существование простой методики обработки спектров СПУОЭ на основе элементарных формул (7) и (8). При определении относительных концентраций расчетная схема упрощается, поскольку не требуются данные о неупругих потерях энергии в соединениях. Проводя аналогию с рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, успех которой в большой степени обусловлен возможностью обработки сигналов в рамках простой SLA модели, можно ожидать повышения интереса к СПУОЭ – методике, обладающей широким набором приложений [1–7, 14, 26, 27], например, возможностью на базе стандартного оборудования для электронной спектроскопии измерять послойные профили изотопов водорода.

Исследование выполнено в Национальном исследовательском университете “МЭИ” при финансовой поддержке Министерства науки и выс-

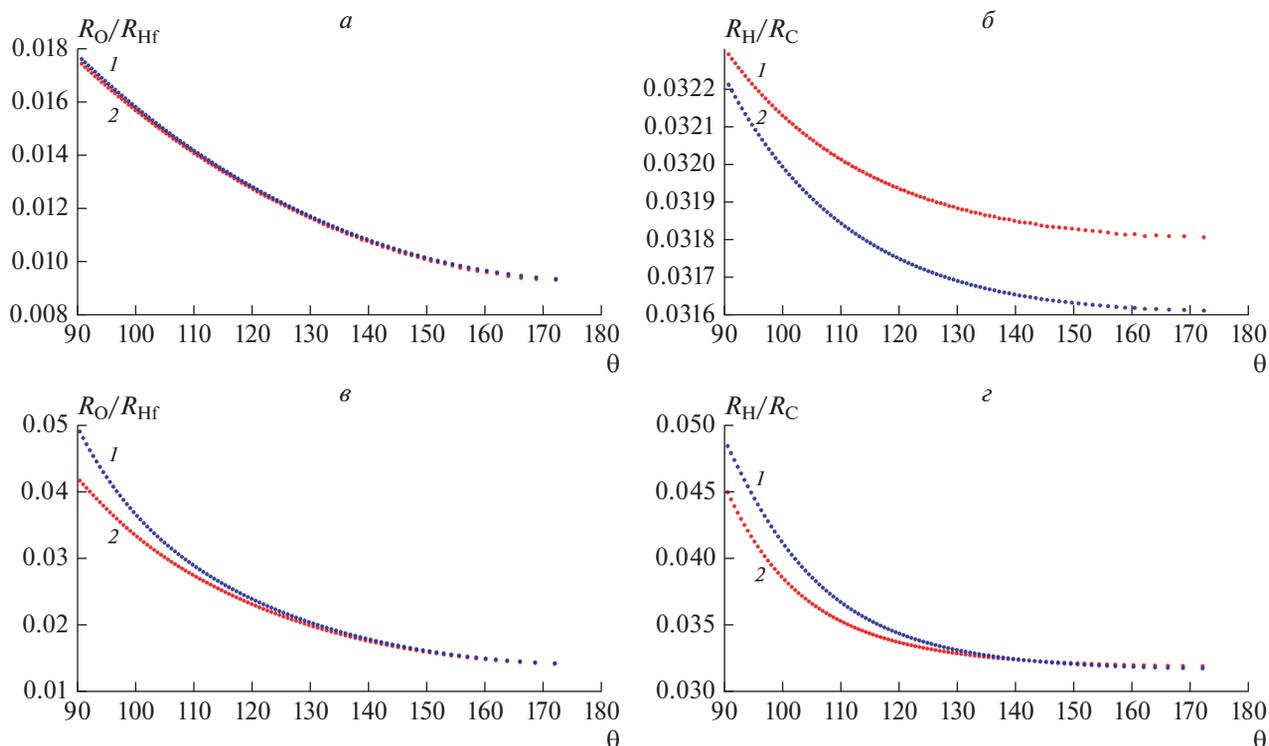


Рис. 5. Отношение интенсивностей пиков R_H/R_C и R_O/R_{Hf} , вычисленные на основе: 1 – SLA приближение (8); 2 – модифицированное малоугловое приближение (9): нормальное падение (а, б); зондирование под скользящим углом 20° (в, з).

шего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2020-0023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vos M. // Ultramicroscopy. 2002. V. 92. No. 3. P. 143.
- Vos M., Marmitt G.G., Grande P.L. // Surf. Interface Analysis. 2016. V. 48. No. 7. P. 415.
- Vos M., Went M.R. // Surf. Sci. 2006. V. 600. No. 10. P. 2070.
- Vos M., Went M.R. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2007. V. 155. No. 1–3. P. 35.
- Vos M., Went M.R. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. No. 20. Art. No. 205407.
- Vos M., Went M.R. // Surf. Sci. 2007. V. 601. No. 6. P. 1536.
- Vos M., Went M.R. // Surf. Interface Analysis. 2007. V. 39. No. 11. P. 871.
- Hofmann S. Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science. V. 49. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012. 505 p.
- Афанасьев В.П., Бодиско Ю.Н., Грязев А.С. и др. // Вестник МЭИ. 2020. № 5. С. 89.
- Afnas'ev V.P., Bodisko Yu.N., Gryazev A.S. et al. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. No. 6. P. 1324.
- Kostanovskiy I.A., Afnas'ev V.P., Naujoks D., Mayer M. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2015. V. 202. P. 22.
- Афанасьев В.П., Грязев А.С., Капля П.С. и др. // Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2019. № 9. С. 44; Afnas'ev V.P., Gryazev A.S., Kaplya P.S. et al. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. No. 9. P. 44.
- Afnas'ev V.P., Gryazev A.S., Kaplya P.S. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1370. No. 1. Art. No. 012063.
- Afnas'ev V.P., Afnas'ev M.V., Lubenchenko A.V. et al. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2010. V. 177. No. 1. P. 35.
- Oswald R., Kasper E., Gaukler K. H. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 1993. V. 61. No. 3–4. P. 251.
- Salvat-Pujol F., Werner W.S.M. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. No. 19. Art. No. 195416.
- Афанасьев В.П., Капля П.С., Лисицына Е.Д. // Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2016. № 3. С. 66.
- Afnas'ev V.P., Efremenko D.S., Kaplya P.S. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2016. V. 210. P. 16.
- Afnas'ev V.P., Naujoks D. // Phys. Stat. Sol. 1991. V. 164. No. 1. P. 133.
- Vos M., Marmitt G.G., Grande P.L. // Surf. Interface Analysis. 2016. V. 48. No. 7. P. 415.

21. Afanas'ev V.P., Kaplya P.S., Lobanova L.G. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1683. No. 3. Art. No. 032004.
22. Afanas'ev V.P., Naujoks D. // Z. Phys. B. Cond. Mat. 1991. V. 84. No. 3. P. 397.
23. Afanas'ev V.P., Budak V.P., Efremenko D.S., Lubenchenko A.V. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2010. V. 4. No. 3. P. 488.
24. Zemek J., Jiricek P., Werner W.S.M. et al. // Surf. Interface Analysis. 2006. V. 38. No. 4. P. 615.
25. Бронштейн И.М., Пронин В.П. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 2086.
26. Yubero F., Rico V.J., Espinos J.P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. No. 8. Art. No. 084101.
27. Yubero F., Tokesi K. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. No. 8. Art. No. 084101.

The effect of multiple scattering on the accuracy of determining the concentration of hydrogen isotopes using elastic peak electron spectroscopy

V. P. Afanas'ev^{a, *}, L. G. Lobanova^a

^a National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250 Russia

*e-mail: vaf@vaf.su

A small-angle theory of elastic reflection of electrons from multicomponent materials is constructed. A method for interpreting the signals of the elastic peak electron spectroscopy (EPES) is developed, considering the multiple scattering effect. It is shown that straight line approximation describes the EPES signal with acceptable accuracy.

УДК 533.924:539.231:539.216.2

НАКОПЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ И ГЕЛИЯ В СООСАЖДЕННЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СЛОЯХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЕ С ПРИМЕСЬЮ ГЕЛИЯ

© 2022 г. С. А. Крат¹, Е. А. Фефелова¹ *, А. С. Пришвицын¹,
А. К. Хомяков¹, Ю. М. Гаспарян¹, А. А. Писарев¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: eafefelova98@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Для температур поверхности от комнатной до 800 К и двух соотношений He/D₂ в газовой смеси, равных 5 и 20% было исследовано влияние присутствия He при сосаждении D–W пленок на содержание D в них. Обнаружено, что присутствие He может как увеличивать, так и уменьшать содержание D в пленке и предложены объяснения обнаруженных эффектов. Установлено, что отношение He/D в пленке выше, чем в газе, из-за более высокого коэффициента диффузии и энергии связи He с W. Обнаружено сходство температурных зависимостей содержания D и He, и предположено, что низкотемпературный выход D₂ и He во время термодесорбционной спектроскопии может быть связан с релаксацией напряжений в структуре пленки, вызванной отжигом.

DOI: 10.31857/S0367676522050143

ВВЕДЕНИЕ

Накопление трития в термоядерных установках — важная проблема с точки зрения радиационной безопасности. Максимальное содержание трития в главной вакуумной камере ИТЭР в любой момент времени составляет 700 г [1]. Совместное осаждение, то есть одновременное осаждение материалов стенки, эродированных плазмой, и водорода из плазмы, как было показано, является одним из основных каналов накопления водорода в термоядерных устройствах [2–5]. В ИТЭР в диверторе в качестве материала обращенных к плазме элементов будет использоваться вольфрам [6], поэтому совместное осаждение изотопов водорода с вольфрамом — важный вопрос и активно исследуется [7–9].

В будущих термоядерных устройствах He появится в плазме как продукт реакции синтеза D–T. Это делает важным изучение того, как присутствие гелия влияет на накопление изотопов водорода в термоядерных установках.

В данной работе было исследовано накопление дейтерия и гелия в сосажденных слоях при различных температурах образца и содержании He в смеси D₂–He.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Соосажденные вольфрамовые слои были получены путем магнетронного распыления мишени из чистого вольфрама (чистота 99.998%) Ar–D₂–He плазмой на установке МР-2 [9]. Ar (чистота 99.998%) добавляли для увеличения скорости распыления. Было показано, что присутствие Ar не влияет на содержание D в сосажденных слоях Ar–D–W [10], и можно предположить, что Ar вряд ли влияет в случае сосаждения Ar–D–He–W. Таким образом, влияние Ar будет опущено в тексте ниже. Фоновое давление составляло $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Па. Рабочие парциальные давления, измеренные емкостным манометром абсолютного давления, составили $P_{Ar} = P_{D_2} = 2.8$ Па. Две серии экспериментов с $P_{He} = 0.05P_{D_2}$ или $P_{He} = 0.2P_{D_2}$ были выполнены с добавлением He к газовой смеси. Общее давление осаждения в этих сериях экспериментов составляло ~ 5.8 и 6.2 Па соответственно. Важно помнить, что эти отношения He к D₂ представляют собой отношения парциального давления газов, а соотношение ионов He⁺/D⁺ в плазме значительно ниже из-за более высокой энергии ионизации He.

Напыление проводилось на поликристаллическую молибденовую подложку размером $10 \times 10 \times 0.2$ мм на расстоянии ~ 10 см над W мишенью.

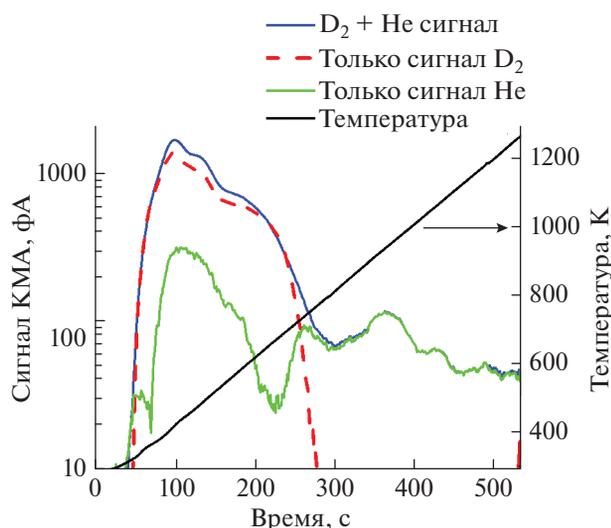


Рис. 1. ТДС-спектры 4 а. е. м. Синяя линия – D_2 по КМС2 и пересчете в единицы ионного тока КМС1; красная пунктирная линия – суммарный сигнал D_2 и He, обнаруженный КМС1; зеленая линия – только He, полученный вычитанием сигнала D_2 из суммарного сигнала. Черная линия – температура образца.

Подложку очищали ацетоном и спиртом в ультразвуковой ванне в течение десяти минут перед помещением в вакуум. После помещения подложки в вакуум ее отжигали при 1350 К в течение 7 ч в высоком вакууме ($P < 5 \cdot 10^{-7}$ Па). Все осаждения были выполнены на две подложки – все осаждения с $He/D_2 = 5\%$ на одну подложку и все осаждения с $He/D_2 = 20\%$ на другую подложку. Подложки отжигались в течение пяти минут в высоком вакууме перед каждым напылением. Предыдущие эксперименты, как в случае совместного осаждения D–W, так и He–W, не продемонстрировали влияния предыдущих осаждений на последующие [9, 10].

Толщина соосажденного слоя составляла около 100 нм при каждом осаждении, скорость осаждения контролировалась кварцевыми микровесами. Скорость осаждения составляла ~ 0.2 нм/с. Температура подложки во время осаждения контролировалась термопарой К-типа (хромель-алюмель), которая была приварена к обратной стороне подложки. Подложку во время осаждения можно было подогревать до 800 К с помощью расположенного за ней радиационного нагревателя. После напыления соосажденный слой охлаждали в газовой смеси He– D_2 до 305 К и подачу газа прекращали.

Содержание дейтерия и гелия в соосажденных слоях анализировалось с помощью термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Максимальная температура, достигнутая во время ТДС, составляла 1300 К. Скорость линейного нагрева состав-

ляла 2 К/с. После каждого анализа ТДС экспериментальному образцу давали остыть до комнатной температуры, а затем выполняли второй нагрев, используя ту же зависимость мощности нагревателя от времени, чтобы получить фоновый сигнал.

Во время ТДС потоки газа были пропорциональны сигналам парциального давления, которые измерялись двумя квадрупольными масс-спектрометрами (КМС) EXTORR XT100M [11]. Один КМС (КМС1) имел электронную энергию 70 эВ, а другой (КМС2) имел энергию электронов 19 эВ. Из-за различной энергетической зависимости сечений ионизации D_2 и He КМС2 регистрировал сигнал 4 а. е. м., который производился молекулами D_2 , в то время как КМС1 регистрировал как сигнал D_2 , так и сигнал He. Таким образом, сигнал He можно было определить как разность двух сигналов КМС с учетом разницы в их чувствительности. Чувствительность, то есть отношения потоков газа к ионным токам КМС для водорода, дейтерия и гелия калибровались регулярно один раз в неделю с использованием процедуры, описанной в [12].

Вклады сигналов D_2 и He в суммарный сигнал 4 а. е. м., регистрируемый на КМС1 рассчитывались следующим образом. Сначала поток D_2 в единицах частиц/с был рассчитан из измерений КМС2, затем этот поток был преобразован в связанный с D_2 ионный ток КМС1 с использованием дейтериевой калибровки КМС1, затем этот связанный с D_2 ток вычитался из ионного тока 4 а. е. м., измеренного на КМС1. Полученная разность давала вклад сигнала, связанного с He, в сигнал 4 а. е. м., измеренный на КМС1. Этот сигнал, связанный с He, преобразовывался в поток He в атомах/с с использованием данных калибровки гелия для КМС1.

Пример спектров D_2 , $D_2 + {}^4He$ и He показан на рис. 1. КМС1 был настроен на работу в режиме цилиндра Фарадея, поскольку дрейф чувствительности на больших масштабах времени в этом режиме гораздо менее выражен, чем в режиме электронного умножителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Накопление дейтерия

Кривые зависимости содержания дейтерия от температуры осаждения для D–W [9] и D–He–W показаны на рисунке 2.

Видно, что присутствие He при температурах ниже 400 К не влияет на содержание дейтерия. При более высоких температурах осаждения влияние He зависит от его концентрации. В случае $He/D_2 = 5\%$ при температурах выше 650 К наблюдается увеличение содержания дейтерия по сравнению с D–W соосаждением. При $He/D_2 = 20\%$,

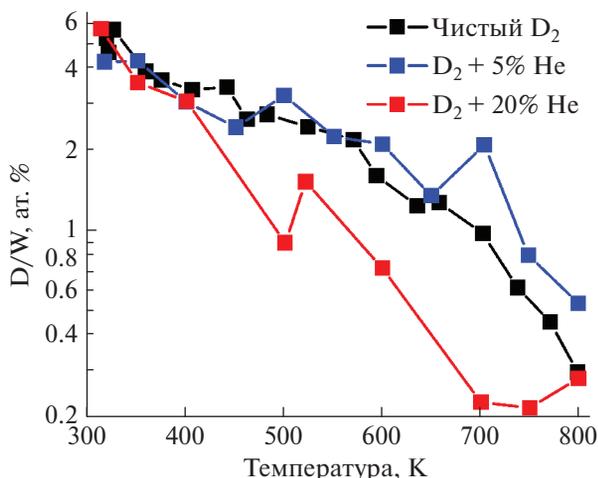


Рис. 2. Зависимость содержания дейтерия в соосажденных слоях D–He–W от температуры осаждения. Черные точки и линии – соосаждение D–W [9] ($He/D_2 = 0\%$); синие точки и линии – $He/D_2 = 5\%$; красные точки и линии – $He/D_2 = 20\%$. Линии проведены только для простоты чтения графика.

напротив, количество дейтерия при температурах выше 400 К значительно ниже. ТДС-спектры дейтерия, полученные в описанных экспериментах представлены на рис. 3.

В целом при изменении температуры и содержания He структура спектров ТДС остается качественно неизменной. Десорбция начинается при температурах всего 400 К, большая часть дейтерия десорбируется при температурах ниже 900–950 К, и во всех случаях наблюдается несколько пиков от 400 до 800 К.

Однако есть некоторые отличия. В случае D–W соосаждения высокотемпературный пик при 1000 К наблюдается при $T < 700$ К. При низком содержании He ($He/D_2 = 5\%$) положения высоко-

температурных пиков смещаются в сторону более низких температур. Достаточно высокая десорбция при температурах выше 1000 К наблюдается во всех трех сериях и, возможно, связана с увеличением фонового сигнала. При $He/D_2 = 20\%$ десорбция D_2 при температурах от 800 до 1100 К сильно подавляется.

Наличие небольшого количества He ($He/D = 5\%$) приводит к увеличению количества частиц, десорбирующихся в диапазоне 700–1100 К в случае высоких температур осаждения (600 К и выше); Этот дейтерий с высокой энергией связи ответственный за увеличение удержания D по сравнению с D–W соосаждением (рис. 2). Напротив, при более высоком содержании He ($He/D = 20\%$) наблюдается уменьшение, как правило, всех пиков и это соответствует уменьшению содержания D на рис. 2.

Накопление гелия

Температурные зависимости содержания гелия для совместного осаждения He–W [10] и He– D_2 –W показаны на рис. 4. Давление гелия во время экспериментов по совместному осаждению He–W составляло 2.8 Па, что соответствует давлению D_2 во время экспериментов по совместному осаждению D_2 –He–W.

Накопление He в соосажденных слоях He–W подробно обсуждается в [10]. Оно сопоставимо с содержанием D/W, а главной отличительной особенностью является увеличение содержания He при высоких температурах.

В случае $He/D_2 = 20\%$ содержание He в соосажденном слое сравнимо с содержанием в слое He–W для большинства температур и в целом следует тем же тенденциям, хотя в экспериментах со смесью с D_2 , содержание He, как правило,

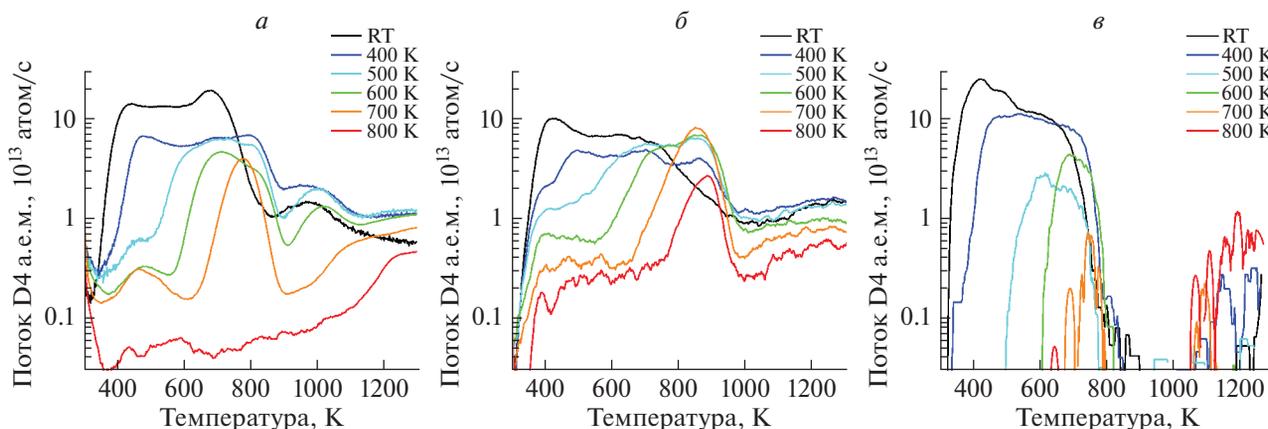


Рис. 3. ТДС Спектры дейтерия, десорбирующегося из соосажденных слоев вольфрама для температур осаждения от комнатной до 800 К: $He/D_2 = 0\%$ (а), $He/D_2 = 5\%$ (б), $He/D_2 = 20\%$ (в).

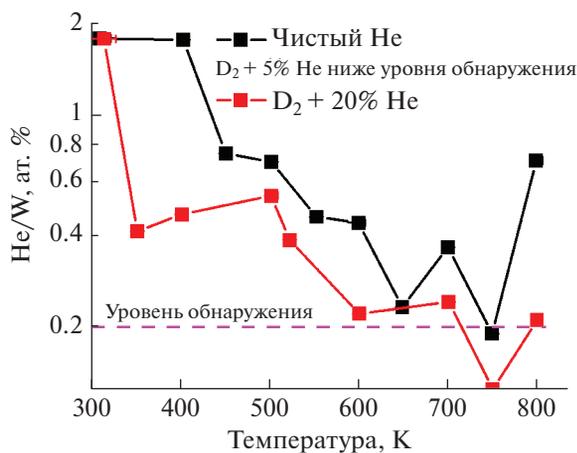


Рис. 4. Зависимость содержания гелия в совместно осажденных слоях от температуры осаждения. Черные точки – соосаждение He/W [10], красные точки – для экспериментов с He/D₂ = 20%, фиолетовая пунктирная линия – уровень шума. Линии проведены только для простоты чтения графика.

меньше, за исключением совместного осаждения при RT. Наибольшая разница наблюдается в диапазоне 350–400 К, для которого содержание He значительно ниже в случае He/D₂ = 20%. В случае He/D₂ = 5% содержание гелия было ниже предела детектирования, хотя его концентрация в газе была всего в 4 раза меньше, чем в случае He/D₂ = 20%. ТДС спектры гелия для случая совместного осаждения He–W и совместного осаждения He–D₂–W с He/D₂ = 20% показаны на рис. 5.

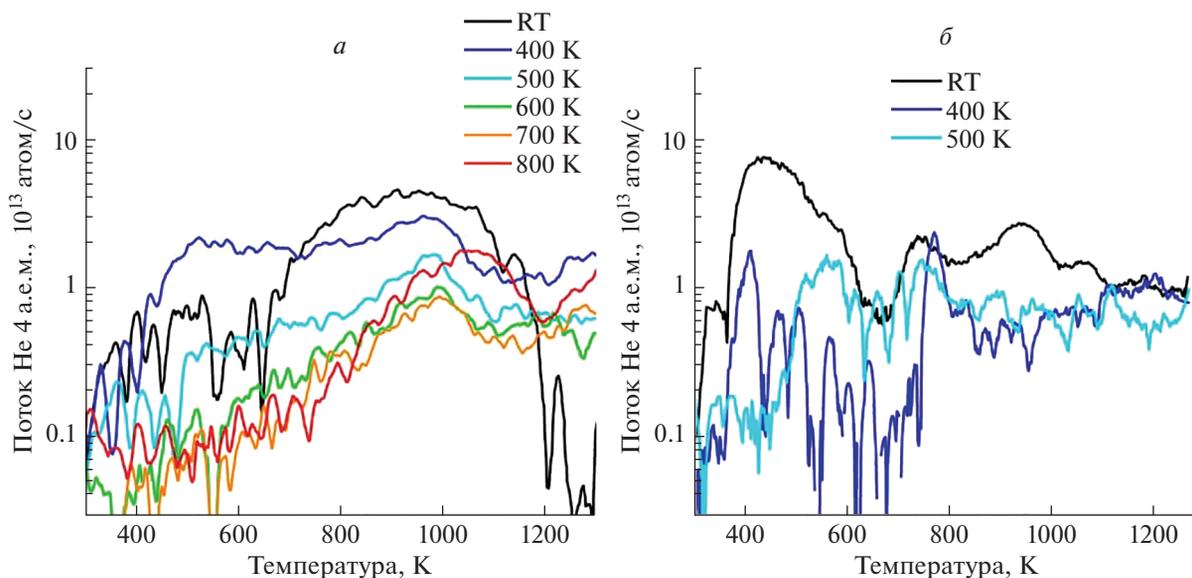


Рис. 5. ТДС-спектры гелия для температур осаждения от комнатной температуры до 800 К: совместное осаждение He–W (а); совместное осаждение He–D₂–W (He/D₂ = 20%), данные для температур осаждения выше 500 К не показаны из-за низкого уровня отношения сигнал/шум (б).

Видно, что He выходит в широком диапазоне температур от ~400 К до, по крайней мере, 1200 К. Эксперименты по ионной имплантации показывают, что He может десорбироваться при температурах до 2000 К, что, вероятно, означает, что в представленных в данной работе экспериментах десорбировался не весь He. Спектры, полученные для He/D₂ = 20% соосаждения при температурах выше 500 К, очень низкие и зашумленные, что выражается в низком содержании He на рис. 4.

Интересно отметить, что спектры осаждения при комнатной температуре отличаются для совместного осаждения He–W и совместного осаждения He–D₂–W. При совместном осаждении He–W преобладает высокотемпературная десорбция. Для смешанного соосаждения He–D₂–W низкотемпературный выход He более выражен, как и ТДС-спектры He в экспериментах по ионной имплантации, где He, имплантированный в W, подвергался воздействию атмосферного воздуха перед анализом ТДС [13].

ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что даже небольшое количество He в дейтериевой плазме может повлиять на содержание дейтерия в соосажденном слое. Эффект He может быть нелинейным. Небольшое количество He может увеличить удержание D при более высоких температурах, в то время как высокое содержание He приводит к общему снижению удержания D.

Можно предположить, что связанный с He эффект захвата D можно объяснить влиянием He на

структуру соосажденного слоя, связанный с созданием небольшого количества дополнительных узлов для захвата D, таких как кластеры вакансий или микропузырьки. Согласно рис. 2 этот эффект довольно мал и дает заметный вклад только при низком содержании He и температурах выше 600 К. Этот эффект, как показано на рис. 2, также может усиливаться с повышением температуры осаждения, что может привести к образованию более крупных кластеров и пузырей.

С другой стороны, сильное уменьшение захвата D, которое наблюдалось при $He/D_2 = 20\%$, можно объяснить конкуренцией дейтерия и гелия за ловушки, образующиеся во время осаждения W. Этот эффект должен быть хорошо выражен при высоких концентрациях He. Уменьшение удержания D в случае высоких концентраций He наблюдалось также в экспериментах с имплантацией ионов He в W [14].

Если взять концентрации D и He при комнатной температуре из рисунков 2 и 4, можно обнаружить, что отношение He/D в пленке при комнатной температуре составляет около 30% в экспериментах с $D_2 + 20\%$ He. Отношение выглядит довольно большим, если учесть меньшую эффективность ионизации He по отношению к дейтерию и небольшое содержание He в газе. Такую повышенную концентрацию гелия можно объяснить более быстрой диффузией межузельного гелия к ловушкам и более высокими энергиями связи гелия с ловушками [15–17] по сравнению с соответствующими величинами для дейтерия.

Поразительная разница наблюдается между экспериментами по соосаждению с чистым He и смешанным $He/D_2 = 20\%$ в узком диапазоне 350–450 К, в то время как в целом две зависимости на рис. 4 качественно похожи. Тем не менее, содержание He в присутствии D обычно меньше на рис. 4, и это должно быть связано с конкуренцией He и D за ловушки. В случае низкого соотношения $He/D_2 = 5\%$ в этой конкуренции доминирует D, не оставляя места для He, так что сигнал He становится на уровне шума в ТДС.

Неожиданный эффект заключается в том, что содержание как D, так и He в пленках снижается примерно до нулевого уровня примерно при одинаковой температуре осаждения, хотя энергии связи D и He, как ожидается, будут очень разными, а ТДС-спектры D и He различны. Можно предположить, что выход из пленки при низких температурах связан не с термической активацией захвата D и He, а с релаксацией напряженной структуры пленки за счет ее отжига.

ТДС эксперименты проводились до максимальной температуры 1300 К. Однако можно ожидать десорбцию He выше 1300 К, как это наблюдалось в экспериментах для ионной имплантации [13]. В настоящих экспериментах скорость десорбции гелия

в ТДС достаточно высока до 1300 К как в экспериментах с чистым He, так и в смешанном He/D_2 , если концентрация He высока ($He/D_2 = 20\%$). Кроме того, в этих экспериментах нет признаков снижения скорости десорбции. Следовательно, можно ожидать, что вероятно десорбция выше 1300 К, а уровень накопления He, представленный в данной работе, занижен по сравнению с реальным. Это также может быть причиной того, что выход He не наблюдался при низком содержании He, возможно потому, что выход при высоких температурах преобладает при низких концентрациях He.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Накопление дейтерия и гелия в смешанных соосажденных слоях He–D–W изучено с помощью ТДС-анализа.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что даже небольшое количество He в дейтериевой плазме может повлиять на содержание дейтерия в соосажденном слое.

Эффект He может быть нелинейным. Небольшое количество He может увеличить удержание D при высоких температурах, в то время как высокое содержание He приводит к общему снижению содержания D.

Предполагается, что связанное с He увеличение захвата D объясняется влиянием He на структуру соосажденного слоя и созданием небольшого количества дополнительных центров захвата. Этот эффект довольно мал и дает заметный вклад только при низком содержании He и температурах выше 600 К.

Связанное с He уменьшение содержания D можно объяснить конкуренцией дейтерия и гелия за ограниченное количество ловушек, образующихся во время осаждения W. Этот эффект хорошо выражен при высоких концентрациях He.

Отношение He/D при RT довольно высоко, если учесть меньшую эффективность ионизации He по отношению к дейтерию и небольшое содержание He в газе. Эту повышенную концентрацию гелия можно объяснить более быстрой диффузией межузельного гелия к ловушкам и более высокими энергиями связи гелия с ловушками [15–17] по сравнению с соответствующими значениями для дейтерия.

В случае экспериментов с $He/D_2 = 20\%$ содержание He было всего в 2–3 раза ниже, чем при He–W соосаждении. В случае низкой концентрации гелия в газовой смеси ($He/D_2 = 5\%$) содержание He находится на уровне предела обнаружения.

Содержание как D, так и He в пленках снижается примерно до уровня шума при примерно одинаковой температуре осаждения; наблюдается активная десорбция D и He в ТДС при низких

температурах. Предполагается, что выход из пленки при низких температурах связан не с термической активацией D и He, выводящих из центров захвата, а с релаксацией напряжений в структуре пленки, вызванной отжигом.

Хотя эксперименты по ТДС проводились до максимальной температуры 1300 К, можно ожидать десорбции He выше 1300 К, что может привести к заниженным оценкам содержания He в настоящей работе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-72-20191).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roth J., Tsitrone E., Loarte A. et al. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 390–391. P. 1.
2. Widdowson A., Coad J.P., Alves E. et al. // Nucl. Fusion. 2017. V. 57. No. 8. Art. No. 086045.
3. Widdowson A., Coad J.P., Alves E. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2019. V. 19. P. 218.
4. Doerner R.P., Tynan G.R., Schmid K. // Nucl. Mater. Energy 2019. V. 18. P. 56.
5. Roth J., Tsitrone E., Loarer T. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2008. V. 50. Art. No. 103001.
6. Pitts R.A., Carpentier S., Escourbiac F. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. Art. No. S48.
7. De Temmerman G., Doerner R.P. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 389. P. 479.
8. Alimov V.K., Roth J., Shu W.M. et al. // J. Nucl. Mater. 2010. V. 399. P. 225.
9. Krat S., Gasparyan Y., Vasina Y. et al. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 23.
10. Krat S., Fefelova E., Prishvitsyn A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1686. Art. No. 012020.
11. Davies S., Rees J.A., Seymour D.L. // Vacuum. 2014. V. 101. P. 416.
12. Krat S.A., Popkov A.S., Gasparyan Y.M. // J. Instrum. 2020. V. 15. Art. No. P01011.
13. Gasparyan Y., Ryabtsev S., Efimov V. et al. // Phys. Scr. 2020. V. 171. Art. No. 014017.
14. Harutyunyan Z., Gasparyan Y., Ryabtsev S. et al. // J. Nucl. Mater. 2021. V. 548. Art. No. 152848.
15. Kornelsen E.V., van Gorkum A.A. // J. Nucl. Mater. 1980. V. 92. P. 79.
16. Wilson W.D. // Radiat. Eff. 1983. V. 78. P. 11.
17. Becquart C.S., Domain C., Sarkar U. et al. // J. Nucl. Mater. 2010. V. 403. No. 1–3. P. 75.

Accumulation of deuterium and helium in W co-deposits formed in He-seeded deuterium plasma

S. A. Krat^a, E. A. Fefelova^{a, *}, A. S. Prishvitsyn^a, A. K. Khomyakov^a,
Yu. M. Gasparyan^a, A. A. Pisarev^a

^a National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: eafefelova98@yandex.ru

Effect of He presence in plasma during D–W film co-deposition was investigated for the substrate temperature range from room temperature to 800 K and two He/D₂ ratios equal to 5 and 20%. The effect of He can be contradictive, so that He can both increase and decrease D content in the film, the description of the mechanism of this effect is suggested. The ratio of He/D in the film is higher than that in gas due to higher diffusivity and the binding energy of He. Similarity in D and He content temperature dependencies is observed, and it is suggested that low temperature D and He release during TDS can be associated with an annealing induced relaxation of stresses in the film structure. He desorption above 1300 K, which could lead to underestimations of He content is expected.

УДК 537.5:537.9

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИН СТЕКЛА К-208 ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 30 кэВ

© 2022 г. Р. Х. Хасаншин^{1, 2, *}, Д. А. Применко²¹ Акционерное общество “Композит”, Королев, Россия² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана”, Москва, Россия

*E-mail: rhkhas@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Модификация морфологии поверхности стекла К-208, под действием протонов с энергией 30 кэВ, исследована методами атомно-силовой микроскопии. Показано, что в зависимости от плотности потока и флюенса протонов изменение структуры облученной поверхности определяется преимущественно либо образованием пузырьков H_2 , либо формированием микротрещин и выходом на поверхность стекла перколяционных каналов натрия.

DOI: 10.31857/S036767652205009X

ВВЕДЕНИЕ

Значительный научный и практический интерес представляют изменения свойств диэлектрических материалов, используемых в условиях повышенных радиационных нагрузок, обусловленных воздействием потоков заряженных частиц. Например, стекла, используемые на высокоорбитальных спутниках, подвергаются воздействию незранированных потоков ионизирующих излучений космического пространства – частиц радиационных поясов Земли и магнитосферной плазмы [1–3]. Такое воздействие сопровождается деградацией оптических свойств стекла за счет генерации в нем радиационных центров окраски [4–6], аккумулярованием заряда и рядом сложных часто взаимосвязанных процессов, приводящих к изменениям стехиометрии, плотности и структуры поверхности стекла [7–14], к формированию в нем газонаполненных пузырьков [15, 16] и т.д.

Накопление инжектированных в диэлектрике зарядов приводит к электростатическим разрядам (ЭСР) [2, 17–19], которые являются основными источниками аномалий в функционировании спутников. Среди негативных проявлений разрядов, обусловленных радиационной электризацией спутника, следует отметить разрушение диэлектрика, выброс в окружающее пространство вещества, уносящего часть накопленного в диэлектрике заряда и загрязняющего окрестные оптические поверхности спутника, а также генерацию электромагнитных импульсов, создающих помехи в работе бортовой аппаратуры.

Формирование в боросиликатных стеклах пузырьков молекулярного кислорода, установленное при облучении электронами [15, 16] и ионами He [20], Ar [21], Kr [22] и Xe [23], объясняется миграцией ионов, содержащихся в стекле щелочных металлов (Li^+ , Na^+ и K^+), в поле инжектированного заряда. При этом их полевая миграция сопровождается перестройкой микроструктуры стекла и высвобождением атомов немостикового кислорода, которые в дальнейшем скапливаются в окрестности дефектов и образуют пузырьки O_2 .

Образование пузырьков H_2 (блистеринг) в приповерхностном слое облученных протонами металлов установлено и исследуется десятки лет. Термализованные протоны рекомбинируют с электронами металла, образуя атомы водорода, которые скапливаются в окрестностях дефектов структуры, формируя пузырьки H_2 . В случае протонного облучения стекла интерпретация образования газонаполненных пузырьков в приповерхностном слое, наблюдаемого в экспериментах, не столь однозначна.

На современных спутниках часто используются изделия с недостаточной радиационной стойкостью. К ним относятся, например, изделия, изготовленные на основе полупроводниковых материалов. Для сохранения работоспособности в течение заданного срока их размещают за дополнительной защитой от космической радиации. Так, для защиты от протонного излучения фотоэлементов солнечных батарей спутников используются покровные стекла. В период геомагнит-

ных бурь такие покровные стекла подвергаются интенсивной бомбардировке частицами горячей магнитосферной плазмы, состоящей в основном из электронов и протонов. Расчеты, проведенные с использованием пакета библиотек GEANT 4, показали, что пластина стекла К-208 толщиной 0.17 мм является надежным защитным экраном для фотоэлементов от протонов с энергией до 5 МэВ, т.е. основной части протонного излучения, воздействующего на высокоорбитальные спутники.

Несмотря на то, что процессы, сопровождающие взаимодействие электронной компоненты плазмы со стеклами, достаточно широко исследуются в разных научных лабораториях более полувека, до настоящего времени не построена общепризнанная теория, однозначно описывающая экспериментальные результаты. Это связано, в том числе, со сложностью самого объекта исследования. Менее подробно изучены процессы, протекающие при воздействии на стекла протонов с энергиями, характерными для горячей магнитосферной плазмы.

Поэтому целью нашей работы является исследование процессов в приповерхностном слое модельного стекла при протонном облучении. Для ее достижения проводится анализ ранее и вновь полученных экспериментальных результатов по исследованию изменений морфологии облучаемой поверхности стекла К-208 под действием протонов с энергией 30 кэВ, которые используются при лабораторных испытаниях, имитирующих воздействие горячей магнитосферной плазмы на материалы.

Авторы полагают, что полученные результаты частично дополняют информацию, необходимую для понимания процессов, протекающих под действием горячей магнитосферной плазмы на стекла, и для прогнозирования возможных негативных явлений, связанных с их использованием на высокоорбитальных спутниках.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовались образцы с размерами $40 \times 40 \times 0.17$ мм из стекла К-208, имеющего состав (мол. %): SiO_2 (69.49); B_2O_3 (11.93); Na_2O (10.33); K_2O (6.25); CeO_2 (2.00). Пластины покровных стекол являются удобными модельными образцами для изучения влияния радиации на структуру поверхности стекла. Технология изготовления пластин состоит в том, что из расплава стекла К-208 вытягивают через валки ленту, нарезают по заданному размеру и отжигают. Это позволяет брать для экспериментов образцы одинакового химического состава, при этом шероховатость поверхности пластин составляет около 1 нм.

Для облучения образцы прикрепляли к полированной поверхности металлического термоста-

тированного столика стенда УВ-1/2 [24] АО “Композит”. В работе [24] приводится описание стенда УВ-1/2, в протонном ускорителе которого предусмотрена сепарация ионного пучка по массам. Плотность потока протонов, падающих на поверхность столика, контролировалась с помощью 25 цилиндров Фарадея. Неравномерность облучения поверхности образца не превышала 2%.

Облучение проводилось при следующих условиях: давление в камере не более 10^{-4} Па; энергия протонов (E_p) 30 кэВ; плотность потока протонов (Φ_p) составляла от $4.5 \cdot 10^{10}$ до $1.0 \cdot 10^{11}$ $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; флюенс облучения (Φ_p) варьировался в диапазоне $5.0 \cdot 10^{14}$ – $2.0 \cdot 10^{16}$ см^{-2} ; температура столика $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Поверхности образцов исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием полуконтактной атомно-силовой моды, которая при высокой точности измерений не разрушает поверхность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении стекла протонами с энергиями в несколько десятков кэВ в тонкий приповерхностный слой инжектируются энергия и заряд. Профили распределения по толщине облучаемого слоя стекла поглощенной энергии (рис. 1а) и концентрации $C_p(x)$ термализованных протонов с $E_p = 30$ кэВ (рис. 1б) представлены рис. 1 рассчитаны методом Монте-Карло с использованием пакета программ Geant4.

Аккумулированный заряд индуцирует электрическое поле, влияющее как на процессы, протекающие в стекле, так и на энергетически-угловое распределение бомбардирующих образец частиц. В частности, это поле стимулирует перераспределение входящих в состав стекла ионов щелочных металлов, полевая миграция которых приводит к перестройке микроструктуры стекла.

Далее кратко рассмотрены основные процессы, вызывающие изменения морфологии поверхности стекла К-208, наблюдаемые при протонном облучении.

Формирование газонаполненных пузырьков в приповерхностном слое стекла

Эксперименты показали, что при значениях $\Phi_p > 8 \cdot 10^{10}$ $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ изменения морфологии облученной поверхности происходит преимущественно за счет образования пузырьков H_2 . В результате рекомбинации части инжектированных в стекло протонов с электронами, появившимися в результате процесса ионизации, образуются атомы водорода. Их миграция и агломерация в окрестностях дефектов структуры стекла приводит к формированию пузырьков H_2 , размеры которых увели-

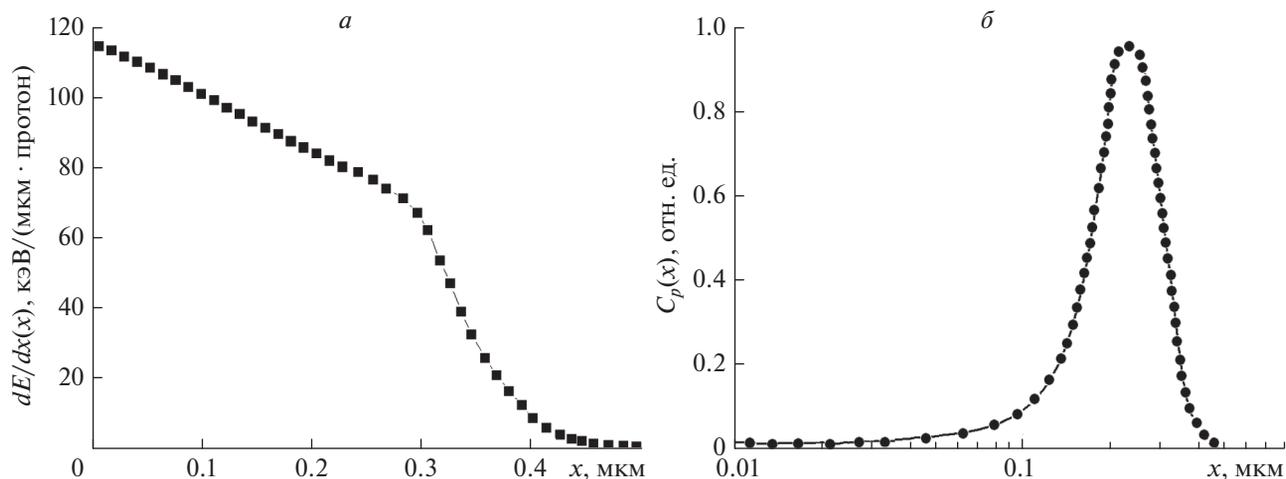


Рис. 1. Профили распределения в облучаемом слое стекла: выделенной энергии (а) и концентрации термализованных протонов (б).

чиваются вместе с флюенсом облучения. В качестве иллюстрации, на рис. 2а и 2в показаны АСМ-изображения фрагментов поверхностей образцов, облученных при $\phi_p = 9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ флюенсами $2.0 \cdot 10^{15}$ и $7.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Следует отметить, что в этой серии экспериментов микровыступы высотой не более 6 нм, по форме напоминающие газонаполненные пузырьки, начали появляться при $\Phi_p = 8.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Атомы водорода намного меньше, чем атомы содержащихся в стекле веществ, однако их присутствие вносит дополнительное напряжение в его микроструктуру, а также влияет на электронную структуру ближних атомов. Это приводит к увеличению энергии структуры, которая может быть уменьшена, в том числе и в результате миграции и агрегации атомов водорода в кластеры в окрестности дефектов, что в дальнейшем приводит к образованию пузырьков H_2 . Так как водород может агломерировать в H_2 -кластеры только в окрестности дефектов, то число пузырьков в основном определяется количеством дефектов в стекле, концентрация которых особенно велика в приповерхностном слое. Рост пузырьков обеспечивается за счет диффузионной подпитки — образующийся в облучаемом слое стекла водород мигрирует к облучаемой поверхности. По мере роста пузырьков в приповерхностном слое увеличиваются механические напряжения, приводящие к деформациям поверхности.

Формирование микротрещин

При $\phi_p = 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, начиная со значения $\Phi_p = 2.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, облучение привело к формированию на образцах микротрещин, размеры которых увеличивались вместе с дозой облучения. Для

демонстрации характерной формы микротрещины на рис. 3 представлено АСМ-изображение фрагмента образца, облученного флюенсом $4.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Формирование микротрещин обусловлено неравномерностью распределения инжектированных в стекло энергии (рис. 1а) и заряда (рис. 1б), а также уплотнением материала, связанным с перестройкой его структуры за счет перераспределения в нем ионов щелочных металлов, что приводит к появлению боковых растягивающих напряжений [11]. При этом газонаполненные пузырьки создают в стекле дополнительное давление, нормально направленное к облучаемой поверхности, что в совокупности с указанными напряжениями может привести к образованию микротрещин (рис. 3а) и переносу материала к области их формирования.

Выход перколяционных каналов натрия на облучаемую поверхность

Миграция ионов щелочных металлов к облучаемой поверхности стимулируется полем накопленного в стекле заряда и “радиационной тряской”. Последнее связано с тем, что воздействие протонов приводит к появлению в облучаемом слое состояний микроскопической неравновесности. Они связаны с отклонением функции распределения атомов по энергии колебаний от термодинамически равновесной. В этих условиях частота переходов ионов щелочных металлов из положений равновесия увеличивается, что облегчает их полевую миграцию и образование перколяционных каналов.

С ростом флюенса облучения при $\phi_p = 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ на поверхность образцов в месте выхода перколяционных каналов образуются микровыступы. На рис. 4а и 4б показано, что по-

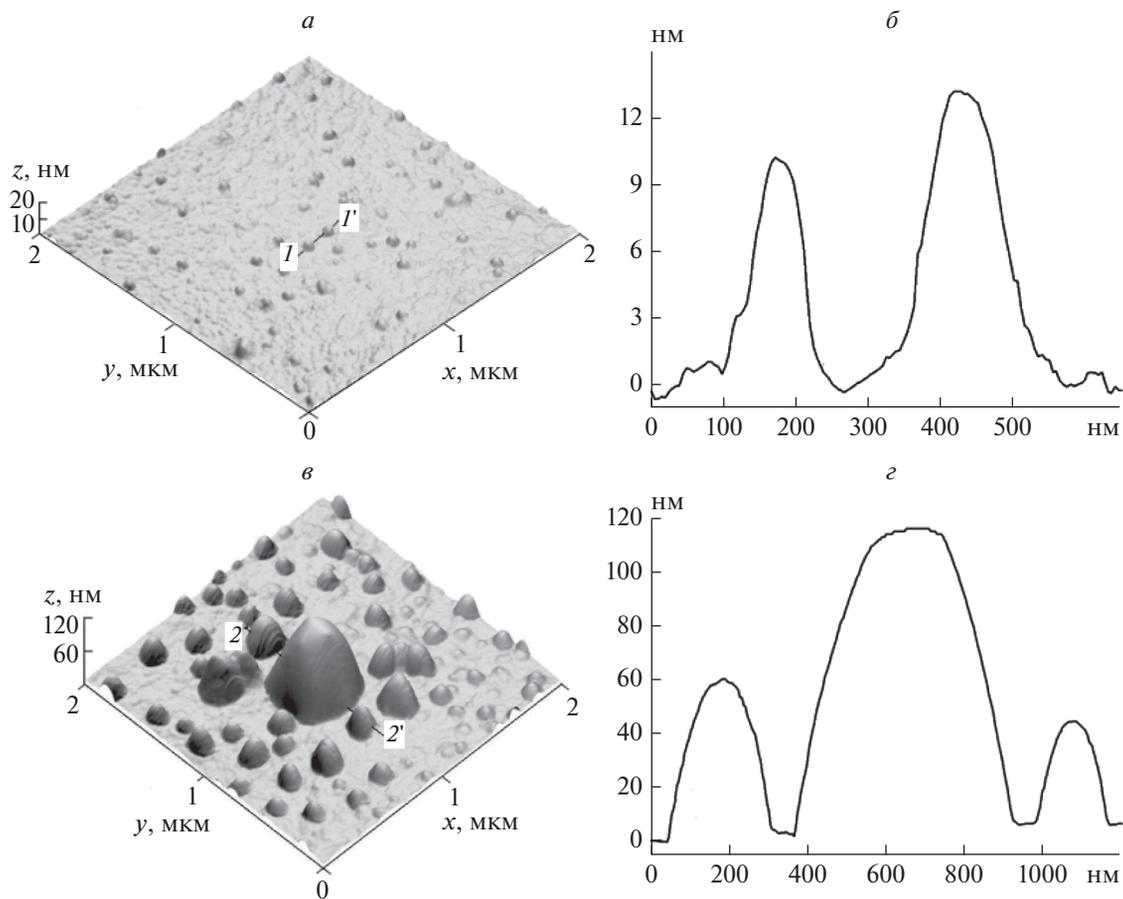


Рис. 2. АСМ-изображения фрагментов поверхностей облученных образцов: 3D-кадры 2×2 мкм (*а, в*); сечения кадров *а* и *в* вдоль линий *1–1'* и *2–2'* соответственно (*б, г*).

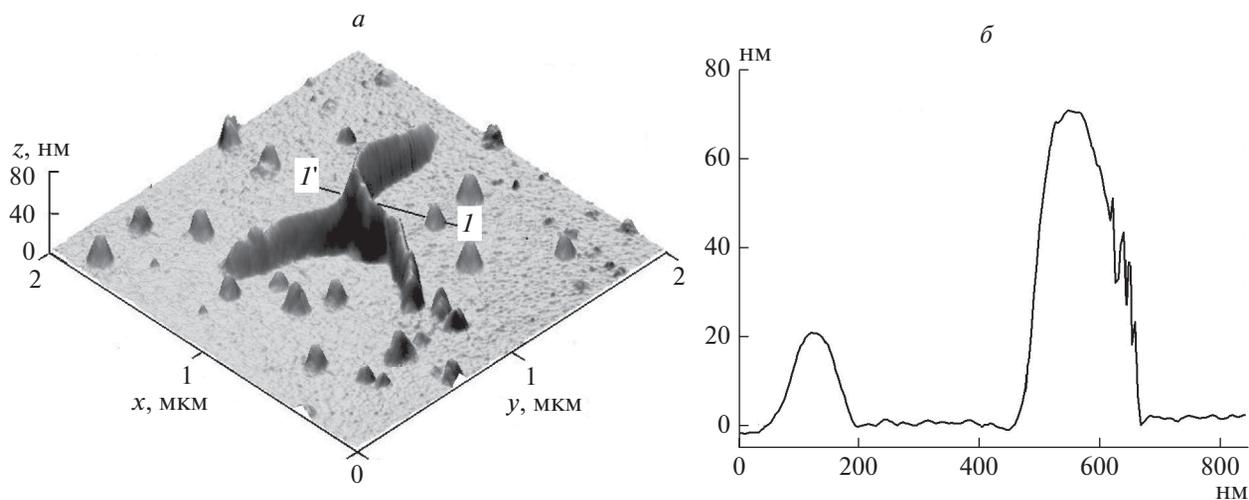


Рис. 3. АСМ-изображение фрагмента поверхности облученного образца: 3D-кадр 2×2 мкм (*а*); сечение кадра *а* вдоль линии *1–1'* ($\Phi_p = 4.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) (*б*).

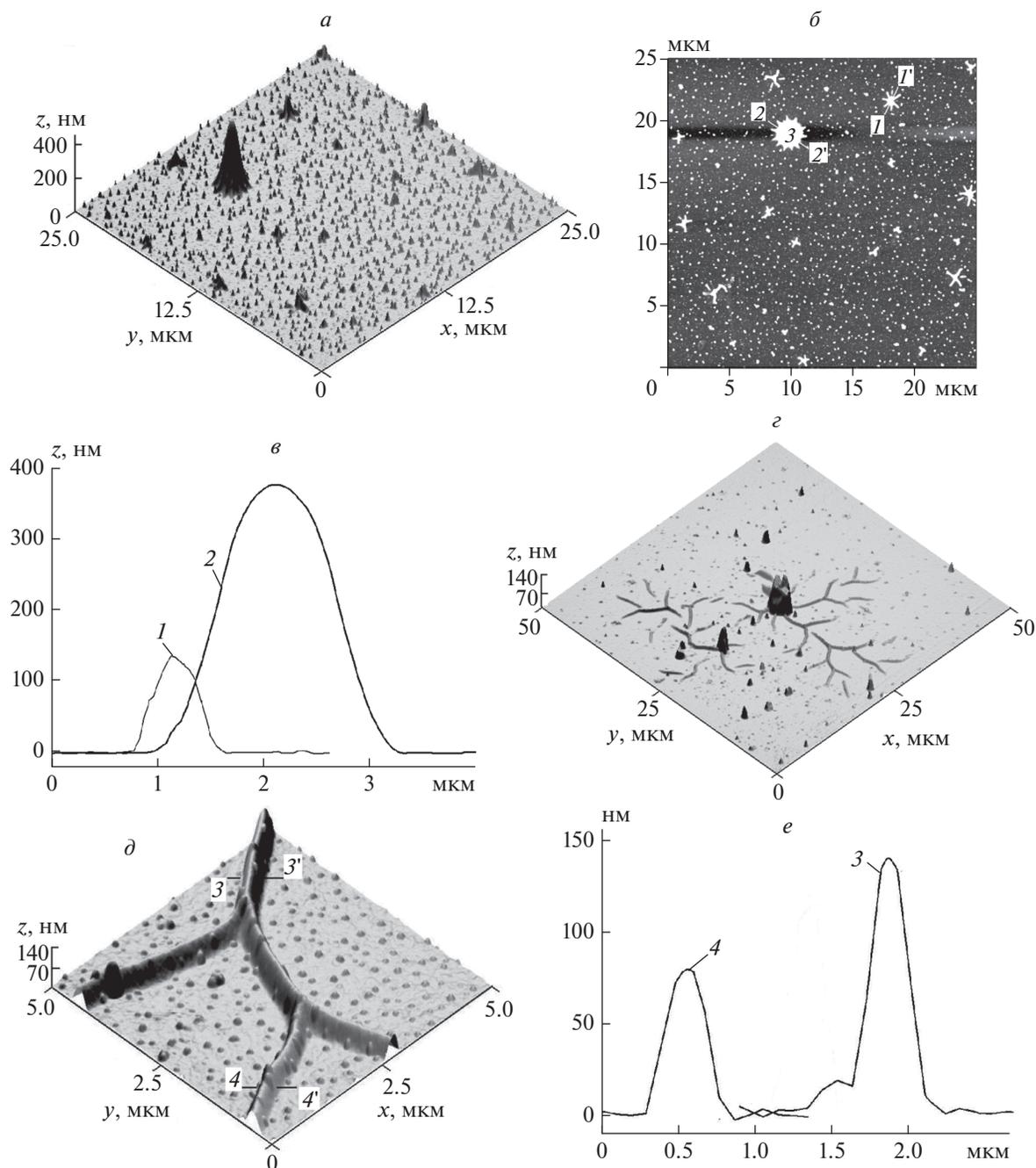


Рис. 4. АСМ-изображения фрагментов поверхностей облученных образцов: *a* и *б* – 3D и 2D-кадры 25 × 25 мкм (*a*, *б*), сечения кадра *б* вдоль линий 1–1' (1) и 2–2' (2) соответственно ($\Phi_p = 6.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) (*в*); 3D-кадры 25 × 25 и 5 × 5 мкм ($\Phi_p = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (*г*, *д*); сечения кадра *д* вдоль линий 3–3' (3) и 4–4' (4) соответственно (*е*).

мимо микротрещин при облучении в местах выхода на поверхность перколяционных каналов натрия (на рис. 4б одно из мест выхода канала помечено “3”) имеются микровыступы. АСМ-исследования показали, что при $\Phi_p > 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ место выхода такого каналов на поверхность может стать центром разрастания трещин (рис. 4г,

4д и 4е). При этом размеры трещин достигают десятков мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ результатов АСМ-исследования поверхности пластин стекла облученных протонами с энергией 30 кэВ при варьировании

плотности потока и флюенса частиц соответственно в диапазонах $2.0 \cdot 10^{10} - 1.0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $1.0 \cdot 10^{14} - 3.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

При $\Phi_p > 9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\Phi_p > 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в изменение морфологии поверхности основной вклад вносит формирование пузырьков H_2 , размеры которых возрастают вместе с флюенсом облучения.

При $\Phi_p = 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, начиная со значения $\Phi_p = 2.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, облучение привело к формированию на образцах микротрещин, которые преимущественно и определяют масштабы структурных изменений поверхности стекла. Микротрещины разрастаются с увеличением дозы облучения.

На образцах, облученных при $\Phi_p = 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\Phi_p > 6.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, в местах выхода перколяционных каналов натрия образуются микровыступы высотой в сотни нм, а при $\Phi_p > 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ место выхода такого канала на поверхность может стать центром разрастания трещины с линейными размерами в несколько десятков мкм.

Для однозначной привязка найденных типов морфологических элементов к известным процессам требуются дополнительные исследования элементного состава и структуры этих элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Messenger S.R., Wong F., Hoang B. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2014. V. 61. P. 3348.
2. *Ferguson D.C., Wimberly S.C.* // Proc. 50th AIAA Aerospace Sci. Meeting. (Nashville, 2013). Art. No. AIAA 2013-0810.
3. *Toyoda K., Okumura T., Hosoda S., Cho M.* // J. Spac. Rockets. 2005. V. 42. P. 947.
4. *Сергеев П.М., Зворыкин В.Д., Сергеев А.П. и др.* // Опт. журн. 2004. Т. 71. № 6. С. 93; *Sergeev P.B., Zvorykin V.D., Sergeev A.P. et al.* // J. Opt. Technol. 2004. V. 71. No. 6. P. 415.
5. *Арбузов В.И., Сучков Ф.В.* // Опт. журн. 2001. Т. 68. № 6. С. 85; *Arbuzov V.I., Suchkov F.V.* // J. Opt. Technol. 2001. V. 68. No. 6. P. 447.
6. *Гусев А.П., Забелин И.А.* // Опт. журн. 2001. Т. 68. № 6. С. 79; *Gusev A.P., Zabelin I.A.* // J. Opt. Technol. 2001. V. 68. No. 6. P. 442.
7. *Wang Q., Geng H., Sun Ch. et al.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. Art. No. 023103.
8. *Jurek K., Gedeon O., Hulinsky V.* // Mikrochim. Acta. 1998. V. 15. P. 269.
9. *Gedeon O., Hulinsky V., Jurek K.* // Mikrochim. Acta. 2000. V. 132. P. 505.
10. *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // Adv. Space Res. 2016. V. 57. P. 2187.
11. *Ковивчак В.С., Панова Т.В.* // Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 59; *Kovivchak V.S., Panova T.V.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. No. 4. P. 840.
12. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С.* // Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. исслед. 2018. № 11 С. 48; *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. No. 6. P. 1088.
13. *Gavenda T., Gedeon O., Jurek K.* // Nucl. Instrum. Meth. 2014. V. 322. P. 7.
14. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С., Коровин С.Б.* // Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 28; *Khasanshin R.H., Novikov L.S. Korovin S.B.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. No. 5. P. 917.
15. *Ollier N., Rizza G., Boizot B., Petite G.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. No. 7. Art. No. 073511.
16. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 243. P. 268.
17. *Hirokazu Masui, Kazuhiro Toyoda, Mengu Cho* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2008. V. 36. P. 2387.
18. *Cho M., Kawakita S., Nakamura M. et al.* // J. Space. Rockets. 2005. V. 42. No. 4. P. 740.
19. *Ferguson D.C., Katz I.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2015. V. 43. No. 9. P. 3021.
20. *Abbas A., Serruys Y., Ghaleb D. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. B. 2000. V. 166–167. P. 445.
21. *Zhang G.F., Wang T.S., Yang K.J. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. B. 2013. V. 316. P. 218.
22. *Chen L., Zhang D.F., Lv P. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 448. P. 6.
23. *Chen L., Wang T.S., Yang K.J. et al.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2013. V. 307. P. 566.
24. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С.* // Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. исслед. 2014. № 7 С. 83; *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2014. V. 8. No. 4. P. 698.

Analysis of the results of irradiation of K-208 glass plates with 30 keV protons

R. H. Khasanshin^{a, b, *}, D. A. Primenko^b

^a JSC "Kompozit", Korolev, 141070 Russia

^b Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

*e-mail: rhkhas@mail.ru

The modification of the surface morphology of K-208 glass under the action of 30 keV protons was studied by atomic force microscopy. It is shown that, depending on the flux density and proton fluence, the change in the structure of the irradiated surface is determined mainly by either the formation of H_2 bubbles or the formation of microcracks and the emergence of sodium percolation channels on the glass surface.

УДК 543.423.1:533.9.082.5

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ К АНАЛИЗУ ЗАХВАТА ДЕЙТЕРИЯ В ТИТАНОВЫЕ ПЛЕНКИ

© 2022 г. Н. Е. Ефимов¹ *, Д. Н. Синельников¹, Д. Г. Булгадарян¹,
Ю. М. Гаспарян¹, Е. Д. Вовченко¹, С. А. Крат¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: NEEfimov@mephi.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Проведено сравнение чувствительности методов лазерно-искровой оптической спектроскопии и квадрупольной масс-спектрометрии к анализу содержания дейтерия в титановых пленках при использовании наносекундного Nd:YAG лазерного излучения. Выполнены одновременные измерения двумя методами в диапазоне плотностей энергии 1–18 Дж · см⁻². Показана значительно более высокая чувствительность квадрупольной масс-спектрометрии, а также возможность неразрушающего анализа при малых плотностях энергии.

DOI: 10.31857/S0367676522050052

ВВЕДЕНИЕ

Исследования на современных термоядерных установках (ТЯУ) с магнитным удержанием демонстрируют высокое влияние взаимодействия плазмы с поверхностью как на ресурс первой стенки, так и на предельно достижимые параметры плазмы. Эрозия обращенных к плазме элементов (ОПЭ) ведет к увеличению потоков примесей тяжелых по сравнению с компонентами топлива элементов [1, 2]. Потоки эродированных элементов нежелательны, так как, во-первых, ведут к радиационному охлаждению плазмы, а во-вторых, способствуют захвату компонентов топлива в ОПЭ за счет процесса соосаждения с распыленными элементами стенки [3].

В качестве топлива в ТЯУ, в частности, на токамаках ITER и JET будет использована смесь дейтерия и трития. При этом предельно допустимое количество радиоактивного трития в разрядной камере токамака ITER ограничено одним килограммом нормами радиационной безопасности [4], в связи с чем разрабатываются методы *in vacuo* мониторинга накопления топлива в ОПЭ. На данный момент исследование процессов взаимодействия плазмы с поверхностью первой стенки ТЯУ проводятся преимущественно *post mortem* посредством таких методик как вторично-ионная масс-спектрометрия [5], метод ядерных реакций и спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния [6]. При этом для анализа зачастую применяются специ-

ально подготовленные образцы со слоями-маркерами [7]. Измерение количества захваченного водорода осуществляется, как правило, термодесорбционной спектроскопией [8].

Для *in vacuo* изучения процессов осаждения тонких пленок и накопления компонентов топлива в стенках ТЯУ возможно применение методик, основанных на облучении анализируемой области лазером с последующей оптической спектроскопией плазмы или масс-спектрометрией потока частиц, вылетающих с поверхности. Обзор основных лазерно-индуцированных методов в применении к *in vacuo* анализу ОПЭ термоядерных установок приведен в работе Филлипса [9]. Наибольший интерес вызывают лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) и лазерно-индуцированная квадрупольная масс-спектрометрия (ЛИ-КМС). Широкое применение в разнообразных отраслях [10] к элементному анализу делает ЛИЭС методику привлекательной с точки зрения надежности получаемых данных и распространенности оборудования на рынке, в то время как достоинства ЛИ-КМС заключаются в возможности получить высокую чувствительность к десорбции водорода, характерную для КМС. Значительное внимание уделяется исследованию возможности применения в этих методиках Nd:YAG лазеров с длительностью импульса порядка десятков наносекунд, так как они более распространены на рынке.

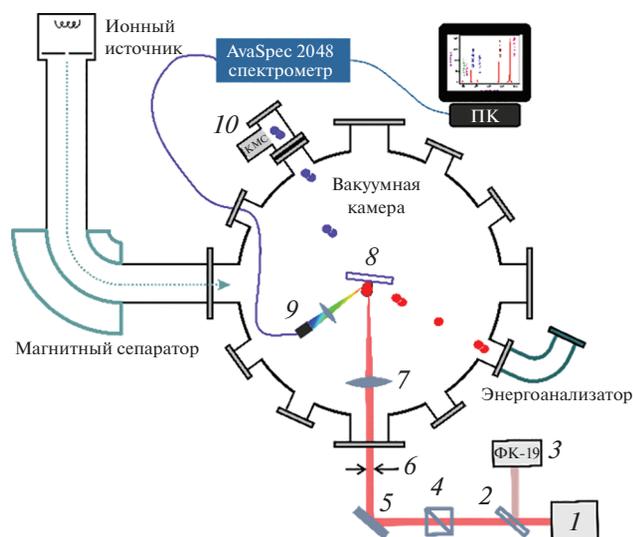


Рис. 1. Схема установки “Большой масс-монохроматор “МИФИ””: 1 – лазер, 2 – зеркало с 90% пропускания, 3 – фотоприемник ФК-19, 4 – поляризатор, 5 – призма для отклонения пучка, 6 – регулируемая круглая диафрагма, 7 – линза, 8 – образец на пьезоприводе, 9 – система сбора излучения, 10 – КМС.

Таким образом, целью данной работы является сравнение возможностей ЛИЭС и ЛИ-КМС к диагностике накопления изотопов водорода при применении Nd:YAG лазера с длительностью импульса 16 наносекунд на примере дейтерий-содержащих титановых пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Основная идея лазерно-индуцированных методов анализа поверхности заключается в воздействии сфокусированного луча лазера на интересующий образец с последующим изучением потоков частиц и излучений. В зависимости от плотности энергии и длительности лазерного импульса может быть реализовано несколько режимов: при малых значениях имеет место лишь нагрев поверхности без испарения, в этом случае возможен анализ десорбированных компонентов; при больших величинах мощности происходит абляция области воздействия, ведущая к образованию факельной плазмы. Такая плазма существует порядка 0.1–10 мкс при атмосферном давлении и 0.5–1 мкс в условиях вакуума. Она эмитирует возбужденные нейтральные и заряженные частицы в широком диапазоне энергий, набираемых за счет быстрого газодинамического расширения плазмы. Изучение потоков частиц из лазерно-индуцированной факельной плазмы позволяет осуществлять элементный анализ облучаемой поверхности. В задаче диагностики захваченных в ОПЭ ТЯУ изотопов водорода можно применить квадрупольную

масс-спектрометрию, позволяющую определять количество газа, покинувшего область кратера. Ввиду того, что в данном случае производится регистрация термализованных частиц (после столкновений со стенками вакуумной камеры), можно ожидать высокую чувствительность к десорбции газа. Также, определение элементного состава мишени можно осуществлять через идентификацию линий излучения из плазмы на оптических спектрах (ЛИЭС). В ряде случаев возможен и количественный ЛИЭС анализ без применения калибровочных образцов [11].

Исследование возможностей применения данных методов к диагностике материалов ТЯУ производится на ионно-пучковой установке “Большой масс-монохроматор “МИФИ” (БММ) [12, 13]. Схема установки представлена на рис. 1. Основная камера, содержащая анализируемый образец, имеет объем 74 л. Предельное остаточное давление составляет 10^{-4} Па и обеспечивается турбомолекулярным насосом со скоростью откачки $800 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Генерация лазерного излучения производится Nd:YAG лазером с длиной волны 1064 нм. Длительность лазерного импульса согласно измерениям коаксиальным фотоэлементом ФК-19 составляет 16 нс (ширина импульса на полувысоте), предельная энергия на анализируемый образец – 38 мДж согласно измерениям с помощью Ophir StarBright 7Z01580 с пирoeлектрическим измерителем энергии PE50-C. Одной из отличительных особенностей реализованной оптической системы является применение линзы с фокусным расстоянием $F = 75 \text{ мм}$, расположенной внутри вакуумной камеры на подвижной платформе. Относительно малое F позволяет достичь лучшей фокусировки пучка и как следствие большей плотности мощности (до $3.4 \cdot 10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при диаметре круглого кратера 300 мкм согласно измерениям на сканирующем электронном микроскопе). Также предусмотрено варьирование предельной энергии в диапазоне 1–38 мДж за счет поляризатора, расположенного на пути пучка.

Анализ оптического спектра излучений лазерно-индуцированного плазменного факела осуществляется с помощью спектрометра Avantes AvaSpec 2048 со схемой Черни–Тернера, работающего в диапазоне 200–1100 нм при разрешении порядка 1 нм, телесный угол регистрации составляет $5 \cdot 10^{-3} \text{ ср}$ ($\approx 70^\circ$ от нормали к поверхности). Для реализации ЛИ-КМС методики к камере подключен дифференциально откачиваемый квадрупольный масс-спектрометр Extorr 100M с вторично-электронным умножителем в качестве детектора. Таким образом, на базе БММ возможен одновременный анализ образцов посредством ЛИЭС и ЛИ-КМС, что позволяет провести сравнение их применимости к проблеме *in vacuo* диагностики содержания водорода в металлах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве образцов для проведения сравнительного ЛИЭС и ЛИ-КМС анализа были выбраны дейтерий-содержащие титановые пленки на молибденовой подложке. Подготовка образцов осуществлялась в установке МР-2 [14], позволяющей наносить тонкие покрытия посредством магнетронного осаждения в газовой смеси аргона и дейтерия (аргон используется как добавка для лучшего распыления катода, материал которого переосаждается на подложку). При этом толщина осажденной пленки контролируется посредством кварцевого измерителя толщины, а концентрация захваченного в результате соосаждения дейтерия в пленке может быть определена *in vacuo* посредством термодесорбционной спектроскопии [14]. Согласно измерениям, атомарная доля дейтерия в титановых пленках составляет около 200% при толщине пленки более 5 мкм.

Подготовленные образцы закреплялись в основной камере БММ на пьезоэлектрическом приводе, позволяющем осуществлять смещение образца с шагом 1 мкм в плоскости, перпендикулярной оси пучка лазера. Это избавляло от необходимости повторной юстировки оптических систем при смене области облучения, необходимой как для картирования поверхности, так и для измерений зависимости сигналов на диагностиках от мощности излучения.

Типичные оптические спектры на атмосфере и в вакууме при ЛИЭС анализе Ti–D пленок и плотности энергии на образец 18 Дж · см⁻² представлены на рис. 2. Можно отметить, что интегральная интенсивность спектра в вакууме ниже, что ожидаемо: классический ЛИЭС анализ реализуется в атмосфере, что дает наилучшее соотношение сигнал-шум, в то время как в вакууме разлет плазмы происходит быстрее, что приводит к ускоренному снижению плотности. В релевантных ТЯУ вакуумных условиях наблюдаются, в основном, линии ионизованного титана и возбужденного водорода, при этом соотношение сигнал/шум для водорода порядка 2, что сравнимо со значениями, полученными с помощью ЛИЭС для дейтерия в титановых образцах в работе [15]. Высокое значение шума в оптических спектрах лазерно-индуцированной плазмы обусловлено наличием непрерывного фона от тормозного излучения ускоренных электронов, а также излучения при рекомбинации свободных электронов с ионами [16].

Типичный вид сигнала КМС при открытой откатке основной камеры представлен на рис. 3а для серии выстрелов по образцу титана с различной энергией лазера. В ходе выстрела происходит резкий скачок парциального давления дейтерия. Скорость спада сигнала определяется скоростью откатки. Полное вышедшее количество дейтерия

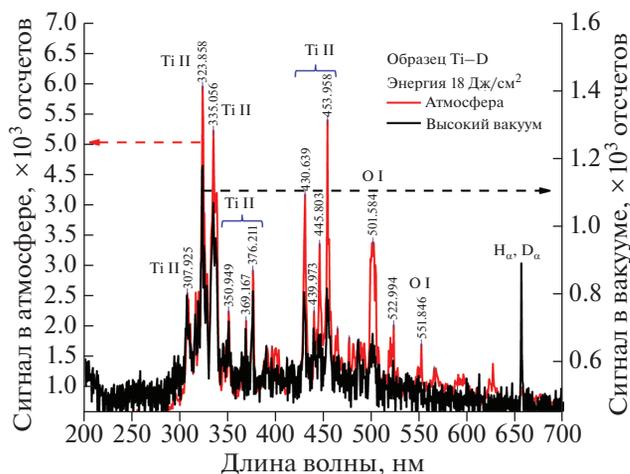


Рис. 2. ЛИЭС спектры при абляции Ti–D пленки лазерным импульсом с плотностью энергии 18 Дж · см⁻² на атмосфере и в вакууме.

может быть определено из амплитуды пика. При этом анализировать необходимо не только сигнал 4 а.е.м. (D₂), но и другие массы, соответствующие дейтерий-содержащим молекулам. В нашем случае значительная часть вышедшего дейтерия регистрировалась на сигнале 3 а.е.м. (HD) (рис. 3б). Частично большой сигнал молекул HD может быть связан с тем, что при высокой энергии поток атомов и ионов дейтерия из лазерно-индуцированной плазмы выше, чем молекулярный, однако перед детектированием в КМС частицы испытывают многократные столкновения со стенками, в результате чего может образовываться молекула HD. При снижении плотности энергии отношение сигналов третьей и четвертой масс имеет тенденцию к снижению.

Наконец, был проведен одновременный анализ образцов титана с помощью ЛИЭС и ЛИ-КМС при разной плотности энергии на образец. Сравнение сигналов представлено на рис. 4. В целом, сигналы ЛИЭС и КМС монотонно растут с увеличением плотности энергии лазерного излучения, их соотношение в диапазоне 10–18 Дж · см⁻² практически одинаковое. При этом соотношение сигнал/шум для КМС оказывается значительно выше (порядка 10³) во всем диапазоне плотностей энергии, что говорит о значительно большей чувствительности к содержанию водорода в образце при данных условиях.

При максимальных исследованных значениях плотности энергии наблюдается тенденция к замедлению роста сигнала ЛИЭС. Это можно объяснить следующим образом: при достижении определенной плотности мощности горячее ядро плазмы экранирует лазерное излучение (энергия лазера практически полностью идет на нагрев плазмы),

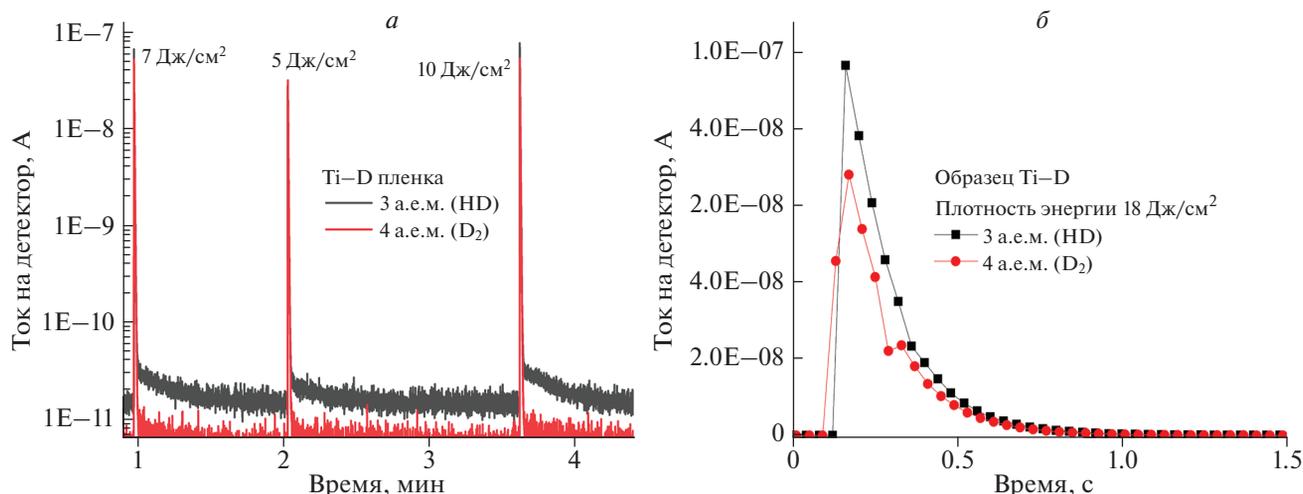


Рис. 3. Сигнал HD, D₂ на квадрупольном масс-спектрометре при воздействии лазерных импульсов на Ti-D пленку для разных плотностей энергии (а). Форма сигнала при плотности энергии лазерного импульса на мишень 18 Дж · см⁻² (б).

увеличивая интенсивность фона и снижая поступление вещества из образца. Для КМС сигнала замедление роста сигнала менее выражено.

С уменьшением плотности энергии сигнал ЛИЭС спадает значительно быстрее, что вполне ожидаемо при приближении к порогу абляции титана. При значениях плотности энергии ниже 5 Дж · см⁻² сигнал ЛИЭС был не различим на уровне фона, в то время как на КМС хороший сигнал наблюдается и при плотности энергии 1 Дж · см⁻². Наличие сигнала при малых значениях энергии импульса позволяет осуществлять неразрушающий анализ поверхности с использованием наносекундного лазера, что может быть актуально для применения в ТЯУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии и квадрупольной масс-спектрометрии для изучения захвата дейтерия в титановые пленки при использовании наносекундного лазерного излучения. Обе методики оказались чувствительными к наличию дейтерия в образце, при этом измерения с помощью ЛИЭС оказались возможными при плотности энергии лазера более 5 Дж · см⁻², в то время как ЛИ-КМС позволяет регистрировать сигнал HD и D₂ при плотностях энергии менее 1 Дж · см⁻². Таким образом, реализация ЛИ-КМС возможна в более широком диапазоне энергии лазерного излучения, в том числе ниже порога плавления поверхности. Также показано, что ЛИ-КМС позволяет получить значительно большее значение отношения сигнал/шум, что делает ее более чувствительной к определению десорбции водорода при данных параметрах. При этом важно отметить, что в отличие от ЛИ-КМС, регистрирующей только летучие компоненты, ЛИЭС диагностика способна проводить элементный анализ в широком диапазоне химических элементов. Так, на полученных спектрах видны линии водорода, титана, а также линии кислорода.

Можно отметить, что в применении к задаче *in vacuo* диагностики модификации поверхности в ТЯУ при данных режимах лазера целесообразно одновременное применение описанных диагностик, подобно тому, как это реализовано в БММ, так как это позволит получить более подробную информацию за один лазерный выстрел: определение концентрации захваченного газа с помощью ЛИ-КМС, а также анализ элементного состава поверхности ОПЭ посредством ЛИЭС.

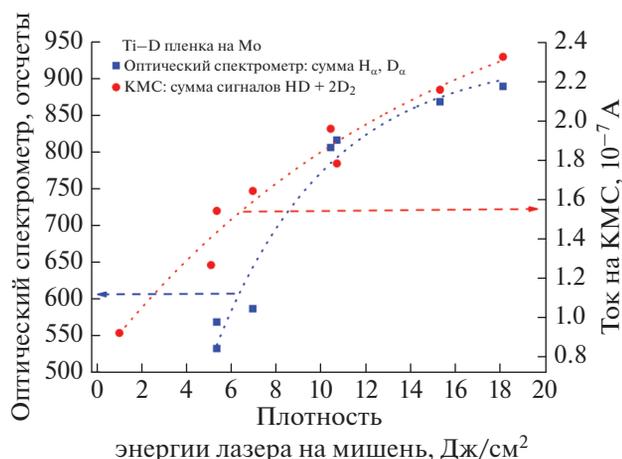


Рис. 4. Зависимость сигнала ЛИЭС и КМС от плотности энергии лазерного импульса на образец Ti-D.

Дальнейшее развитие исследований предполагает повышение чувствительности обеих методик к десорбции водорода из релевантных ТЯУ материалов и сравнительный анализ результатов количественных измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 0723-2020-0043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pitts R.A., Coad J.P., Coster D.P. et al.* // Plasma Phys. Control. Fusion. 2005. V. 47. No. 12B. P. 303.
2. *Brezinsek S., Widdowson A., Mayer M. et al.* // Nucl. Fusion. 2015. V. 55. Art. No. 063021.
3. *Krat S., Vasina Ya., Prishvitsyn A. et al.* // J. Nucl. Mater. 2020. V. 532. Art. No. 152064.
4. *Roth J., Tsitrone E., Loarte A. et al.* // J. Nucl. Mater. 2009. V. 390–391. P. 1.
5. *Rais B., Ostrowski E.T., Canton A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 567. Art. No. 150830.
6. *Dhard C.P., Mayer M., Brezinsek S. et al.* // Fusion Eng. Des. 2019. V. 146A. P. 242.
7. *Wong C.P.C., Whyte D.G., Bastasz R.J. et al.* // J. Nucl. Mater. 1998. V. 258. No. 1A. P. 433.
8. *Krat S.A., Popkov A.S., Gasparyan Y.M. et al.* // J. Instrum. 2020. V. 15. No. 1. Art. No. 01011.
9. *Philippis V., Malaquias A., Hakola A. et al.* // Nucl. Fusion. 2013. V. 53. No. 9. Art. No. 093002.
10. *Понов А.М., Лабутин Т.А., Зоров Н.Б.* // Вестн. МГУ. 2009. Т. 50. № 6; *Popov A.M., Labutin T.A., Zorov N.B.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2010. V. 64. No. 6. P. 366.
11. *Colao F., Almaviva S., Caneve L. et al.* // Nucl. Mater. Energy. 2017. V. 12. P. 133.
12. *Mamedov N.V., Sinelnikova D.N., Kurnaeva V.A. et al.* // Vacuum. 2018. V. 148. P. 248.
13. *Bulgadaryan D., Sinelnikov D., Kurnaev V. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2019. V. 438. P. 54.
14. *Krat S., Gasparyan Y.M., Vasina Ya. et al.* // Vacuum. 2018. V. 149. P. 23.
15. *Du Y., Wang Q., Yang R. et al.* // Proc. SPIE. 2019. V. 11337. Art. No. 1133712.
16. *Asquini C.P.* Handbook of solid-state lasers. Materials, systems and applications. Woodhead Publishing, 2013. P. 551.

Application of laser-induced breakdown spectroscopy and mass spectrometry to analysis of deuterium retention in titanium films

N. E. Efimov^{a, *}, D. N. Sinelnikov^a, D. G. Bulgadaryan^a, Y. M. Gasparyan^a,
E. D. Vovchenko^a, S. A. Krat^a

^a National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: NEEfimov@mephi.ru

We compared the sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy and quadrupole mass spectrometry to analysis of deuterium retained in titanium films using a nanosecond Nd:YAG laser. Simultaneous measurements were carried out by the methods in the energy density range of 1–18 J · cm⁻². A significantly higher sensitivity of mass spectrometry is shown, as well as the possibility of non-destructive analysis at low energy densities.

УДК 539.213

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ Ti, Zr, Pd, Ni

© 2022 г. Чжан Хунжу¹, Н. Н. Никитенков¹, В. С. Сыпченко¹, Ма Сяоле¹, Ю. И. Тюрин¹ *¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

*E-mail: tyurin@tpu.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Экспериментально исследован термостимулированный выход водорода в режиме линейного нагрева (1°C/с) из плоскопараллельных пластинок металлов Ti, Zr, Ni и Pd различной толщины (0.05–1 мм) предварительно насыщенных водородом электролитическим методом. Рассмотрены аналитические и численные модели нестационарных процессов диффузионного выхода водорода из образцов с учетом диффузионных и десорбционных процессов. Предложены, разработаны и освоены программы для численного моделирования процессов термогазовыделения.

DOI: 10.31857/S0367676522050118

ВВЕДЕНИЕ

Поведение водорода в металлах становится все более многоплановой междисциплинарной проблемой на стыке физики и химии твердого тела. Расширение круга изучаемых проблем обусловлено расширяющимся использованием систем металл-водород: накопление водорода в гидридах и его использование в качестве экологически чистого топлива [1–4], материаловедческие аспекты применения водорода в ядерной, термоядерной и водородной энергетике [5, 6], использование систем металл-водород в качестве сенсоров и катализаторов [7, 8], для получения новых материалов с особой микроструктурой и улучшенными механическими свойствами [9], управления пластическими свойствами металлов [10], для очистки водорода и разделения его изотопов [11, 12].

Внедрение водорода в металлы имеет и большой практический интерес. Это связано с изменением механических свойств металлов. Так водородная хрупкость металлов [13], одна из наиболее опасных причин коррозии изделий из сплавов, содержащих железо и никель. При избыточной катодной защите, возможен преждевременный выход из строя оборудования в нефтегазодобывающей и химической промышленности [14], а также стальных конструкций морских сооружений. Под действием водорода происходит катастрофическое растрескивание высокопрочных сталей [15]. В этом же ряду стоят задачи проектирования химических реакторов, повышения срока службы

нефте- и газопроводов, ракетостроения, создания двигателей с высоким уровнем безопасности.

Поскольку взаимодействие водорода с металлом, в том числе диффузия водорода, определяет физические и физико-химические свойства материалов, то важно изучить кинетические процессы в системах металл-водород, включая решение диффузионных задач [16].

В наших исследованиях основное внимание уделяется процессу термостимулированного газовыделения (ТСГВ) водорода из Ti, Zr, Pd и Ni. Было проведено экспериментальное изучение и моделирование процессов диффузионного выхода водорода на поверхность металлических образцов и кинетических процессов формирования и десорбции с поверхности в вакуум молекулярного водорода. Использовались предварительно насыщенные водородом плоские металлические образцы различной толщины при линейном термическом нагреве. Проведено сопоставление результатов численного и аналитического моделирования с экспериментом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В серии экспериментов использовались металлы Ti (BT1-0), Zr (Э110), Pd (0.9999), Ni (0.99) различной толщины (0.05–1 мм). Образцы проходили предварительную шлифовку и полировку поверхности с использованием шлифовальных бумаг. Электролитическое насыщение проводи-

Таблица 1. Материал образца, размеры, и параметры наводороживания

Образец	Толщина, мм	Параметры наводороживания	Температура максимума спектра T_{max} , °C	
Ti	0.17	H_2SO_4 (1 M), $t = 6$ ч, $j = 200$ мА/см ²	600	604
	0.29		612	622
	0.50		640	650
	0.89		660	670
	1.05		670	682
Zr	0.05	H_2SO_4 (0.1 M), $t = 48$ ч, $j = 20$ мА/см ²	675	
	0.27	H_2SO_4 (0.5 M), $t = 24$ ч, $j = 100$ мА/см ²	720	
	0.8	H_2SO_4 (1 M), $t = 21$ ч, $j = 200$ мА/см ²	771, 902	
Ni	0.05	H_2SO_4 (1 M), $t = 20$ ч, $j = 120$ мА/см ²	237	
	0.1		285	
	0.2		352	
Pd	0.05	H_2SO_4 (0.5 M), $t = 0,5$ ч, $j = 100$ мА/см ²	356	
	0.2	H_2SO_4 (0.1 M), $t = 20$ ч, $j = 90$ мА/см ²	461	

лось в 0.1–1.0 М растворе H_2SO_4 в течение 0.5–72 ч при плотности тока 20–200 мА/см² и нормальных условиях. Образцы разной толщины насыщались водородом до одинаковой концентрации. Материал и размер образца, и параметры насыщения водородом приведены в табл. 1.

Для изучения процессов диффузионного выхода водорода из плоских металлических пластин были выполнены эксперименты по термостимулированному газовыделению (ТСГВ) водорода из образцов различной толщины в вакуум ($< 10^{-5}$ Па)

при нагреве со скоростью 1°С/с. Регистрация выхода водорода при ТСГВ осуществлялась квадрупольным масс-спектрометром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены результаты по ТСГВ водорода из пластинки титана и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. При длительном (>24 ч) катодном насыщении пластинки Ti (рис. 1б) в спектре

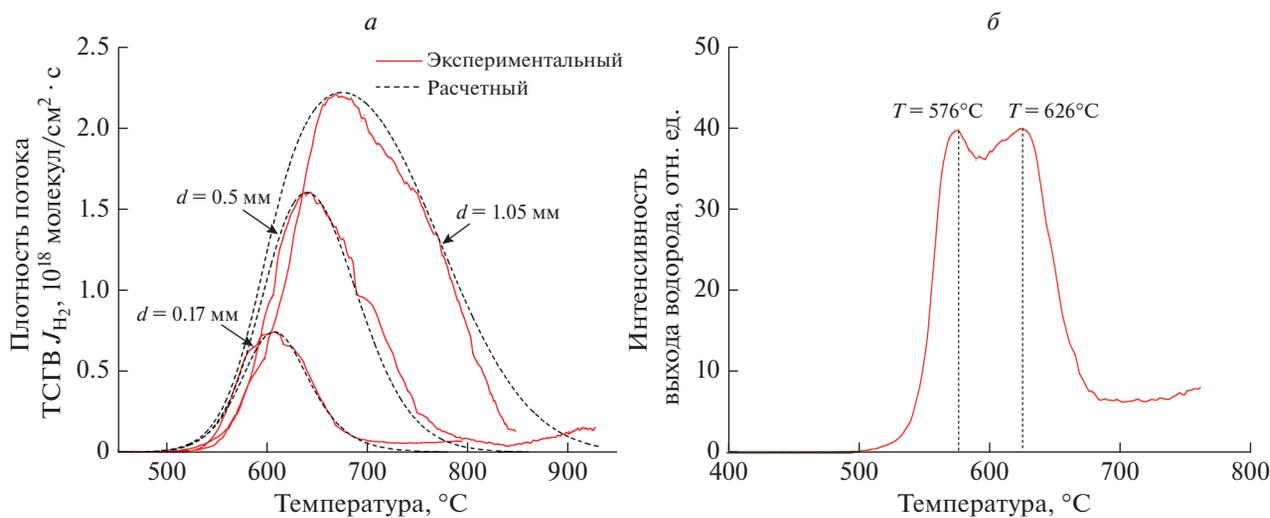


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из пластинок Ti различной толщины. Катодное насыщение в $H_2O + H_2SO_4$ (1M): $d = 0.17–1.05$ мм, $t = 6$ ч, $j = 200$ мА/см² (а); $d = 0.2$ мм, $t = 24$ ч, $j = 40$ мА/см² (б). Скорость нагрева 1°С/с.

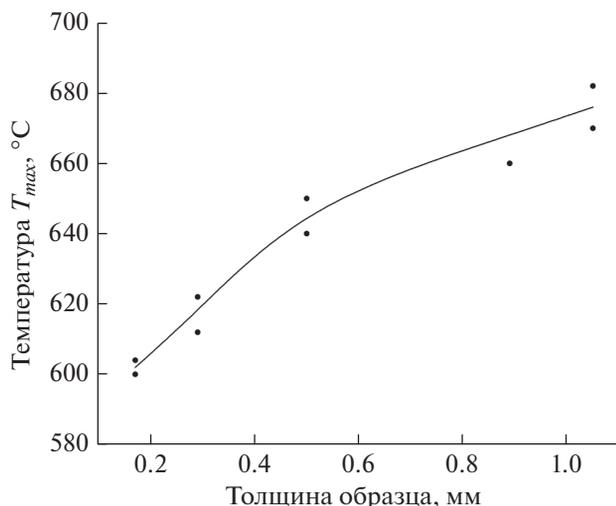


Рис. 2. Зависимость температуры T_{max} достижения максимума интенсивности термогазовыделения водорода от толщины образца титана (катодное насыщение водородом: $H_2O + H_2SO_4$, $t = 6$ ч, $j = 200$ mA/cm^2).

ТСГВ появляется второй высокотемпературный пик, связанный с образованием гидридной фазы [17, 18]. На рис. 2 приведена зависимость положения низкотемпературных максимумов ТСГВ растворенного водорода из пластинок титана различной толщины.

На рис. 3 представлены результаты по ТСГВ водорода из циркония (Э110) и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. Второй, высокотемпературный пик, появляется у Zr при длительном (>20 ч) катодном насыщении образцов Zr водородом и также связан с образованием и накоплением гидридных фаз.

Графики ТСГВ водорода из Ni, Pd представлены на рис. 4 и 5. В данных образцах переходных металлов 4–5 периодов VIII группы водород может накапливаться в значительных количествах в виде твердых растворов, но второго высокотемпературного пика, связанного с разложением гидридных фаз, не наблюдается, даже при значительных временах насыщения их водородом. Температура максимума спектра приведены в табл. 1.

Рассмотрим модель процесса термостимулированного выхода водорода из металлической пластины в режиме линейного нагрева с учетом рекомбинации атомов и десорбции молекул водорода с поверхности пластины.

Диффузионную составляющую процесса термостимулированного выхода водорода опишем одномерным уравнением диффузии. Координата x направлена перпендикулярно боковым граням

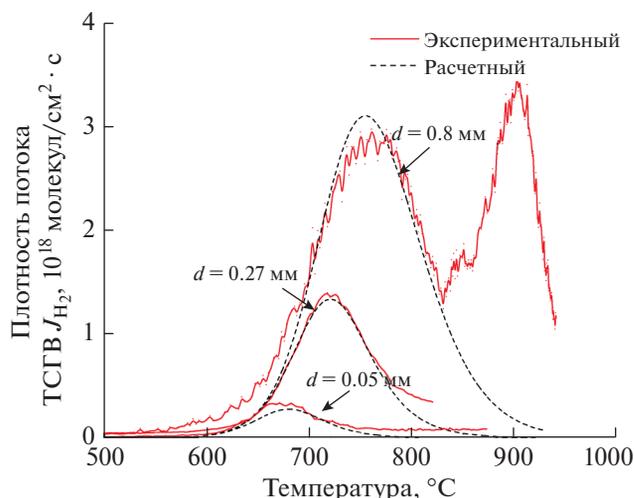


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газовыделения из пластинок Zr различной толщины $d = 0.05–0.8$ мм. Катодное насыщение: $t = 21–48$ ч, $j = 20–200$ mA/cm^2 , $H_2O + H_2SO_4$ (0.1–1 М). Скорость нагрева $1^\circ C/c$.

пластины, начало координат $x = 0$ в центре пластины [17]:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$D(t) = D_0 \exp \left[-\frac{E_{dif}}{k(T_0 + \beta t)} \right],$$

где D_0 – коэффициенте диффузии атома водорода в металлах, D_0 – предэкспоненциальный множитель в коэффициенте диффузии, E_{dif} – энергия активации диффузии, T_0 – исходная температура образца, β – скорость нагрева ($^\circ C/c$). В нашем случае нагрев линейный и $\beta = 1^\circ C/c$. В объеме образца водород изначально распределен равномерно $n(x, t=0) = n_0$. Для “тонких” образцов, при временах, определяемых неравенством $\int_0^t D(\tau) d\tau \geq 4.5 \cdot 10^{-2} d^2$, начальное распределение водорода в образцах несущественно.

Выход водорода на поверхность не обязательно должен сопровождаться его десорбцией. Масс-спектрометрические измерения показывают, что водород десорбируется в молекулярной форме, в то время как в объеме металла водород преимущественно находится в атомарной форме или даже отдает свой электрон решетке. Десорбироваться с поверхности в атомарной форме водороду энергетически очень невыгодно. Существенный энергетический выигрыш достигается после рекомбинации атомов на поверхности в молекулу. Кинетический механизм, описывающий диффузионный

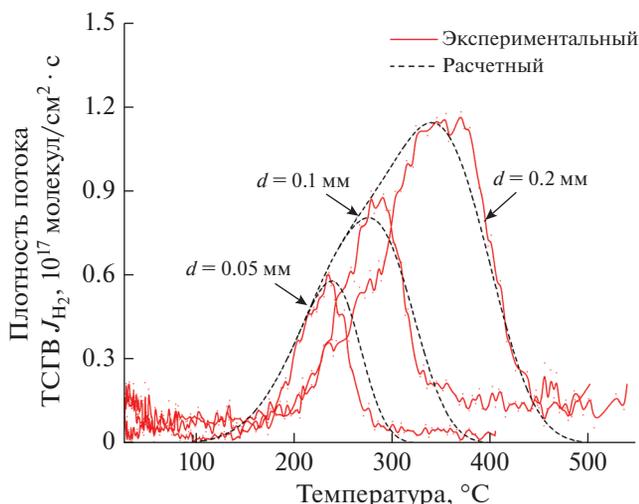


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газыделения из пластинок Ni различной толщины $d = 0.05\text{--}0.2$ мм. Катодное насыщение: $t = 20$ ч, $j = 120$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (1 М). Скорость нагрева 1°C/с.

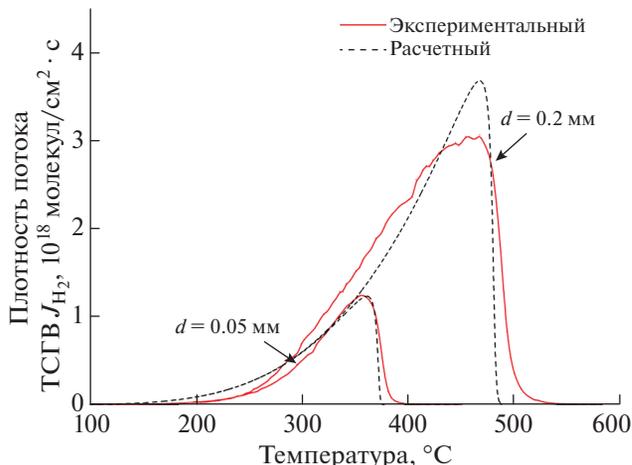
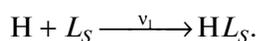


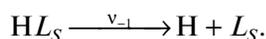
Рис. 5. Экспериментальные и расчетные зависимости плотности потока водорода термостимулированного газыделения из пластинок Pd различной толщины $d = 0.05\text{--}0.2$ мм. Катодное насыщение: $t = 0.5\text{--}20$ ч, $j = 90\text{--}120$ мА/см², H₂O + H₂SO₄ (0.1–0.5 М). Скорость нагрева 1°C/с.

выход атомов водорода на поверхность, ударную или диффузионную рекомбинацию атомов и десорбцию молекул включает следующие стадии [19, 20]:

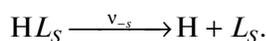
1. Диффузионный выход атомов Н из объема на поверхность:



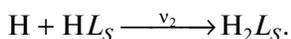
2. Десорбция атомов Н с поверхности:



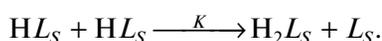
3. Диффузионный уход атома Н с поверхности в объем:



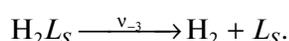
4. Ударная рекомбинация (механизм Или–Ридила) атомов Н:



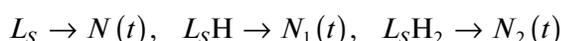
5. Диффузионная рекомбинация (механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда) атомов Н:



6. Десорбция молекулы H₂:



где L_S – места адсорбции водорода на поверхности. Над стрелками указаны относительные вероятности v_i и скорости K (см²·с⁻¹) процессов. Введем обозначения для поверхностных концентраций:



и запишем систему кинетических уравнений, описывающую процессы диффузионного выхода и

рекомбинации атомов на поверхности, процессы десорбции атомов и молекул с поверхности в вакуум [21]:

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = v_1 N(t) - v_2(N_1(t) = \\ = 2KN_1^2(t) - v_{-1}N_1(t) - v_{-s}N_1(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = v_2 N_1(t) + KN_1^2(t) - v_{-3}N_2(t) \end{cases} \quad (2)$$

$$v_{1,2} = \sigma_{1,2} v_{dif} n \left(\pm \frac{d}{2}, t \right), \quad \sigma_{1,2} = \sigma_{10,20} \exp \left(-\frac{E_{1,2}}{kT} \right),$$

$$v_{dif} = \frac{D(t)}{l_D}, \quad l_D = \sqrt{D(t)\tau}, \quad v_{-1,-3} = v_{-10,-30} \times$$

$$\times \exp \left(-\frac{E_{-1,-3}}{kT} \right), \quad v_{-s} = v_{-s0} \exp \left(-\frac{E_{-s}}{kT} \right),$$

$$K = K_0 \exp \left(-\frac{E_K}{kT} \right),$$

где $\sigma_{1,2}$, $E_{1,2}$, E_K – сечения и энергии активации абсорбции и рекомбинации атомов на поверхности; l_D – расстояние диффузионного скачка (~3 Å); τ^{-1} – скорость диффузионного скачка атома Н с поверхности в объем (~10¹³ с⁻¹); $v_{-10,-30}$, $E_{-1,-3}$ – частотные факторы и энергии активации десорбции атомов и молекул водорода с поверхности пластины; v_{-s0} , E_{-s} – частотный фактор и энергия активации диффузии атомов водорода с поверхности в объем.

Полное число мест адсорбции N_0 на поверхности будем считать постоянным:

$$N(t) + N_1(t) + N_2(t) = N_0.$$

Таблица 2. Параметры в результатах моделирования диффузии водорода в Ti и Zr

Образец	Ti	Zr
Граничное условие	$\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) N_1^2(t);$	
	$\pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big _{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp K'_0 \exp\left(-\frac{E'_K}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right).$	
$n_{(H)}, \text{см}^{-3}$	$8 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{22}$
$E_{dif}, \text{эВ}$	0.55	0.43
$D_0, 10^{-3} \text{см}^2/\text{с}$	10	3.7
$K'_0, \text{см}^4/\text{с}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$
$E'_K, \text{эВ}$	3	3.3

Таблица 3. Параметры в результатах моделирования диффузии водорода в Pd и Ni

Образец	$D_0, 10^{-3} \text{см}^2/\text{с}$	$\sigma_{10}, \text{см}^2$	$K_0, \text{см}^2/\text{с}$	$v_{-30}, \text{с}^{-1}$
Pd	1.7	10^{-17}	10^{-8}	10^6
Ni	8	$6 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^8$
$n_{(H)}, \text{см}^{-3}$	$E_{dif}, \text{эВ}$	$E_1, \text{эВ}$	$E_K, \text{эВ}$	$E_{-3}, \text{эВ}$
H-Pd	$8 \cdot 10^{22}$	0.23	0.38	0.47
H-Ni	$4 \cdot 10^{21}$	0.5	0.37	0.3

Из-за различных адсорбционных свойств водорода основные лимитирующие стадии десорбции водорода с поверхности металла для Ti, Zr и Ni, Pd различны. Для Ti и Zr наиболее важной стадией, ограничивающей десорбцию водорода на поверхности, является рекомбинация атомов водорода на поверхности, что было признано во многих исследованиях [22, 23]. Поэтому нет необходимости рассматривать все стадии процесса десорбции водорода на поверхности. Использование следующих граничных условий для описания поверхностной реорганизации водорода может хорошо моделировать процесс термодесорбции водорода в этих металлах:

$$\begin{aligned} \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} &= \mp K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) N_1^2(t); \\ \pm D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} &= \mp K'_0 \exp\left(-\frac{E'_K}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right). \end{aligned} \quad (3)$$

Учет процессов рекомбинации атомов на поверхности в реакциях первого и второго порядка, десорбции молекул H_2 позволяет качественно и количественно верно описать кривые ТСГВ для Ti (рис. 1) и Zr (рис. 3) при значениях параметров и граничных условиях, приведенных в таблице 2.

Для Ni и Pd, с учетом диффузии, рекомбинации и десорбции водорода, через следующие сложные граничные условия и параметры (табл. 3), расчетные результаты показаны на рис. 4 и 5. Гра-

ничные условия выводятся из решения следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp \sigma_1 v_{dif} n \left(\pm \frac{d}{2}, t\right) N, \\ \frac{dN_1}{dt} = \sigma_1 v_{dif} n \left(\pm \frac{d}{2}, t\right) N - 2KN_1^2 \\ \frac{dN_2}{dt} = KN_1^2 - v_{-3} N_2 \\ N_0 = N + N_1 + N_2 \end{cases} \quad (4)$$

Видно, что 1) максимум газовой выделенности в образцах различной толщины достигается при тем больших температурах, чем толще образец; 2) результаты моделирования согласуются с результатами экспериментов при Ti (0.17–1.05 мм), Zr (0.05–0.8 мм), Ni (0.05–0.2 мм), Pd (0.05–0.2 мм). Выделение водорода в образцах разной толщины при низких температурах происходит примерно с одинаковой интенсивностью, что связано с одинаковой концентрацией водорода на поверхности образцов разной толщины при низких температурах. При повышении температуры из-за десорбции водорода концентрация водорода на поверхности тонкого материала быстро падает, поэтому пик десорбции появляется при относительно низкой температуре. В толстых материалах, поскольку водород в объеме непрерывно диффундирует к поверхности, концентрация водорода на по-

верхности поддерживается на более высоком уровне, поэтому пик десорбции появляется при более высокой температуре и имеет более высокую плотность потока.

Небольшое отклонение результатов моделирования и эксперимента в толстых образцах может быть связано с тем, что начальная концентрация водорода в толстых материалах несколько ниже, чем в тонких образцах, а при моделировании использовались одинаковые начальные условия для образцов разной толщины. Поэтому в экспериментальных результатах температура, при которой водород начинает десорбироваться, будет выше, чем в результатах моделирования, а кривая десорбции станет уже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследован термостимулированный выход водорода в режиме линейного нагрева ($1^\circ\text{C}/\text{c}$) из плоскопараллельных пластинок металлов Ti, Zr, Ni и Pd различной толщины (0.05–1 мм) предварительно насыщенных водородом электролитическим методом.

Предложена общая модель термогазовыделения водорода из Ti, Zr, Ni и Pd и смоделированы нестационарные процессы диффузионного выхода водорода из предварительно насыщенных водородом плоских образцов Ti, Zr, Ni, Pd. Предложены, разработаны и освоены программы для численного моделирования процессов термодесорбции.

С учетом рекомбинации атомов на поверхности в реакциях первого и второго порядка, десорбции молекул H_2 процесс термогазовыделения водорода из Ti, Zr, Ni, Pd при линейном нагреве ($1^\circ\text{C}/\text{c}$) моделируется на основе уравнения диффузии и соответствующих граничных условий.

Учтены кинетические особенности процессов выхода и накопления атомов водорода на поверхности, образования молекул водорода и их десорбции при описании экспериментальных кривых ТСГВ. Получены корреляции между толщиной образца, скоростью нагрева и температурой положения максимума пика плотности потока выделяющегося водорода на спектрах ТСГВ в различных материалах в условиях диффузионной и десорбционной лимитирующих стадий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bellosta von Colbe J., Ares J.-R., Barale J. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. No. 15. P. 7780.
2. *Hirscher M.* Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage. Wiley-VCH, 2010. 373 p.
3. *Schlapbach L., Züttel A.* // Nature. 2001. V. 414. No. 6861. P. 353.
4. *Varin R.A., Czujko T., Wronski Z.S.* Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Boston: Springer US, 2009.
5. *Yamamoto S.* // Mater. Trans. 2004. V. 45. No. 8. P. 2647.
6. *Kimura A.* // Mater. Trans. 2005. V. 46. No. 3. P. 394.
7. *Pundt A., Kirchheim R.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. No. 1. P. 555.
8. *Čížek J., Melikhova O., Vlček M. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2013. V. 38. No. 27. Art. No. 12115.
9. *Eliezer D., Eliaz N., Senkov O.N., Froes F.H.* // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. No. 1. P. 220.
10. *Hong E., Dunand D.C., Choe H.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2010. V. 35. No. 11. P. 5708.
11. *Levdanskii V.V., Smolik J., Moravec P.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2007. V. 80. No. 2. P. 329.
12. *Lototskyy M.V., Yartys V.A., Pollet B.G., Bowman R.C.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. V. 39. No. 11. P. 5818.
13. *Djukic M.B., Bakic G M., Zeravcic V.S. et al.* // Corrosion. 2016. V. 72. No. 7. P. 943.
14. *Esaklul K.A.* // In: Trends in oil and gas corrosion research and technologies. Elsevier, 2017. P. 315.
15. *Popov B.N., Lee J.W., Djukic M.B.* // In: Handbook of environmental degradation of materials. Elsevier, 2018. P. 133.
16. *Tyurin Y., Chernov I.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2002. V. 27. No. 7–8. P. 829.
17. *Tyurin Y.I., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. No. 36. Art. No. 20223.
18. *Rokhmanenkov A.S., Kuksin A.Y., Yanilkin A.V.* // Phys. Met. Metallogr. 2017. V. 118. No. 1. P. 28.
19. *Tyurin Y.I., Nikitenkov N.N., Sigfusson I.T. et al.* // Vacuum. 2016. V. 131. P. 73.
20. *Kristinsdóttir L., Skúlason E.* // Surf. Sci. 2012. V. 606. No. 17–18. P. 1400.
21. *Tyurin Y.I., Nikitenkov N.N., Sypchenko V.S. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. No. 37. Art. No. 19523.
22. *Rokhmanenkov A.S.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. V. 42. No. 35. Art. No. 22610.
23. *Juillet C., Tupin M., Martin F. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. No. 39. Art. No. 21264.

Simulation of thermally stimulated hydrogen desorption from Ti, Zr, Pd, Ni

Hongru Zhang^a, N. N. Nikitenkov^a, V. S. Sypchenko^a, Ma Xiaole^a, Yu. I. Tyurin^a, *

^a National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: tyurin@tpu.ru

Thermo-stimulated hydrogen release (TSHR) at linear heating (1°C s^{-1}) from Ti, Zr, Pd, Ni with various thicknesses (0.05–1 mm) was investigated. The models of hydrogen release were considering, considering the diffusion of hydrogen atoms to the surface and the formation and desorption of hydrogen molecules from the surface. Based on the models and experimental TSHR spectra, a program for simulating the hydrogen release process was developed.

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПРИ НАКЛОННОМ НАПЫЛЕНИИ КОБАЛЬТА

© 2022 г. О. С. Трушин¹*, А. А. Попов¹, А. Н. Пестова¹, Л. А. Мазалецкий¹,
А. А. Акулов², А. А. Ломов³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук, Ярославский филиал, Ярославль, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова”, Ярославль, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: otrushin@gmail.com

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Методом электронно-лучевого испарения получены тонкие пленки Со на наклонных подложках Si(001). Показано, что структура пленок сильно зависит от угла наклона подложки к направлению движения осаждаемых частиц. Установлено, что при углах падения испаряемого материала на подложку более 80° (скользящее напыление) на поверхности подложки формируются массивы отдельно стоящих наноколонн Со с сечением ~25 нм и аспектным отношением (длина/поперечный размер) не менее 15. При этом магнитная легкая ось пленки ориентируется вдоль оси наноколонн, что приводит к появлению нормальной компоненты вектора намагничивания к поверхности пленки.

DOI: 10.31857/S0367676522050283

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в области микроэлектроники во многом обусловлен совершенствованием технологии получения тонких пленок. Управляя параметрами текстуры пленок в процессе их роста можно направленно изменять их свойства, достигая тем самым требуемых функциональных характеристик [1]. Перспективным методом формирования пленок с особыми свойствами является их наноструктурирование в процессе роста. Формирование однородных и хорошо упорядоченных массивов наноструктур на поверхности позволяет существенно изменять электрофизические, магнитные и оптические свойства пленок. Одним из известных технологических приемов, позволяющих обеспечить рост наноструктур, является напыление под углом. Это относительно недорогая технология, которая легко реализуется в условиях массового производства. Данный метод получения пленок привлек к себе в последние годы значительный интерес и ему посвящены множество работ (см, например, [2, 3]). Известно, что этим методом можно получать наноструктуры разной формы и размера, от наклонных нанопроволок и наноспиралей до вертикальных наноколонн [2]. Установлено, что причиной наноструктурирования пленок

в условиях наклонного напыления является эффект затенения, состоящий в том, что кристаллиты, получившие случайное преимущество в росте на начальных этапах, подавляя в дальнейшем рост соседей, перехватывая поток падающих на поверхность атомов и, тем самым, формируя поры. Данный эффект убедительно воспроизводится в рамках компьютерного моделирования методами Монте-Карло [4] и молекулярной динамики [5].

Одной из важных функциональных характеристик магнитных пленок является их магнитная анизотропия. Магнитные пленки, у которых ось магнитной анизотропии направлена под углом к поверхности, представляют значительный интерес для совершенствования технологии записи информации на жесткий диск [6]. В [7–10] была продемонстрирована возможность изменения магнитной анизотропии тонких пленок кобальта, получаемых при наклонном напылении. Целью настоящей работы было нахождение оптимальных условий наноструктурирования пленок Со на кремниевой подложке в условиях наклонного напыления и формирования массивов наноколонн с высоким аспектным отношением. Такие наноколонны должны обеспечить необходимые

свойства магнитной анизотропии пленки и ориентацию легкой оси под углом к подложке.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Подходящей технологией для экспериментов по наклонному напылению является электронно-лучевое испарение. Этот метод сочетает достаточно высокий рабочий вакуум и однородный поток распыляемого материала. Упрощенная схема эксперимента представлена на рис. 1. Ранее данным методом нами были получены наноструктурированные пленки Al на кремниевой подложке [11]. В настоящей работе эксперименты по напылению пленок кобальта на наклонную подложку проводили на установке электронно-лучевого испарения Оратория-9. Условия напыления были следующие: базовый вакуум – $4 \cdot 10^{-6}$ Торр; напряжение электронного луча – 8 кВ; ток – 0.5 А. В качестве подложки использовался кусок стандартной пластины монокристаллического кремния с ориентацией (001) со слоем термического окисла толщиной 300 нм прямоугольной формы, размером 20×15 мм. Чтобы обеспечить одинаковые условия напыления для разных углов наклона подложки была изготовлена специальная оснастка, позволяющая одновременно располагать 6 образцов с варьируемыми углами наклона. Расстояние от испарителя до подложки составляло около 1 м. Такое значительное удаление от источника напыляемого материала обеспечивало высокий уровень однородности потока. За одно напыление было получено 6 образцов с разными углами напыления в диапазоне от 50° до 85° . Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Скорость роста пленок при этом варьировалась в диапазоне от 0.9 до $1.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ при изменении угла наклона подложки. Получаемые в этих условиях пленки обладали хорошей адгезией и имели гладкую поверхность, характеризующую металлическим блеском.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные экспериментальные образцы далее подвергались различным видам анализа. Исследования морфологии поверхности полученных пленок проводились методами сканирующей электронной микроскопии (Surfa 40) и атомно-силовой микроскопии (СММ-2000). Проведенные исследования показали, что для углов наклона подложки выше 70° наблюдается процесс наноструктурирования пленки, сопровождаемый увеличением пористости. При этом степень пористости растет с ростом угла наклона. Кроме того, наклон нановолокон к нормали увеличивается, и толщина пленки снижается. Для обеспечения высоких функциональных характеристик наноструктурированных пленок необходимо добивать-

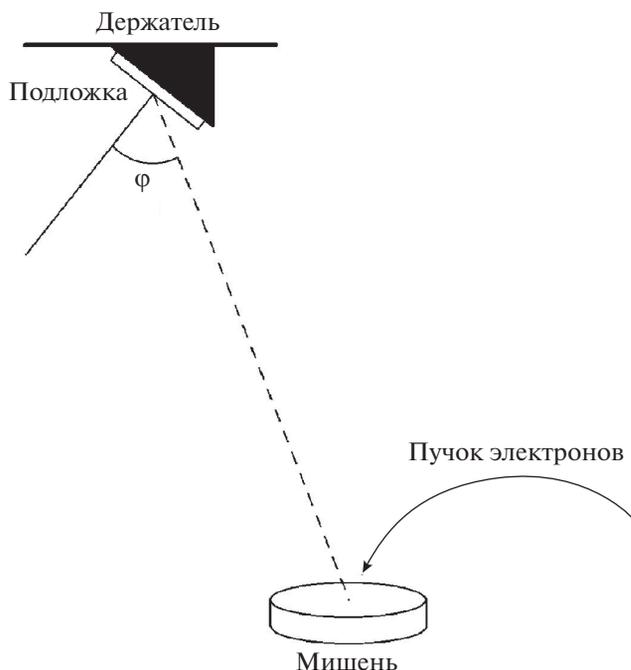


Рис. 1. Схема эксперимента для напыления пленок под углом.

ся получения хорошо разделенных нановолокон с высоким аспектным отношением. Проведенные исследования показали, что оптимальные условия для этого реализуются при максимальных используемых углах наклона подложки в процессе роста.

На рис. 2а представлен вид поперечного среза пленки, напыленной под углом $\varphi = 85^\circ$, полученный методом сканирующей электронной микроскопии. Видно, что в данных условиях формируется наклонная волокнистая структура, состоящая из наноколонн длиной несколько сотен нанометров и диаметром несколько десятков нанометров. Их наклон к нормали составляет около 60° .

Более полное представление о морфологии пленки дает вид сверху на ее поверхность, представленный на рис. 2б. Из анализа данного рисунка можно заключить, что отдельные волокна кобальта имеют форму узких плоских нанополосок шириной меньше 30 нм и толщиной до 5 нм. Эти нанополоски разделены большим объемом пор.

Данные наблюдения также подтверждают результаты атомно-силовой микроскопии, представленные на рис. 2в. Анализ этого рисунка показывает, что поверхность пленок кобальта представляет совокупность наклонных нанозерен, разделенных большим количеством пор. Из-за специфики методики атомно-силовой микроскопии (в процессе сканирования зонд может совершать только вертикальные смещения) полученное изображение поверхности образца несколько отличается от того,

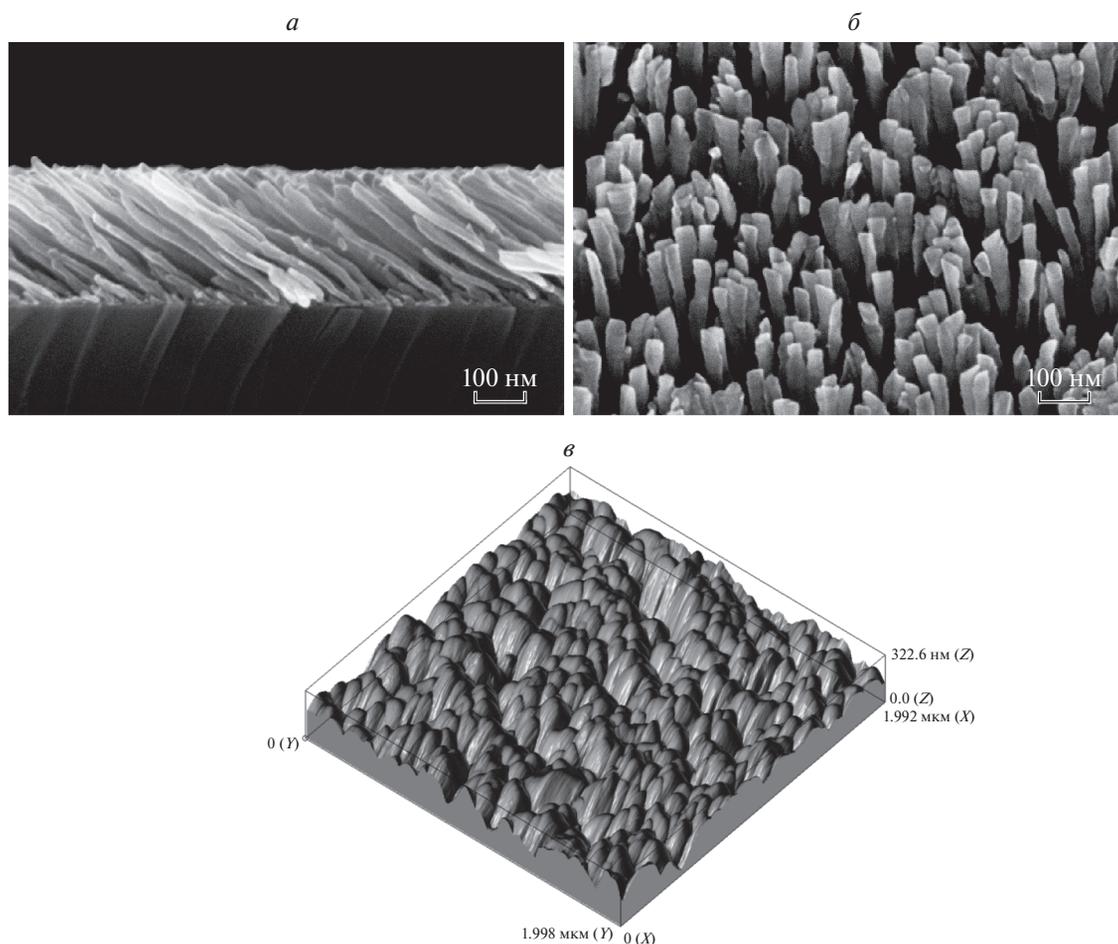


Рис. 2. Изображения поперечного среза пленки Co напыленной под углом 85° и вид сверху на ее поверхность, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (Supra 40) (а). Изображение поверхности той же пленки Co, полученное методом атомно-силовой микроскопии (СММ-2000). Размер области сканирования 2×2 мкм (б).

что дает сканирующая электронная микроскопия. В частности, на рис. 2в несколько зерен сливаются в единый конгломерат и размер зерен несколько больше, чем на рис. 2а. Однако общий характер картины роста вполне согласуется.

Для полученных таким образом пленок были проведены измерения их магнитных характеристик с использованием вибромагнетометра Lake-Shore VSM. Соответствующие кривые перемагничивания для двух различных углов наклона (50° и 80°) представлены на рис. 3. Для определения направления легкой оси пленки измерения проводили для трех ориентаций внешнего поля по отношению к осям образца. В случае, когда внешнее поле направлено параллельно плоскости пленки имеются два варианта его ориентации по отношению к плоскости наклона пленки в процессе роста (параллельно и перпендикулярно). Таким образом, для каждого образца были получены 3 кривые, соответствующие разным вариантам ориентации внешнего поля. Анализ рис. 3а и

3б показывает, что для образца напыленного под углом 50° легкая ось лежит в плоскости пленки и направлена перпендикулярно плоскости наклона образца. С другой стороны, для образца напыленного под углом 80° (см. рис. 3в и 3г) легкая ось наклонена к поверхности образца и ориентирована практически вдоль оси нановолокон. Этот вывод подтверждается соображениями на основе учета геометрии нановолокон. Высокое аспектное отношение длина/поперечный размер обеспечивает существенный вклад в полную энергию фактора анизотропии формы. Для такой геометрии минимизации магнитостатической энергии требует ориентации намагниченности вдоль оси нановолокна.

Таким образом, результаты этих измерений подтвердили обнаруженную ранее [7–10] тенденцию изменения ориентации легкой оси намагничивания с ростом угла наклона подложки. При больших углах наклона она ориентируется вдоль оси наново-

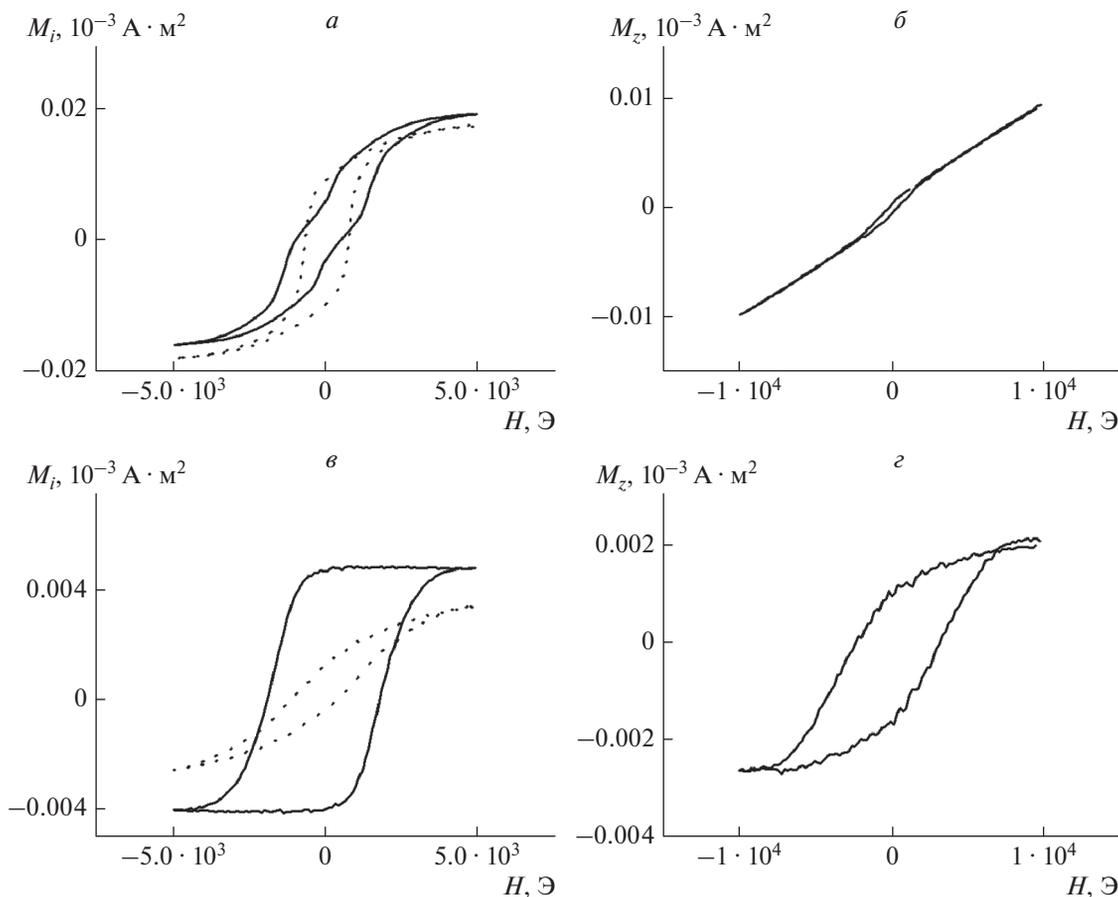


Рис. 3. Кривые перемагничивания во внешнем поле пленок Co, напыленных под разными углами: угол наклона при напылении 50°, внешнее поле в плоскости пленки, сплошная кривая — поле направлено вдоль плоскости наклона; точечная кривая — поле направлено перпендикулярно плоскости наклона (а); угол наклона при напылении 50°, внешнее поле по нормали к плоскости пленки (б); угол наклона при напылении 80°, внешнее поле в плоскости пленки, сплошная кривая — поле направлено вдоль плоскости наклона (в); точечная кривая — поле направлено перпендикулярно плоскости наклона; угол наклона при напылении 80°, внешнее поле по нормали к плоскости пленки (г).

локон, обеспечивая, тем самым, наклон вектора намагничивания к поверхности пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных экспериментов, установлено, что при больших углах наклона подложки (более 70°) происходит наноструктурирование пленки кобальта. Оптимальные условия наноструктурирования достигаются при угле наклона подложки 85°. В этих условиях формируется наклонная волокнистая структура с поперечными размерами волокон до 30 нм. При этом легкая ось ориентируется вдоль оси нановолокон, обеспечивая, тем самым, наклон вектора намагничивания к поверхности пленки. Данная морфология может быть перспективной для применения в области наносенсорики и нанокатализа, а также для создания оптически активных поверхностей и в качестве среды высокоплотной магнитной записи информации.

Данная работа была выполнена на оборудовании центра коллективного пользования научным оборудованием “Диагностика микро- и наноструктур” в рамках темы государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ № FFNN-2022-0018 “Фундаментальные и поисковые исследования в области создания приборных структур и активных сред для хранения информации на основе элементов спинтроники и мемристорного эффекта”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Амиров И.И., Селюков Р.В., Наумов В.В., Горлачев Е.С.* // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 1. С. 3; *Amirov I.I., Selyukov R.V., Naumov V.V., Gorlachev E.S.* // Russ. Microelectr. 2021. V. 50. No. 1. P. 1.
2. *Barranco A., Borrás A., González-Elipé A.R., Palmero A.* // Progr. Mater. Sci. 2016. V. 76. P. 59.

3. *Hawkeye M.M., Taschuk M.T., Brett M.J.* Glancing angle deposition of thin films. London: John Wiley & Sons Ltd, 2014. 299 p.
4. *Bouaouina B., Mastail C., Besnard A. et al.* // Mater. Des. 2018. V. 160. P. 338.
5. *Hubartt B.C., Liu X., Amar J.G.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. Art. No. 083517.
6. *Piramanayagam S.N.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. Art. No. 011301.
7. *Bubendorff J.L., Zabrocki S., Garreau G. et al.* // Europhys. Lett. 2006. V. 75. No. 1. P. 119.
8. *Kondorsky E. I., Denisov P.P.* // IEEE Trans. Magn. 1970. V. mag-6. No. 2. P. 167.
9. *Lisfi A., Lodder J.C., Wormeester H., Poelsema B.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. Art. No. 174420.
10. *Tang F., Liu D.-L., Ye D.-X. et al.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. No. 7. P. 4194.
11. *Трушин О.С., Попов А.А., Пестова А.Н. и др.* // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 12. С. 31; *Trushin O.S., Popov A.A., Pestova A.N. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. P. 613.

Nanostructuring at oblique angle deposition of cobalt

O. S. Trushin^{a, *}, A. A. Popov^a, A. N. Pestova^a, L. A. Mazaletsky^a, A. A. Akulov^b, A. A. Lomov^c

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

^b *Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150007 Russia*

^c *Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218 Russia*

*e-mail: otrushin@gmail.com

Thin Co films have been deposited on inclined Si (001) substrates by electron beam evaporation. It is shown that the structure of the films strongly depends on the angle of inclination of the substrate to the direction of motion of the deposited particles. It was found that at angles of incidence of the evaporated material of more than 80 degrees (grazing deposition), arrays of free-standing Co nanocolumns with a cross section of 25 nm and an aspect ratio (length/transverse size) of at least 15 are formed on the substrate surface. In this case, the magnetic easy axis of the film is oriented along the axis of the nanocolumns, which leads to the appearance of a normal component of the magnetization vector to the film surface.

УДК 538.931:538.971

ВЛИЯНИЕ ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДИФФУЗИИ НА ПРОФИЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИНТЕРФЕЙСЕ “ПЛЕНКА–ПОДЛОЖКА”

© 2022 г. С. В. Томилин¹, *, А. А. Федоренко¹, В. Н. Бержанский¹, О. А. Томилина¹

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

*E-mail: tomlin_zni@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Представлены результаты исследования влияния ионно-стимулированной диффузии на наблюдаемый профиль распределения химических элементов на интерфейсе “пленка–подложка” в процессе анализа методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Исследованы напыленные пленки феррит-гранатов на подложке гадолиний-галлиевого граната до и после грануляции методом термического отжига. Показана роль процессов диффузии на формирование профиля распределения элементов на интерфейсе “пленка–подложка”. Предложена методика восстановления “реальной” формы профиля интерфейса без учета воздействия ионного потока на пленку.

DOI: 10.31857/S0367676522050271

ВВЕДЕНИЕ

Физика микро- и наноматериалов во многом обусловлена свойствами их поверхности, при этом поверхность может быть или свободная (как правило контактирует с газами или вакуумом), или представляет собой границу раздела (как правило, двух конденсированных веществ, например граница раздела пленки и подложки). Поэтому формирование поверхности и приповерхностных слоев с заданными физико-химическими свойствами является одной из ключевых задач микро- и нанотехнологии.

Для анализа профиля распределения химических элементов вблизи поверхности образца и на интерфейсах тонких пленок с подложкой часто используются методы ионного распыления поверхности с последующим анализом химического состава либо распыленного материала (методы лазерной и вторичной ионной масс-спектрометрии, эмиссионной спектроскопии тлеющего и дугового разряда и т.д.), либо непосредственно поверхности после травления (Оже-спектроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ и т.д.) [1–8]. Таким образом, стравливая послойно образец и анализируя его химический состав, можно получить картину профиля распределения элементов. Однако, опыт показывает, что полученные таким образом профили отличаются от реального распределения элементов.

Особенно отчетливо это наблюдается при анализе резких границ тонкопленочных интерфейсов и гетеропереходов, и проявляется в виде размытия экспериментально измеренного профиля часто с заметной асимметрией [9–14]. Это обусловлено тем, что при бомбардировке поверхности направленным потоком высокоэнергетических ионов в приповерхностных слоях возникает диффузионное перемешивание атомов (ионно-стимулированная диффузия), что и приводит к искажению данных о реальном профиле распределения элементов. Настоящая работа посвящена исследованию и анализу влияния различных механизмов диффузии на формирование профиля распределения химических элементов на интерфейсе “пленка подложка”, а также оценке возможности восстановления “реального” профиля распределения элементов (до воздействия ионного пучка).

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе исследованы пленки висмут-замещенного феррит-граната до и после термообработки. Экспериментальный анализ профиля распределения химических элементов на интерфейсе пленка подложка выполнен методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Теоретическая оценка влияния раз-

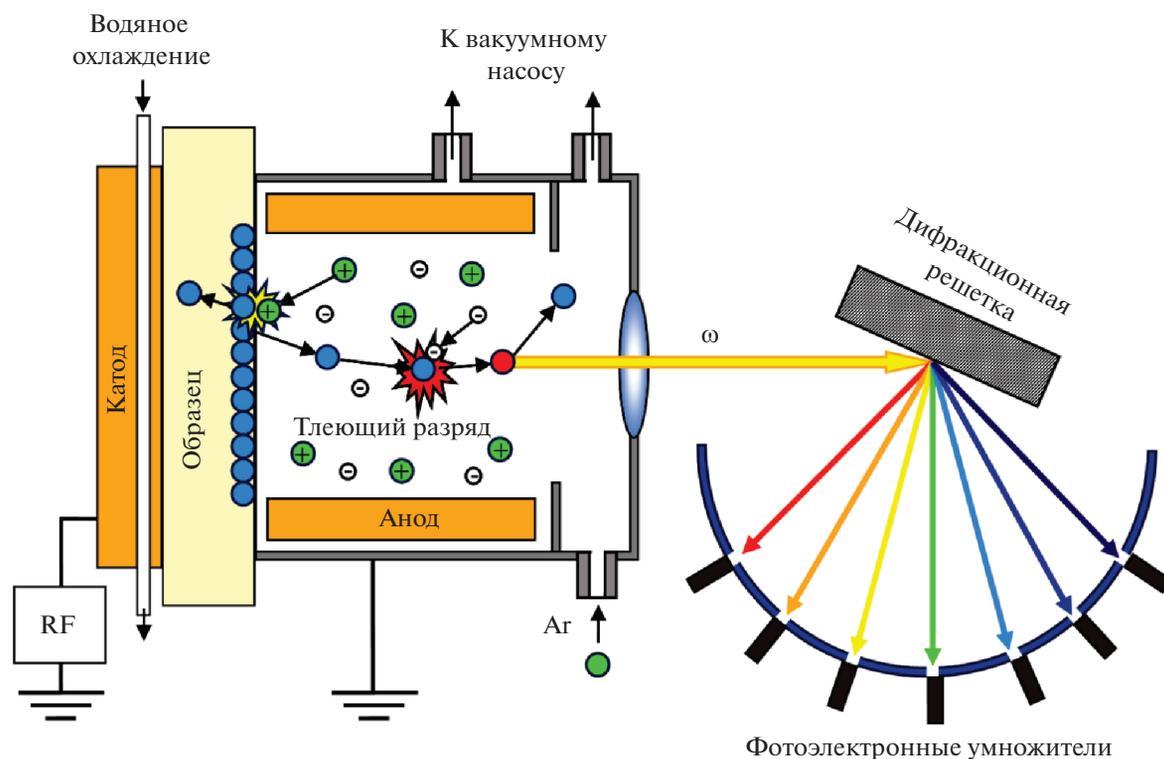


Рис. 1. Схема метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего ВЧ-разряда.

личных механизмов диффузии на формирование профиля распределения элементов осуществлялась методом численного решения уравнения диффузии в приближении пространственно-временной дискретизации.

Получение образцов

Образцы пленок висмут-замещенного феррит-граната (BiIG) получены методом ионно-реактивного распыления мишени состава $\text{Bi}_{1.0}\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Fe}_{4.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{12}$ в атмосфере Ar (25 мол. %) + O_2 (75 мол. %) при давлении $P = 8.7 \cdot 10^{-2}$ Па (давление остаточных газов не хуже $P_{\text{res}} = 10^{-3}$ Па). В качестве подложек использованы пластины толщиной 500 мкм из полированного монокристалла гадолиний-галлиевого граната $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) с ориентацией поверхности (111). Толщина пленок BiIG/GGG составляла 100 ± 5 нм. Сразу после напыления пленки находились в аморфном состоянии. Кристаллизация пленок осуществлялась методом термического отжига на воздухе при температуре 700°C в течении 20 мин.

Исследование профиля распределения элементов

Для исследования профиля распределения химических элементов на интерфейсе “пленка-подложка” использован метод оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) тлеющего ВЧ-разряда на спектрометре Horiba GD Profiler 2 [12].

Схема метода ОЭС показана на рис. 1.

Распыление поверхности образца происходит за счет бомбардировки ионами аргона. В плазме тлеющего ВЧ-разряда происходит возбуждение атомов распыленного вещества с последующим излучением оптических квантов определенной длины волны. Полученное излучение раскладывается в спектр на дифракционной решетке 2400 штр./мм и анализируется на полихроматоре в режиме реального времени. Интенсивность соответствующих характеристических спектральных линий определяет содержание элементов на поверхности исследуемого образца. Глубина травления определяется посредством пересчета времени травления согласно предварительной калибровке.

Исследования ОЭС проводились при давлении аргона $P_{\text{Ar}} = 200$ Па, мощность разряда составляла 20 Вт, диаметр анодного окна 4 мм. В процессе анализа был использован импульсный режим генерации плазмы посредством подачи коротких пакетов высокочастотных (13.68 МГц) импульсов с частотой 5 кГц с целью проработки интерфейсных зон по глубине с высоким разрешением. Скорость распыления поверхности составляла 2 нм/с.

Анализ диффузионных процессов

Для анализа термоактивированных диффузионных процессов на интерфейсе “пленка–подложка”, возникающих при термической обработке гранатов, выполняется численное решение одномерного классического уравнения диффузии, записанного в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_x \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right) = -\frac{\partial}{\partial x} \varphi(x, t), \quad (1)$$

где $C(x, t)$ – одномерная динамическая функция пространственного распределения концентрации химического элемента, D_x – коэффициент диффузии в направлении x , $\varphi(x, t)$ – одномерное динамическое поле диффузионных потоков.

Данное уравнение решается в приближении пространственно-временной дискретизации, т.е. изменение концентрации химического элемента ∂C на интервале ∂x через промежуток времени ∂t находится через разность потоков $\partial \varphi$ на границах этого интервала (градиент потока). Для этого создается двумерный массив элементов размерностью $[k; 2k]$:

$$C_{i,j} = \begin{pmatrix} C_{1,1} & C_{1,2} & \dots & C_{1,2k} \\ C_{2,1} & C_{2,2} & \dots & C_{2,2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{k,1} & C_{k,2} & \dots & C_{k,2k} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где столбцы задают разбиение пространства на дискретные интервалы ∂x в направлении нормальном к плоскости интерфейса, а строки задают разбиение на единичные интервалы времени ∂t .

В элементы массива (2) записывается вероятность нахождения химического элемента в данном интервале пространства в данный момент времени. В данном массиве столбцы от 0 до k соответствуют пленке, а от $k + 1$ до $2k$ – подложке. В строке 1 задаются начальные условия распределения элементов в пленке и подложке в условно нулевой момент времени, это может быть, как ступенчатый профиль, так и любой заданный. В столбцы 1 и $2k$ записываются граничные условия (как правило, это максимальная вероятность нахождения элемента в пленке и подложке соответственно).

Заполнение остальных элементов массива осуществляется согласно формуле:

$$C_{i,j} = C_{i-1,j} + D'_x (C_{i-1,j-1} + C_{i-1,j+1} - 2C_{i-1,j}), \quad (3)$$

где $D'_x = D_x / \partial x$ – коэффициент диффузии в направлении нормальном к плоскости интерфейса, нормированный на интервал пространственного разбиения.

Таким образом элементы массива в каждой строке i задают пространственное распределение

химического элемента на участке пространства $0 - 2k$ через условный промежуток времени $i - 1$.

Для анализа процесса ионно-стимулированной диффузии, возникающего при распылении элементов пленки ионами Ag^+ , дополнительно учитываются следующие условия:

1) Коэффициент диффузии меняется между слоями по экспоненте начиная от поверхности пленки.

$$D'_x = D'_{0x} \exp(-\lambda/x), \quad (4)$$

где D'_{0x} и λ – вариативные константы, величина которых определяется энергетикой бомбардирующих ионов, пространственным разбиением и подбирается для каждого химического элемента индивидуально.

2) В качестве начальных условий может быть задан ступенчатый профиль распределения химического элемента, произвольный профиль, либо используются выходные данные после расчета профиля при термодиффузии.

3) После каждого временного интервала все граничные условия сдвигаются “вправо” на один пространственный интервал, а все элементы “левее” обнуляются (моделирование распыления поверхности).

4) В качестве выходных данных используется массив крайних “левых” ненулевых значений (на поверхности пленки), получаемых при каждом временном интервале.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ*Профиль распределения элементов в пленке ViIG/GGG*

На рис. 2 показаны профили распределения различных химических элементов по глубине в пленке ViIG/GGG непосредственно после напыления на подложку при комнатной температуре (а) и после термообработки при 700°C в течение 20 мин (б).

На рис. 2 отметим несколько ключевых моментов. Существенное изменение концентрации химических элементов наблюдается в двух областях (выделены на рисунке пунктиром). Область 1 – это внешняя поверхность гранатовой пленки (“surface”), область 2 – граница раздела “пленка–подложка” (“interface”). Анализ профилей в области 2 показывает, что интерфейс имеет некоторое размытие и распределение элементов по глубине имеет асимметричный вид (со стороны пленки более резкое, а со стороны подложки более пологое). Отметим, что при термоактивированной диффузии формируется симметричный профиль распределения элементов (при однородности температурного поля). Следовательно асимметрия не может образоваться в результате тепловой обработ-

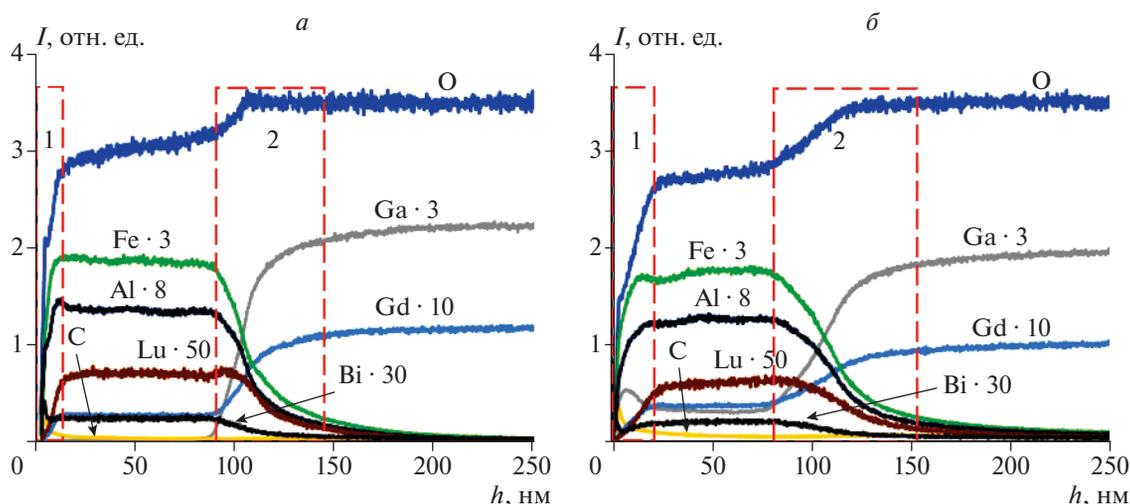


Рис. 2. Профили распределения химических элементов по глубине в пленке BiIG/GGG: после напыления на подложку при комнатной температуре (а); после термообработки на воздухе при 700°C в течение 20 мин (б). В подписи элементов указаны множители кратного увеличения интенсивности для наглядности отображения.

ки, а является следствием ионно-стимулированной (ударной) диффузии в результате бомбардировки поверхности пленки высокоэнергетичными ионами Ag^+ в процессе ее распыления, что является неотъемлемой частью метода исследования на профилометре GD Profiler 2.

Следует отметить, что на рис. 2а (напыление при комнатной температуре без термообработки) вклад термодиффузии минимален и вид профиля обусловлен в основном вкладом от механизма ионно-стимулированной диффузии. Также видно, что после термообработки (рис. 2б) в объеме пленки обнаруживается постоянное присутствие Ga, хотя в составе мишени и в спектрах пленки до термообработки он отсутствует. Некоторое изменение содержания Gd в пленке по отношению к подложке также наблюдается после отжига.

Наиболее характерным является увеличение ширины обеих областей “surface” и “interface” после термообработки, что, несомненно, является следствием проявления термоактивированной диффузии при отжиге.

Изменение интенсивности линии кислорода на интерфейсе не может быть обусловлено изменением его содержания, поскольку в ячейке граната оно составляет 12 формульных единиц как для пленки, так и для подложки. Очевидно, что подобные изменения обусловлены изменением скорости распыления, что и привело к изменению интенсивности свечения разряда. Поэтому при дальнейшем анализе данных интенсивности линий всех элементов сначала нормировались на линию кислорода, а затем на собственное максимальное значение.

Анализ вклада различных диффузионных процессов в формирование профиля распределения химических элементов

На рис. 3 представлены результаты анализа профилей распределения отдельных химических элементов на интерфейсе “пленка–подложка” до и после термообработки. Здесь точки соответствуют экспериментальным результатам, а сплошная линия — отображает результаты модельного анализа. Наблюдается хорошее совпадение теории с экспериментом. Пунктирной линией показаны начальные условия для расчета ионно-стимулированной диффузии, т.е. “реальный” профиль распределения элементов: ступенчатый профиль, сформированный непосредственно после напыления на холодную подложку, либо “размытый” профиль в результате термодиффузии при отжиге. В таблице 1 представлены параметры, используемые при модельном анализе.

На рис. 3а, 3в, 3д, 3ж, 3и представлены профили до термообработки. В данном случае при теоретическом анализе мы пренебрегаем вкладом термодиффузии и считаем “реальный” профиль распределения химических элементов ступенчатым (начальные условия). Граничные условия при этом определяются содержанием элемента в пленке и подложке соответственно. В данном случае наблюдаемый в эксперименте профиль распределения формируется в основном за счет ионно-стимулированной диффузии в результате бомбардировки поверхности высокоэнергетичными ионами.

Таким образом, при исследовании пленки до термообработки, наблюдаемый экспериментально профиль распределения элементов является по большей части артефактом, обусловленным

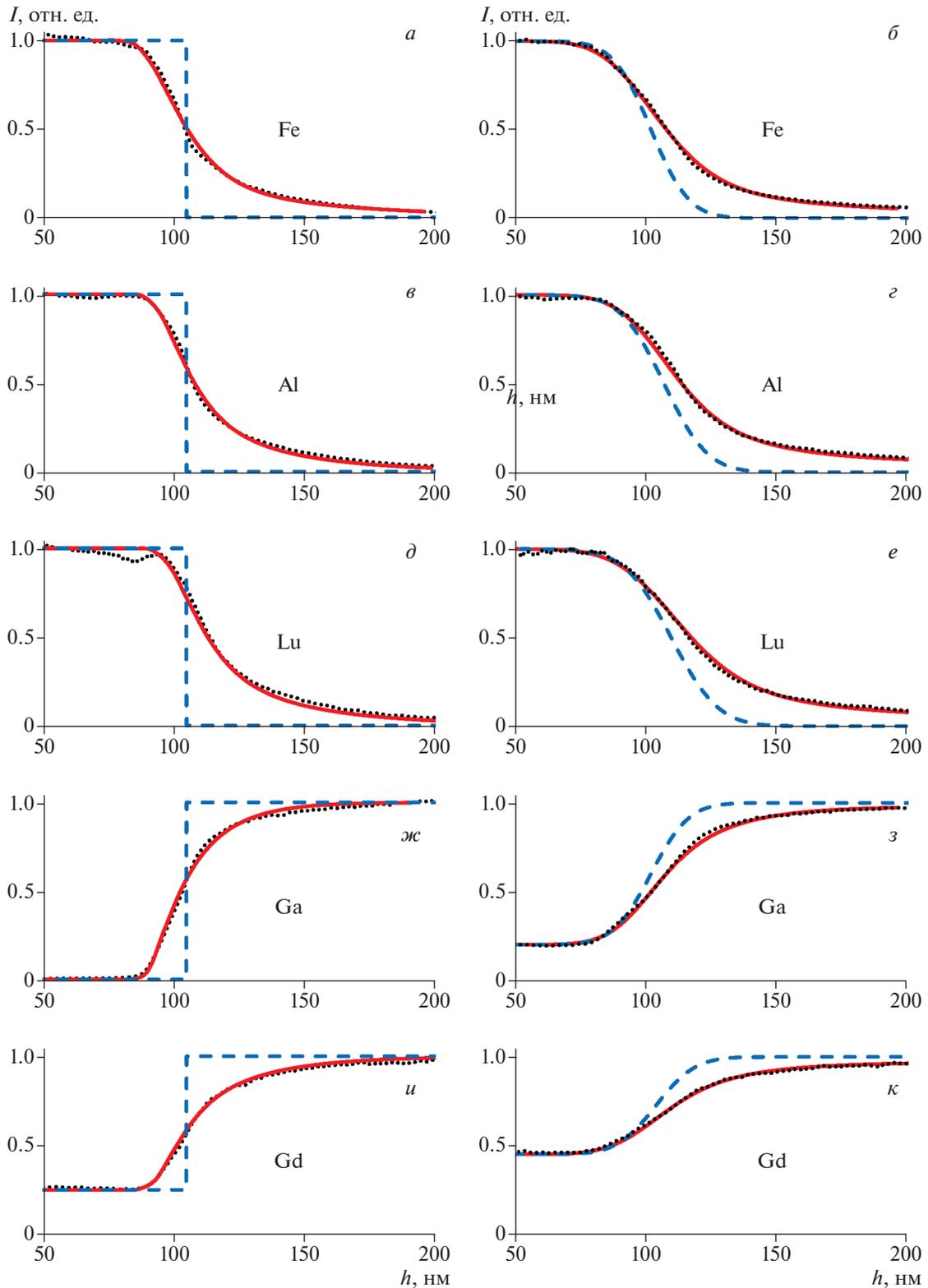


Рис. 3. Анализ профилей распределения химических элементов (указаны на рисунках) на интерфейсе “пленка–подложка”: до термообработки (*a, в, д, ж, и*); после термообработки (*б, г, е, з, к*). Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – модельный анализ, пунктирная линия – “реальная” форма профиля без учета ионно-стимулированной диффузии).

Таблица 1. Основные характеристики диффузионных процессов

Элемент	До отжига				После отжига			
	D'_x	D'_{0x}	λ	∂x , нм	D'_x	D'_{0x}	λ	∂x , нм
Fe	До отжига вкладом термодиффузии пренебрегаем	1.4	2.2	6.5	0.07	1.4	2.2	6.5
Al		1.4	1.9	6.5	0.07	1.4	1.9	6.5
Lu		1.4	1.9	7	0.09	1.4	1.9	7
Ga		1.4	1.6	6.5	0.06	1.4	1.6	6.5
Gd		1.4	1.7	6.7	0.07	1.4	1.7	6.7

особенностью метода исследования, при этом реальная форма профиля сильно отличается от результатов эксперимента и близка к ступенчатой. Однако анализ образца до отжига позволяет нам оценить параметры ионно-стимулированной диффузии и учитывать их при анализе вклада термодиффузии после отжига.

На рис. 3б, 3г, 3е, 3з, 3к показаны профили распределения элементов после термообработки. В данном случае пунктирная линия отображает форму профиля, сформированного за счет термодиффузии без учета ионно-стимулированной диффузии. Видно, что бомбардировка поверхности ионами аргона приводит к существенному искажению наблюдаемого профиля распределения элементов по отношению к “реальному” профилю.

Таким образом, анализируя вклад различных механизмов диффузии в формирование наблюдаемого профиля распределения элементов, появляется возможность восстановить “реальный” профиль распределения элементов без влияния ионно-стимулированной диффузии. На рис. 4 показано сравнение экспериментально наблюдаемого

профиля распределения химических элементов (рис. 4а) и восстановленного “реального” профиля (рис. 4б). Область интерфейса выделена пунктиром. Видно, что левый край области интерфейса на обоих рисунках совпадает. Правый край отличается существенно, при этом “реальная” ширина области интерфейса примерно в 1.5 раза меньше по сравнению с наблюдаемой (около 50 и 75 нм соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере напыленных пленок висмут-замещенного феррит-граната BiIG/GGG проанализирован вклад различных механизмов диффузии на формирование профиля распределения химических элементов на интерфейсе “пленка-подложка” при его исследовании методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Показано, что при распылении поверхности образца высокоэнергетичными ионами Ar^+ возникает направленная ионно-стимулированная диффузия, которая приводит к искаже-

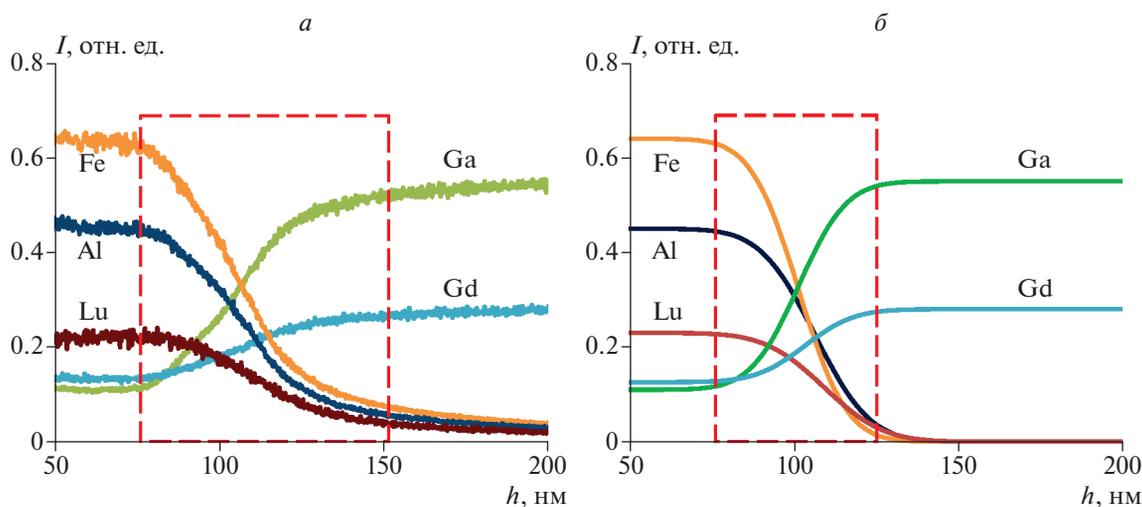


Рис. 4. Сравнение профилей распределения химических элементов на интерфейсе “пленка–подложка”: экспериментально измеренный (а), восстановленный “реальный” вид, без учета ионно-стимулированной диффузии (б).

нию экспериментально наблюдаемого профиля распределения элементов на интерфейсе по отношению к “реальному”. Предложена методика теоретического анализа получаемых в эксперименте профилей, которая позволяет восстановить “реальный” вид профиля без учета воздействия ионно-стимулированной диффузии, как неотъемлемого артефакта метода исследования. Показано, что для пленки BiIG/GGG (толщиной 100 ± 5 нм после термообработки при 700°C в течение 20 мин) экспериментально наблюдаемый профиль демонстрирует ширину области интерфейса “пленка–подложка” в 1.5 раза больше, чем восстановленный “реальный” профиль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-20154).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Alharbi A., Boguslavskiy A.E., Austin D. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 3789.
2. Levine J., Savina M.R., Stephan T. et al. // Int. J. Mass Spectrom. 2009. V. 288. P. 36.
3. Priamushko T.S., Mikhaylov A.A., Babikhina M.N. et al. // Metals. 2018. V. 8. P. 372.
4. Moutarlier V., Lakard S., Patois T., Lakard B. // Thin Solid Films. 2014. V. 550. P. 27.
5. Zaide Z., Kaizhong Z., Xiandeng H., Hong L. // Appl. Spectrosc. Rev. 2005. V. 40. No. 2.
6. Avsec K., Jenko M., Conradi M. et al. // Coatings. 2019. V. 9. P. 868.
7. Ong J.L., Lucas L.C. // Biomaterials. 1998. V. 19. No. 4–5. P. 455.
8. Inamoto Sh., Otsuka Yu. // Microscopy. 2020. V. 69. No. 1. P. 26.
9. Suzuki S. Kakita K. // J. Surf. Analysis. 2005. V. 12. P. 174.
10. Vontorova J., Dobias V., Mohyla P. // Chem. Papers. 2017. V. 71. P. 1507.
11. Smentkowski V.S., Zorn G., Misner A. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2013. V. 31. No. 3. Art. No. 030601.
12. Федоренко А.А., Бержанский В.Н., Каравайников А.В. и др. // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 2. С. 352.
13. Levy M., Borovkova O.V., Sheidler C. et al. // Optica. 2019. V. 6. No. 5. P. 642.
14. Suturin S.M., Korovin A.M., Bursian V.E. et al. // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. No. 10. Art. No. 104404.

The influence of ion-stimulated diffusion on distribution profile of elements in the “film–substrate” interface

S. V. Tomilin^a*, A. A. Fedorenko^a, V. N. Berghansky^a, O. A. Tomilina^a

^a Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, 295007 Russia

*e-mail: tomilin_znu@mail.ru

The effect of ion-stimulated diffusion on distribution profile of chemical elements in the interface of iron-garnet film deposited on gadolinium-gallium garnet substrate before and after thermal annealing was studied. The ion-stimulated diffusion is the result of the influence of high-energy ions flow on the surface during the film etching. It has been shown the role of both processes of ion-stimulated and thermal-activated diffusion on the formation of distribution profile of elements in the “film-substrate” interface. It has been proposed the methodic of recover the “real” form of interface profile before the influence of ionic flow on the film.

УДК 537.528:539.232:621.7.047.7

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТРИЦ ИЗ АНОДИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКИ АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. Е. А. Грушевский¹ *, Н. Г. Савинский², В. И. Бачурин², Л. А. Мазалецкий¹¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова”, Ярославль, Россия²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук, Ярославский филиал,
Ярославль, Россия

*E-mail: vibachurin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Разработана технологическая схема получения пористого высокоорганизованного оксида алюминия. Развита метод получения поверхности фольги с шероховатостью 100 нм. Методом двойного электрохимического анодирования полученной фольги получены готовые образцы пористого анодного алюминия оксида, выполнено их исследование методом сканирующей электронной микроскопии и получены статистические данные о размерах пор образцов. Получены образцы пористого анодного оксида алюминия со средним диаметром пор 60 нм.

DOI: 10.31857/S0367676522050076

ВВЕДЕНИЕ

Одним из лучших и наиболее широко используемых методов, обеспечивающих высокую повторяемость и высокое качество получаемых наноструктур, является использование шаблонов пористого анодного алюминия оксида (ПААО) [1–3], в частности массивов для роста регулируемых, самоорганизующихся, а также высокоупорядоченных структур, включая наностержни, нанопроволоки, нанотрубки, нанокompозитные материалы с четко определенными размерами продукта при плотности упаковки 10^9 – 10^{11} единиц/см² [4–6]. Преимущества шаблонного синтеза, по сравнению с другими процедурами, заключаются в недорогой, простой обработке материалов и относительно простом оборудовании. Общеизвестно, что диаметр и плотность трубчатых пор, расположенных в центральной части гексагональных ячеек оксида алюминия можно просто контролировать, изменяя напряжение анодирования алюминия, в то время как глубина пор в десятки микрометров регулируется временем анодирования. На геометрические параметры ячеек при этом наибольшее влияние оказывают состав электролита, электрические режимы формирования, температура, время и шероховатость поверхности образца [7]. Качество изготовленной матрицы ПААО и ее структурное совершенство в первую очередь зависит

как от марки сплава субстрата алюминия, так и качества поверхности. В основном, для изготовления ПААО используются фольги с содержанием Al 99.99% [8]. Однако, в последнее время большой интерес проявляется к субстратам, выполненным из сплавов с техническим содержанием алюминия. В наших экспериментах использовалась пищевая алюминиевая фольга, толщиной 50 мкм из сплава А5М (ФГ 0.050x50 Н А5 М ГОСТ 745–2014) с содержанием алюминия 98.5%.

Для технологии формирования ПААО необходимым условием является полировка фольги. Электролитно-плазменные процессы – это новые высокоэффективные и экологически чистые технологии обработки металлов и сплавов; применены для полировки и очистки металлических поверхностей. Настоящая работа связана с изучением режимов, устанавливаемых на активном электроде в процессе анодирования, и использованием этих режимов для полировки его поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использована алюминиевая фольга толщиной 50 мкм из сплава А5М. Необходимость использования относительно толстой фольги обусловлена значительной потерей толщины, как

во время плазменного полирования, так и во время двух последовательных процессов травления – анодирования в процессе синтеза целевой матрицы ПААО. Лабораторная установка электролитно-плазменной полировки представляет собой регулируемый источник напряжения до 300 В постоянного тока. Регулировка напряжения производится лабораторным автотрансформатором через гальваническую развязку трансформатор ОСМ1 – 0.63УЗ, 0.63 кВА, 50/60 Гц, переменный ток преобразуется в постоянный диодным мостом, сглаживающим пульсации фильтром являются два конденсатора, емкостью 680 мкФ, 400 В. Измерение шероховатости образцов фольги сплава проводилось с использованием механического профилометра Talystep (Taylor Hobson) и Атомно-Силового Микроскопа СММ-2000-ВАК. Для оценки и нормирования шероховатости поверхности использован параметр высоты неровностей профиля по десяти точкам R_z – сумма средних арифметических (абсолютных) отклонений точек пяти наибольших максимумов и пяти наибольших минимумов профиля в пределах базовой длины

$$R_z = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 |y_{Pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{Vmi}| \right),$$

где y_{Pmi} – отклонение пяти наибольших максимумов профиля; y_{Vmi} – отклонение пяти наибольших минимумов профиля.

Определение качества полировки, основанное на измерении коэффициента отражения в видимом оптическом диапазоне, проводилось с использованием прибора фотоэлектрического блескомера ФБ-32. Измерение размеров пор ПААО осуществлялось сканирующим электронным микроскопом Supra 40.

В электролитно-плазменной технологии обрабатываемое изделие является анодом, а катодом служит нержавеющая сталь. Высокого качества полировки алюминия и его сплавов можно достигнуть в электролите, прогретом до 70–85°C, при напряжении 250 [9]. В данной работе были использованы несколько составов различных водных электролитов, а именно состав 1) 4% KCl + 2% C₂H₂O₄, состав 2) 4% NH₄Cl + 2% C₂H₂O₄ и состав 3) 4% FeCl₃ + 2% C₂H₂O₄. Для формирования ПААО использовалась стандартная технология двойного анодирования в 2 М серной кислоте при 0°C [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе пленок ПААО необходимо учитывать, как чистоту исходного металла, что может существенным образом влиять на распределение пор по размерам, так и размер зерен исходного металла, определяющий размер доменов с одинаковой ориентацией пор и снижающий количество тупиковых пор, образующихся на границах

доменов. Поры представляют собой прямые цилиндрические каналы, каждый из которых перпендикулярен поверхности.

Под действием напряжения вокруг погруженного в электролит образца возникает устойчивая паро-плазменная оболочка и по всей обрабатываемой поверхности происходят электрические разряды. Воздействие на поверхность детали химической среды и электрических разрядов приводит очистке и полировке поверхности образцов.

В результате проведенных исследований влияния типа электролита и времени обработки на качество полировки получены результаты, приведенные на рис. 1. Анализ данных позволяет сделать вывод о преимуществах использования состава электролита 1, содержащего 4% KCl + 2% C₂H₂O₄ по сравнению с другими составами 2 и 3. Использование данного состава электролита в течение первых 15 с (рис. 1б) приводит к двухкратному уменьшению показателя шероховатости R_z и после экспозиции 30 с к уменьшению шероховатости по порядку величины от первоначальной. Дальнейшая обработка не является целесообразной, так как при увеличении экспозиции от 60 до 120 с значительного улучшения качества поверхности не происходит. Поверхность образца имеет светлый блестящий оттенок, что подтверждают измерения коэффициента отражения рис. 1а. Напротив, обработка фольги в составе электролита 3 имеет черный оттенок и матовую поверхность. Вероятно, это связано с формированием на поверхности фольги окислов железа (Fe₃O₄), имеющих черный цвет.

Используемый метод электрохимического анодирования подготовленной фольги, представляет классический вариант двухстадийного анодирования [10]. Здесь коротко перечислены стадии и условия формирования ПААО. Как указано ранее, размер поры и расстояние между ними определяется параметрами процесса анодирования: выбором электролита (в нашем случае 2 М серная кислота), режимом анодирования в нашем случае потенциостатический режим постоянного тока в двухэлектродной ячейке, где анодом являлась фольга сплава А5М площадью 4 см², катодом – графитовая фольга площадью 6 см² при потенциале 20 В. Температура процесса 0°C, обеспечивалась криостатом. Время первого анодирования составляет 15 мин. Образовавшийся первоначальный дефектный слой окисла алюминия, удаляют травлением в составе H₃PO₄ + CrO₃, 85°C, в течение 20 мин. Второе анодирование проводят аналогично первому, в течение 120 мин. При этом глубина травления обеспечивается временем травления, в данном случае глубина травления 409 нм (рис. 2). Хорошо видны цилиндрические поры диаметром 66 нм, глубиной 409 нм и толщиной барьерного слоя на дне поры 26 нм. В случае изготовления

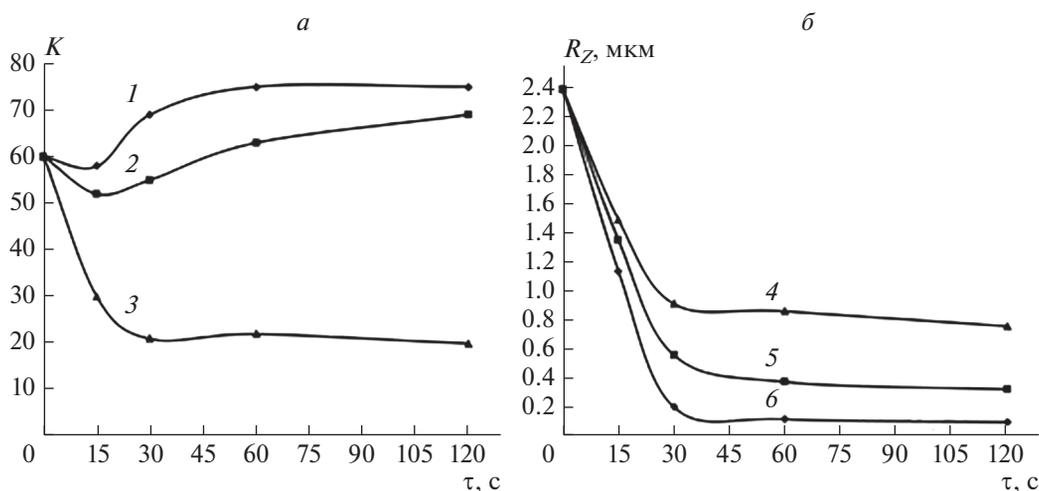


Рис. 1. Данные измерений K коэффициента отражения после электролитно-плазменной полировки: 1 – в водном растворе 4% KCl + 2% $C_2H_2O_4$, 2 – в водном растворе 4% NH_4Cl + 2% $C_2H_2O_4$, 3 – в водном растворе 4% $FeCl_3$ + 2% $C_2H_2O_4$ (а). Данные измерений шероховатости поверхности алюминиевой фольги после электролитно-плазменной полировки: 4 – в водном растворе 4% $FeCl_3$ + 2% $C_2H_2O_4$, 5 – в водном растворе 4% NH_4Cl + 2% $C_2H_2O_4$, 6 – в водном растворе 4% KCl + 2% $C_2H_2O_4$ (б).

сквозных пор ненужная толщина субстрата алюминия удаляется следующим составом HCl + $CuCl_2$ + H_2O , при $20^\circ C$ в течение 10 мин.

Для контроля размеров пор полученных матриц были проведены исследования как поверхности, так и сколов торцов ПААО методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 3 представлено изображение поверхности. Для получения статистически достоверных данных электронные изображения ПААО были обработаны с использованием программы обработки изображений ImageJ версии 1.52a [11]. Обработка данных производится в программе MS Excel с помощью надстройки “Пакет анализа” [12]. В предположе-

нии цилиндрической формы поры задается интервал степени циркулярности от 0.2 до 1.0. Полученный вид распределения пор по диаметру близок к нормальному с максимумом распределения в области 60 нм (рис. 4). Для подтверждения корректности распределения размеров пор были обработаны два микроизображения одного и того же объекта, но с разным увеличением. В данном случае были обработаны две микрофотографии с увеличением $\times 50$ и $\times 100$. В обоих случаях среднее значение размера пор совпадает для обоих изображений, что означает корректность обработки изображений [13].

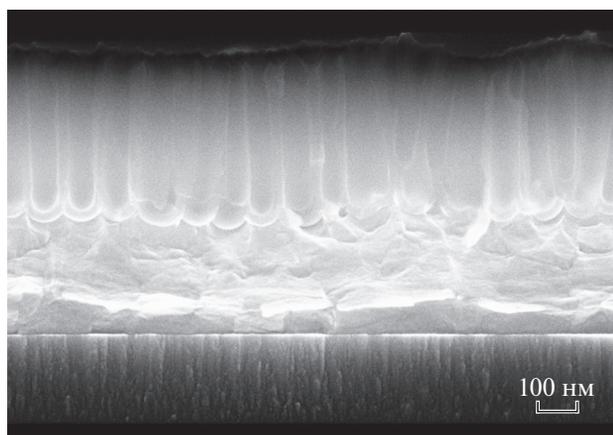


Рис. 2. Снимок поперечного скола поверхности ПААО мембрана.

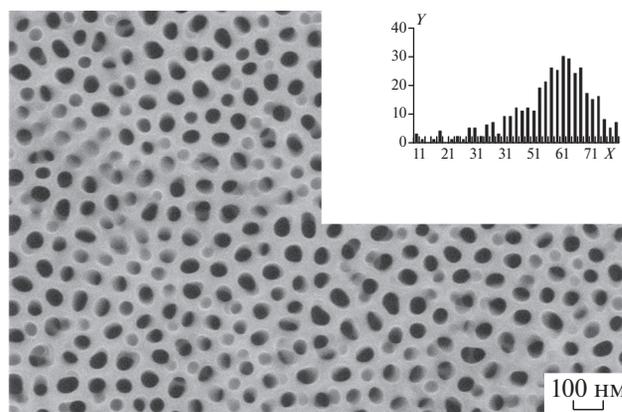


Рис. 3. Снимок поверхности ПААО мембрана после второго анодирования. Распределение пор в матрице ПААО по диаметрам, где X – диаметры пор в нм, Y – количество пор с величиной диаметра внутри интервала распределения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технологическая схема получения пористого высокоорганизованного оксида алюминия, включающая предварительную подготовку поверхности фольги ФГ 0.050x50 Н А5 М с содержанием алюминия 99.75% с использованием электролитно-плазменной полировки, методом погруженного плазменного тлеющего разряда под поверхностью электролита. Качество поверхности фольги, оцененное методами атомно-силовой микроскопии и оптической рефлексомерии, позволило выбрать состав электролита и оптимального времени процесса для получения образцов с шероховатостью $R_z = 100$ нм. На основе технологической схемы двойного электрохимического анодирования подготовленной фольги в 2 М серной кислоте при температуре 0°C, получены образцы ПААО со средним диаметром пор – 60 нм, глубиной 409 нм.

Авторы благодарят Михаила Гитлина за помощь в изготовлении лабораторного генератора плазменного разряда Евгения Потапова и Алексея Акулова за проведение анализа на приборах “Talystep” и СММ-2000-ВАК.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Ярославского филиала Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ № 0066-2019-0003. Некоторые экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро и нано структур” при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sulka G.D., Zaraska L., Stepniowski W.J.* // In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. V. 11. Los Angeles: American Sci. Publishers, 2011. 261 p.
2. *Polyakova V.V., Smirnov V.A., Ageev O.A.* // Nanotechnol. Russ. 2018. V. 13. No. 1–2. P. 84.
3. *Safeer A., Ahmad N., Khan S. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. Art. No. 034302.
4. *Hao Q., Huang H., Fan X. et al.* // Nanotechnology. 2017. V. 28. Art. No. 105301.
5. *Masuda H., Yamada H., Satoh M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 2770.
6. *Varvaro G., Casoli F.* Ultrahigh–density magnetic recording storage materials and media designs. Stanford: Pan Stanford Publishing, 2016. 509 p.
7. *Han J., Qin X., Quan Z. et al.* // Adv. Cond. Matter Phys. 2016. Art. No. ID 9019806.
8. *Affan S., Naeem A., Suleman K. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. Art. No. 034302.
9. *Куликов И.С., Ващенко С.В., Каменев А.Я.* Электролитно-плазменная обработка материалов. Минск: Беларус. навука, 2010. 232 с.
10. *Муратова Е.Н.* Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия: Дис. ... канд. техн. наук. СПб.: СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2014. 118 с.
11. *Конюхов А.Л.* Руководство к использованию программного комплекса ImageJ для обработки изображений. Учебное методическое пособие. Томск: ТУСУР, 2012. 105 с.
12. *Хастингс Н., Пикок Дж.* Справочник по статистическим распределениям. М.: Статистика, 1980. 97 с.
13. *Петухов Д.И., Валеев Р.Г., Решетников С.М.* Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез: учебное пособие. Ижевск: Изд. центр “Удмуртский университет”, 2018. 122 с.

Formation of nanoscale matrices of anodized aluminum oxide using the method of electrolyte-plasma processing of aluminum

E. A. Grushevski^a, N. G. Savinski^b, V. I. Bachurin^{b, *}, L. A. Mazaletsky^b

^a Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

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

*e-mail: vibachurin@mail.ru

A technological scheme to produce highly organized porous aluminum oxide was developed. The method allows one to prepare the surface of foil with a roughness of 100 nm. Ready-made samples were obtained using the technology of double electrochemical anodizing. The distribution of the pore diameters was studied by scanning electron microscopy. Samples with an average pore diameter of 60 nm were obtained.

УДК 621.359.3

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК НАНОГРАФИТА И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

© 2022 г. Д. Н. Савельев¹, Е. А. Грушевский¹, М. А. Смирнова¹, Л. А. Мазалецкий¹, Н. Г. Савинский², В. И. Бачурин², *, А. Б. Чурилов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова”, Ярославль, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук” Ярославский филиал, Ярославль, Россия

*E-mail: vibachurin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии, энерго-дисперсионного рентгеновского анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, электронной микроскопии исследованы химические, структурные, морфологические свойства эксфолированного графита и пленок графитов, сформированных методом электрофореза. Проведены оценки степени дефектности эксфолированного графита. Полученные данные демонстрируют возрастание расчетных величин плотности числа дефектов эксфолированного графита по сравнению со значением в исходной фольге.

DOI: 10.31857/S0367676522050210

ВВЕДЕНИЕ

Метод электрофоретического осаждения является привлекательной стратегией для изготовления структурированных тонких пленок графитов (НГ) [1] для широкого спектра применений, например, солнечных элементов [2], накопителей энергии [3], полевых эмиссионных приборов [4, 5], защита от электромагнитных помех [6], антибликовых и коррозионно-стойких покрытий [7–9], доставки лекарств и тканевой инженерии [10], материалов твердых смазок [11]. Он имеет много преимуществ при изготовлении нано графитового покрытия, таких как: высокая скорость осаждения и контролируемая толщина слоя, меньшие ограничения по материалу или геометрии подложки, низкая стоимость и простота масштабирования [12]. Однако, изначально графитовая чешуйка гидрофобна, трудно диспергируется в растворе и, что еще хуже, по своей сути, она не заряжена; поэтому осаждение графитовых покрытий электрофоретическим методом все еще остается сложной задачей [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы НГ, в том числе, пленки НГ осажденные электрофорезом и условия их синтеза и обра-

ботки представлены в табл. 1. С целью получения заряда на чешуйке графита для осаждения пленок методом катофореза была использована техника электрохимической эксфолиации. В наших более ранних исследованиях [14], было обнаружено, что наряду с расщеплением графита в графит, наблюдаются процессы окисления графеновой кристаллической решетки, с формированием кислородсодержащих окисленных форм углерода в виде карбоксилат ионов, оксиановых функциональных групп, ковалентно связанных с кристаллической решеткой графита. Изменением условий проведения эксфолиации возможно варьировать степень окисления продуктов эксфолиации графита, осуществляя процесс в окислительной или восстановительной среде. Элементный состав образцов (табл. 2, рис. 1), выполненный энерго-дисперсионным рентгеновским методом позволяет определить соотношение содержания кислородных групп в углеродной матрице О/С. В табл. 3 представлены результаты условий эксфолиации графита в водном растворе электролита сульфата аммония.

Эксфолиация графита проводилась в двухэлектродной ячейке, в водном растворе сульфата аммония концентрацией 3 моль/л, в качестве анода использовалась графитовая фольга “Графлекс” производства РФ, а в качестве катода платиновая

Таблица 1. Условия подготовки образцов графито-углеродных материалов (ГУМ)

Номер образца	Название образца	Условия обработки образца
1	Графитовая фольга	Без обработки
2	Эксфолиированный графит (ЭГ)	Электрохимическая эксфолиация электрод: катод Pt анод графитовая фольга, электролит 0.05 М (NH ₄) ₂ SO ₄
3	Эксфолиированный графит (ЭНГ)	Электрохимическая эксфолиация электрод: катод Pt анод графитовая фольга 3 М (NH ₄) ₂ SO ₄ ; 0.08 мас. % диметилсульфоксида (ДМСО)
4	Механическая эксфолиация Образца 3	Механическая эксфолиация образца 3 в воде, 0.01 мас. % ПАВ “синтанол 23Е4Р5”, с использованием ротационно-импульсного аппарата (кавитационное воздействие) в течение 5 ч. Далее классификации в центрифуге при 1500 об./мин, в течение 10 мин
5	Механическая эксфолиация Образца 3	Механическая эксфолиация образца 3 в воде, 0.01 мас. % ПАВ “синтанол 23Е4Р5”, с использованием ротационно-импульсного аппарата (кавитационное воздействие) в течение 5 ч. Далее классификации в центрифуге при 5000 об./мин, в течение 5 ч
6	Ультразвуковая эксфолиация Образца 4	Фильтрат образца 4 подвергался ультразвуковой обработке (20 кГц, 60 Вт) в течение 8 ч. Осадок отделялся центрифугированием 7000 об./мин в течение 25 мин, с последующей сушкой в сушильном шкафу 50°C в течение 24 ч
7	Пленки ГУМ, осажденные электрофорезом	Электрофоретическое осаждение пленок ГУМ из суспензия углеродного материала: фильтрата образца 6 в концентрации 11 г/л и 5% сульфата аммония в воде проводится в близкой к нейтральной среде (рН 6.7) в интервале напряженности поля от 1.9 до 2.5 В/см в двухэлектродной системе. Осаждение производится на медный катод, анодом является графитовая фольга

Таблица 2. Результат энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) образца 6

Элемент	Условная концентрация	Массовый, %	Массовый, % Сигма	Атомный, %
С (К)	215.40	96.42	0.16	97.53
О (К)	2.42	2.94	0.16	2.23
S (К)	0.67	0.64	0.05	0.24
Суммарно		100.00		

провода. После эксфолиации полученный образец промывался на нутч-филтре деионизованной водой от ионов.

Суспензия графита для электрофоретического осаждения графитовых пленок имеет состав: фильтрат образца 3 с содержанием углеродного материала 11 г/л и 5% сульфата аммония в воде. Электрофоретическое осаждение проводится в близкой к нейтральной среде (рН 6.7) в интервале напряженности поля от 1.9 до 2.5 В/см в двухэлектродной системе, осаждение производится на медный катод, анодом является графитовая

фольга. Исследования структуры пленок проводились с использованием EnSpectr R532 спектрометра комбинационного рассеяния, электронного микроскопа Zeiss SUPRA-40 с рентгеновским энерго-дисперсионным анализатором INCA Energy Oxford Instruments, порошкового рентгеновского дифрактометра ARL XTRA Termo Techno.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки числа атомарных слоев чешуйки НГ был использован метод, основанный на анализе рентгеновской дифракции [14]. Обработка

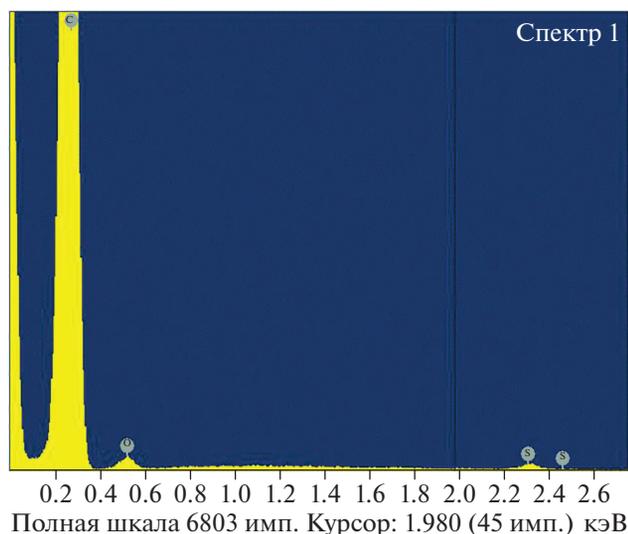


Рис. 1. Спектр энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) образца 3.

полученных результатов показала, что поперечный размер кристаллитов L_z исходной фольги составляет 37 нм и для всех образцов после процесса эксфолиации находится в диапазоне 12–15 нм и практически не зависит от условий обработки материала. При величине числа слоев графита более 10, а в нашем случае это 30–40 слоев, согласно номенклатуре [1], материалы отнесены не к классу графенов, а к другой категории графито-углеродных материалов – к графитовым наноплатам или нанографитам.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является мощным инструментом исследования углеродных структур [15]. КР спектроскопия по аналогии с ИК спектроскопии чувствительна к химической природе связи скелета углеродной органической молекулы т.н. “область отпечатков пальцев”. Особенно информативна КР спектроскопия для проведения исследований сложных

систем с пониженной (0D, 1D, 2D) размерностью и различных нанообъектов, при проведении анализа химического и фазового состояния различных объектов и их структуры, для неразрушающего контроля разнообразных процессов в режиме on-line; бесконтактного анализа, не требующего подготовки пробы, возможности картографирования образцов с высоким латеральным разрешением до 1 мкм (в рамановских спектрометрах с конфокальным микроскопом); возможности сканирования по глубине образца, прозрачного в выбранном диапазоне, с проникновением вглубь от 0.1 до 100 мкм (в зависимости от частоты источника излучения).

На рис. 2 представлен типичный КР спектр образца 3. Количественная оценка дефектности структуры для широкого семейства систем с sp^2 гибридизацией, включающей графеновые структуры, имеет решающее значение, как для понимания фундаментальных свойств, так и для технических приложений, в первую очередь подвижности носителей. Общепринято считать, что пик в области частот 1580 см^{-1} связан с высокочастотным колебанием оптических фононов E_{2g} решетки для графитов и нанографитов, получивший название G (graphite) пика. Этот пик, названный G (от графита), наблюдается в КР-спектре любого числа слоев графена при 1580 см^{-1} и связан с плоскостью растяжения связей C–C углеродного скелета молекулы.

Полоса G КР спектров рассеяния для sp^2 атомов углерода наблюдается в виде одиночного или мультипликативного пика для всех углеродных структур sp^2 гибридизации. Дефектные зоны с sp^3 гибридизацией, характеризуются мультипликативным пиком в области 1350 см^{-1} , называемым D (disordered) [16, 17]. Его наличие обуславливает “дыхательная” мода шестиатомного ароматического кольца A_{1g} и требует дефекта для его активации в первой зоне Бриллюэна вблизи точки K или K^1 . КР-спектр неупорядоченного графита показывает два новых резких пика около 1350 см^{-1}

Таблица 3. Соотношение углерода/кислорода C/O в продуктах электрохимической эксфолиации в зависимости от условий процесса

Образец	Условия процесса эксфолиации	Соотношение C/O, ат. %
Оригинальная графитовая фольга “Графлекс”		48.11
Эксфолированный графит	Электрод: нержавеющая сталь 0.05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12.71
Эксфолированный графит	Электрод: Pt 0.05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	16.95
Эксфолированный графит	Электрод: Pt 3 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0.08 мас. % диметилсульфоксида (ДМСО)	43.70

пик D и 1620 см^{-1} пик D' . Эти междолинные D и внутри долинные D' дефект-индуцированные резонансные процессы рассеяния, в основном, ответственны за декогеренцию электрона в оптических переходах sp^2 атомов углеродов. $2D$ (или G') полоса также определяется sp^2 углеродными атомами в виде одиночного пика или мультипликативной структурой в диапазоне $2500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. Чувствительность $2D$ пика к деталям sp^2 структуры делает эту полосу мощным индикатором для определения числа графеновых слоев в пачке. В то время как полосы G и D' имеют только один пик для любого количества слоев графена, полоса G' состоит, соответственно, из одного, четырех, шести, а полоса D из двух пиков для монослоя, двухслойного, трехслойного и многослойного графена. Так как абсолютная интенсивность редко используется в КР-спектроскопии, нормализованную интенсивность I_D/I_G широко используют для количественных измерений степени дефектности (беспорядка).

Было замечено [18], что отношение интенсивностей D к G изменяется обратно пропорционально размеру кристаллитов, $I(D)/I(G) \propto 1/L_A$. В основном, количество беспорядка в нанокристаллите определяется количеством границ (одномерных дефектов) по отношению к общей площади кристаллитов L_{sp2} . Влияние изменения L_D на ширину пика, частоту, интенсивность и интегральную площадь для многих пиков комбинационного рассеяния в однослойном графене было изучено в [19] и расширено до нескольких слоев графена в [20] с использованием одной лазерной линии $\text{Ar} + \text{EL} = 2.41\text{ эВ}$ ($\lambda = 514.5\text{ нм}$). В графене с нулевыми точечными дефектами расстояние между дефектами, L_D , является мерой количества беспорядка.

$$L_{sp2} = (2.4 \cdot 10^{-10}) \cdot \lambda_{Laser}^4 (I_D/I_G)^{-1} \text{ (нм)}, \quad (1)$$

$$L_D^2 = (2.4 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda_{Laser}^4 (I_D/I_G)^{-1} \text{ (нм}^2\text{)}, \quad (2)$$

$$n_D = (2.4 \cdot 10^{22}) / \lambda_{Laser}^4 (I_D/I_G) \text{ (см}^{-2}\text{)}. \quad (3)$$

Эти уравнения – (1) [21], (2) [22] и (3) [23], полученные для определения размера между дефектами кристаллических областей графена L_D и плотности дефектов n_D , или иными словами, расстояния между дефектами кристаллической решетки графена в зависимости от энергии используемого возбуждающего излучения в видимом диапазоне, где лазерное возбуждение используется в терминах длины волны в нм. Для лазера с длиной волны 532 нм плотность дефектов n_D может быть представлена уравнением 3. Для сотовой идеальной решетки число атомов углерода составляет (уравнение 4),

$$n_c = 3.82 \cdot 10^7 \text{ (}\mu\text{-}^2\text{)}, \quad (4)$$

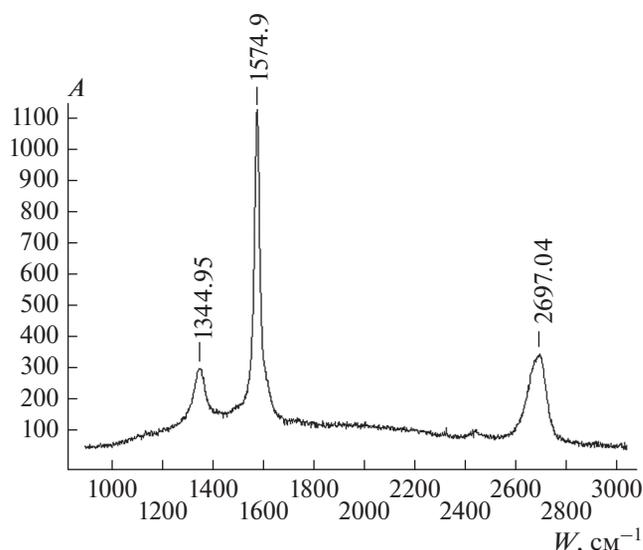


Рис. 2. КР спектр образца 3. Слева направо пик D , G , $2D$.

если нормировать число дефектов в уравнении (4) на n_c , можно получить концентрацию дефектов на мкм^2 в миллионных долях (ppm). Это соотношение обозначается в литературе как I_D/I_G или $I(D)/I(G)$, в то время как соответствующее соотношение площадей, т.е. интегральное отношение интенсивности по частоте, как A_D/A_G или $A(D)/A(G)$. Для случая больших нарушений графеновой структуры иными словами “беспорядка” гораздо более информативно разделить данные об интенсивности пика и его полной ширине на половине максимума полосы. Последнее, обозначаемое в литературе как FWHM или Γ , является мерой структурного беспорядка, в то время как интегральная интенсивность отражает фонные моды, молекулярные колебания, участвующие в наиболее резонансных комбинационных процессах.

В табл. 4 представлены результаты обработки КР спектров образцов 1–7. Интенсивность полосы (I) определяется как FWHM или Γ (полная ширина пика на полувысоте максимума полосы).

Значительное возрастание расчетных величин плотности числа дефектов n_D и n_D/n_c симбатно поведению экспериментальных отношения интенсивностей пиков I_D/I_G эксфолиированного графита (образца 2) по сравнению со значением в исходной фольге (образец 1), а расчетные величины L_{sp2} демонстрируют снижение размера sp^2 доменов в базальной плоскости кристаллической решетки графена более чем на порядок величины и уменьшение размера дефектов L_D . Такое поведение легко объяснить процессами расщепления слоев кристаллической решетки графита со 105 до 30 слоев во время процесса электро-эксфолиации. Однако,

Таблица 4. Результат обработки КР спектров образцов 1, 2 и 3 в соответствии с уравнениями (1)–(4)

№ образца	I_D/I_G	L_{sp2} , нм	L_D , нм	$n_D \times 10^{11}$, см ⁻²	n_D/n_C , ppm	Число графеновых слоев
1	0.24	77.0	28	0.719	50	105
2	1.16	4.2	13	3.48	431	30
3	0.33	7.6	24	0.99	86	30
4	0.160	115.0	34	0.48	20	30
5	0.26	71.0	27	0.75	49	30
6	0.25	74.0	27	0.75	49	30
7	0.25	74.0	27	0.75	49	30

при изменении условий проведения процедуры эксфолиации (образец 3), характер поведения вышеуказанных величин хотя и не изменился, но темп изменения значительно упал. Это связано, в первую очередь, с введением в реакционную массу веществ антиоксидантов, которые блокируют процессы окисления.

Процессы дальнейшего измельчения наногрфита механической эксфолиацией (образцы 4 и 5) и ультразвуком (образец 6) демонстрируют, согласно данным таблицы, практически неизменные экспериментальные и расчетные величины, свидетельствующие об отсутствии эффективных процедур измельчения. Некоторые особенности присутствуют для образца 4. Так, по показателям дефектности, это самый низко дефектный образец с относительно большим размером кристаллического домена L_{sp2} более 100 нм. Образец 7 –

пленка, выращенная на меди методом катодореза, демонстрирует фактически показатели, аналогичные исходному наногрфиту образца 6. Это, косвенно, свидетельствует об отсутствии негативных побочных процессов технологии катодореза.

Тем не менее, окончательное заключение о неэффективности используемых процессов эксфолиации графита на основании представленных методов анализа, делать преждевременно. Все процессы пробоподготовки для анализа осуществлялись осаждением из раствора или прессованием из порошков. Известно, что графеновые чешуйки весьма склонны к агрегации, и при седиментационном осаждении из жидкости, в условиях удаления жидкости между слоями, могут вновь формировать многослойные структуры.

Осаждение наногрфитовых пленок методом электрофореза обычно осуществляется под действием постоянного электрического поля в растворе электролита [24, 25]. В данном методе положительно заряженная частица наногрфита осаждается на катод (катодорез). Частичный положительный заряд на частице наногрфита формируется за счет нейтрализации ионами электролита NH_4^+ частично окисленного образца, имеющего на поверхности углеродного скелета карбонильный анион.

На рис. 3 представлен процесс электрофореза. В целом, процесс осаждения наногрфита методом электрофореза протекает по линейному закону во времени. При концентрации графита в суспензии 11 г/л, эта линейная зависимость сохраняется приблизительно 300–500 с проведения процесса, далее график процесса выходит на насыщение и идет с меньшей скоростью. Такое поведение типично для процессов электрофореза и может быть описано в рамках модели Гамакера (5) [25].

$$dW/dt = f\mu EAC_S, \quad (5)$$

где W – осажденная масса, кг; t – время осаждения, с; μ – электрофоретическая подвижность, м²(В · с)⁻¹; E – приложенный потенциал, В · м⁻¹; A – площадь поверхности электрода, м²; C_S –

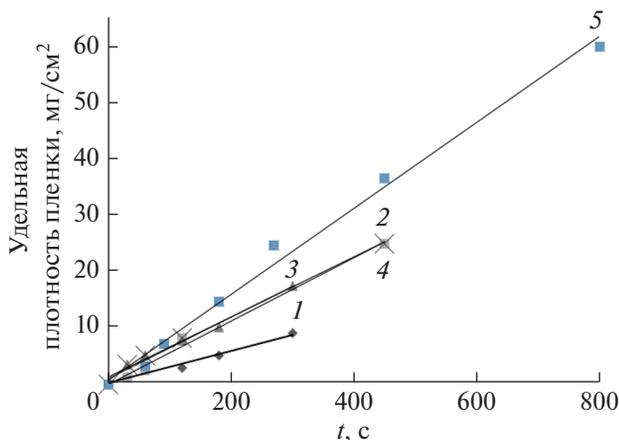


Рис. 3. Кинетика процесса катодореза при различных значениях напряжения и силы тока: (1) $I = 2$ А, $V = 4$ В; (2) $I = 1$ А, $V = 3.8$ В; (3) $I = 1$ А, $V = 4$ В; (4) $I = 1$ А, $V = 3.8$ В; (5) $I = 4$ А, $V = 5$ В. Условия проведения катодореза: двухэлектродная ячейка катод–медная фольга, анод графитовая фольга, концентрация суспензии углеродного материала 11 г/л, концентрация электролита сульфата аммония в воде 5 мас. %, pH 6.7.

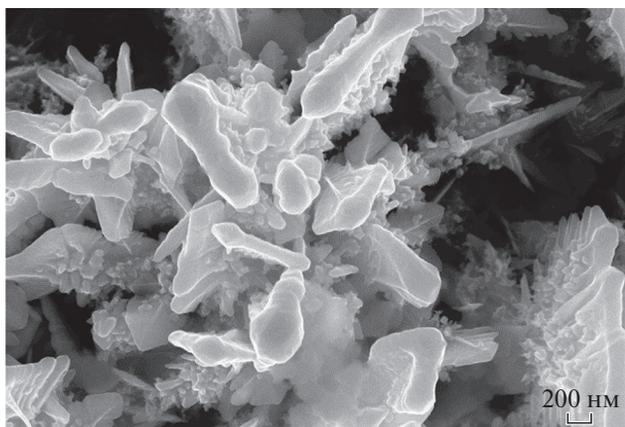


Рис. 4. Вид развитой столбчатой поверхности пленки наногрфита после осаждения катодорезом в течение 800 с.

концентрация частиц в коллоиде, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; f — коэффициент эффективности. Коэффициент эффективности учитывает долю частиц, которые вступают в контакт с поверхностью электрода и впоследствии осаждаются на металлических подложках, что может быть использовано в дальнейшем для количественной оценки влияния подвижности частиц. На начальном этапе роста, до 15 с заметен рост слоя пленки из мелких отдельных частиц наногрфита менее 100 нм в диаметре. Затем формируется слоистая структура после 30 с осаждения с толщиной слоя от 300 нм до нескольких микрон. Наконец, при временах роста 800 с и более начинают формироваться столбчатые структуры с развитым рельефом рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан процесс электрохимической эксфолиации графитовой фольги в наногрфитовую суспензию с регулируемой степенью окисления углеродной решетки, в водном растворе электролита сульфата аммония. Данные анализа КР спектров образцов эксфолированного наногрфита позволили оценить размера бездефектных кристаллических областей графена L_D и плотности дефектов n_D после процесса эксфолиации. Полученные экспериментальные данные демонстрируют возрастание расчетных величин плотности числа дефектов n_D эксфолированного графита по сравнению со значением в исходной фольге. Осуществлен процесс катодоретического осаждения пленок наногрфита из водного раствора электролита сульфата аммония на медную фольгу. Показано, что кинетика электрофоретического осаждение наногрфитового слоя описывается в рамках модели Гамакера.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Рос-

сийской Федерации в рамках темы государственного задания Ярославского филиала Физико-технического института Российской академии наук имени К.А. Валиева № 0066-2019-0003. Некоторые экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро и наноструктур” при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bianco A., Cheng H., Enoki T. et al. // Carbon. 2013. V. 65. P. 1.
2. Chang D.W., Choi H.J., Filer A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. No. 31. Art. No. 12136.
3. Liu J., Galpaya D., Notarianni M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. No. 6. Art. No. 063108.
4. Lee K.E., Hwang J.O., Kim S.O. et al. // Proc. IEEE NMDC-2011. (Jeju, 2011). P. 303.
5. Bose S., Kuila T., Kim N.H. et al. // In: Graphene: properties, preparation, characterization and devices. Woodhead Publishing Limited, 2014. P. 81.
6. Hong S.K., Kim K.Y., Kim T.Y. et al. // Nanotechnol. 2012. V. 23. No. 45. Art. No. 455704.
7. Aneja K.S., Bohm S., Khanna A.S. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. No. 42. Art. No. 17879.
8. Mohsin A.R., AliGhauria F., Aslama A. et al. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 112.
9. Singh B.P., Nayak S., Nanda K. et al. // Carbon. 2013. V. 61. P. 47.
10. Geetha Bai R., Muthoosamy K., Manickam S. et al. // Progr. Mater. Sci. 2018. V. 91. P. 24.
11. Shen B., Hong H., Chen S. et al. // Carbon. 2019. V. 145. P. 297.
12. Mani D., Fam D.W.H., Boccaccini A.R. et al. // Progr. Mater. Sci. 2016. V. 82. P. 83.
13. Yifei M., Jiemil H., Mei W. et al. // J. Materiomics. 2018. V. 4. P. 108.
14. Савинский Н.Г., Мелесов Н.С., Паршин Е.О. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 887; Savinsky N.G., Melesov N.S., Parshin E.O. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 6. P. 732.
15. Jorio A., Saito R., Dresselhaus G. Raman spectroscopy in graphene related systems. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 354 p.
16. Andrianova N.N., Borisov A.M., Vysotina E.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Techn. 2021. V. 15. No. 2. P. 230.
17. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. // Vacuum. 2021. V. 188. Art. No. 110177.
18. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. No. 3. P. 1126.
19. Ferreira E.H.M., Moutinho M.V.O., Stavale F. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. Art. No. 125429.
20. Cançado L.G., Takai K., Enoki T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. Art. No. 163106.
21. Cancado L.G., Jorio A.M., Ferreira E.H. et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 3190.

22. *Sharma R., Chadha N., Saini P.* // Indian J. Pure Appl. Phys. 2017. V. 55. P. 625.
23. *Yu P., Lowe S.E., Simon G.P. et al.* // COCIS. 2015. V. 20. No. 5–6. P. 329.
24. *Chakrabarti M.H., Hashim M.A., Hussain M.A. et al.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 107. P. 425.
25. *Hwang M.-J., Kim M.-G., Kim S. et al.* // Carbon. 2019. V. 142. P. 68.

Electrophoretic deposition of nanographite films and their study by methods of structural analysis

**D. N. Savelyev^a, E. A. Grushevski^a, M. A. Smirnova^a, L. A. Mazaletsky^b,
N. G. Savinski^b, V. I. Bachurin^{b,*}, A. B. Churilov^b**

^a *Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150000 Russia*

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

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

The chemical, structural, morphological properties of exfoliated nanographite and nanographite films formed by electrophoresis have been investigated by methods of X-ray diffractometry, energy-dispersive X-ray analysis, Raman spectroscopy, and electron microscopy. The degree of defectiveness of exfoliated nanographite is estimated. The obtained data demonstrate an increase in the calculated values of the density of the number of defects in exfoliated graphite in comparison with the value in the initial foil.

УДК 537.534

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДА, ДЕЙТЕРИЯ, ТРИТИЯ И МЮОНИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2022 г. И. К. Гайнуллин¹*, Е. Ю. Зыкова¹, В. Г. Дудников²¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Новосибирский национальный исследовательский государственный университет”, Новосибирск, Россия*E-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Разработана теоретическая модель расчета вероятности отрицательной ионизации, в рамках которой уровень сродства отрицательного иона считается постоянным вблизи поверхности, в связи с чем рассчитанная вероятность ионизации не сильно зависит от исходного расстояния от атома до поверхности. Рассчитана вероятность отрицательной ионизации водорода, дейтерия, трития и мюония на металлических поверхностях с низкой работой выхода.

DOI: 10.31857/S0367676522050064

ВВЕДЕНИЕ

Отрицательные ионы используются в тандемных ускорителях, имплантерах высокоэнергетических ионов, ускорительной масс-спектрометрии, получения сверхколлимированных пучков, перезарядной инжекции в циклические ускорители и накопители, перезарядного вывода пучков из циклотронов, инжекции нейтралов высокой энергии в плазменные установки, перезарядной разводки пучков и ряда других направлений [1–6].

Одной из наиболее важных областей применения источников отрицательных ионов является создание термоядерных реакторов. Актуальность получения интенсивных пучков отрицательных ионов обусловлена использованием ускоренных до кинетической энергии ~ 1 МэВ нейтральных атомов водорода/дейтерия/трития для нагрева плазмы в токамаках до температуры горения [6]. Пучок ускоренных нейтральных атомов может быть получен из пучка положительных атомов при прохождении через газовую среду. Однако, эффективность нейтрализации положительных ионов быстро уменьшается с ростом кинетической энергии и для требуемых значений энергии ~ 1 МэВ становится практически нулевой. В то же время, эффективность нейтрализации отрицательных ионов при больших энергиях выходит на асимптотическое значение $\sim 60\%$, что является приемлемым с технологической точки зрения. Отрицательные ионы мюония использу-

ются для ускорения мюонов в ускорителях от низких энергий [7].

Принципы создания источников отрицательных ионов подробно описаны в ссылках [4, 6]. В наше время в высокоинтенсивных источниках отрицательных ионов используется поверхностно-плазменный метод получения отрицательных ионов на покрытых цезием поверхностях [8, 9]. Покрытие преобразующей поверхности цезием значительно увеличивает эмиссию отрицательных ионов за счет уменьшения работы выхода поверхности. Это достигается путем введения в газовый разряд вблизи поверхности незначительного количества цезия или других веществ с низким потенциалом ионизации [9]. Уменьшение работы выхода значительно увеличивает вероятность вылета частиц в виде отрицательных ионов при распылении (десорбции) и отражении (рассеянии).

Высокая эффективность отрицательной ионизации для потока частиц, удаляющегося от поверхности с повышенными скоростями, объясняется закономерностями резонансного электронного обмена (РЭО) между твердым телом и частицей на небольших расстояниях от поверхности [10, 11]. Вблизи поверхности металла уровень сродства отрицательного иона смещается вниз из-за электростатического взаимодействия электрона с металлом. Сдвиг уровня сродства к электрону относительно уровня Ферми металла может быть аппроксимирован потенциалом изображе-

ния. При приближении к поверхности уровень атомной частицы уширяется и опускается относительно уровня сродства к электрону свободных частиц S на величину $\Delta S = -1/4z^1$. Поскольку резонансная отрицательная ионизация происходит на расстояниях ион-поверхность, где уровень сродства ниже уровня Ферми металла, то уровень Ферми металла (или работа выхода поверхности) оказывает решающее влияние на вероятность ионизации. Общая картина такова, что вероятность отрицательной ионизации экспоненциально возрастает с уменьшением работы выхода поверхности преобразователя [12–14].

Для исследования РЭО между атомами/ионами и поверхностью твердых тел часто используется рассеяние медленных ионов (РМИ) [14–44]. Общий подход к теоретическому описанию РЭО с металлическими поверхностями основан на решении гамильтониана Андерсона–Ньюнса [19, 45, 46]. Однако практическая применимость модели Андерсона–Ньюнса ограничена необходимостью расчета матричных элементов взаимодействия, для которых используются основные предположения. В последние десятилетия был разработан метод распространения волновых пакетов (РВП), который был применен ко многим проблемам РЭО [47], включая описание не-адиабатических эффектов РЭО [48]. При малых нормальных скоростях атомной частицы ($v_{norm} < 0.1$ ат. ед.), например, во время скользящего рассеяния, часто используется адиабатическое приближение [26]. При этом считается, что эффективность РЭО зависит только от расстояния ион-поверхность, но не от скорости иона и фазы волновой функции. Окончательное зарядовое состояние атомной частицы получается путем интегрирования полуклассического кинетического уравнения. Несмотря на свою простоту, многие экспериментальные данные и важные характеристики электронного обмена, в том числе РЭО при скользящем рассеянии были объяснены с помощью адиабатического приближения и кинетического уравнения [46, 47]. Адиабатическое приближение подходит для расчета вероятности отрицательной ионизации. Вероятность отрицательной ионизации обычно рассчитывается только для траектории отлета, так как начальное состояние атомной частицы “стирается” вблизи поверхности. Это свойство известно как эффект “потери памяти”, который подтверждается экспериментальными исследованиями [49–51]. Также обычно используется классическая прямолинейная траектория движения с постоянной скоростью, которая не учитывает притяжение к заряду изображения иона [45]. Это дает

разумные результаты для $E_{norm} > 10$ эВ. Однако такой подход не учитывает кинетический порог отрицательной ионизации: отлетающие отрицательные частицы, имеющие кинетическую энергию $1/2mv^2 < (\phi - E_a) \sim 1$ эВ при $z = z_0$ не могут покинуть потенциальный барьер вблизи поверхности: они нейтрализуются и преобразуются в свободные нейтральные частицы или остаются в адсорбированном состоянии.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Кинетическое уравнение для расчета вероятности отрицательной ионизации

Мы рассматриваем одноэлектронный процесс отрицательной ионизации водородоподобного нейтрального атома с помощью резонансного электронного обмена (РЭО). Так как типичные значения кинетической энергии в поверхностно-плазменных источниках отрицательных ионов составляют 10–100 эВ, то применяется адиабатическое приближение. В этом случае РЭО рассчитывается с помощью кинетического уравнения [26]. Чтобы найти населенность атомного состояния, мы интегрируем кинетическое уравнение вдоль траектории движения иона [52, 53]:

$$\frac{dP^-}{dt} = -\Gamma_{loss}(z)P^- + \Gamma_{capture}(z)(1 - P^-), \quad (1)$$

где z является расстоянием до поверхности, $\Gamma_{loss}(z) = g_{loss}\Gamma(z)F_{loss}(z)$, $\Gamma_{capture}(z) = g_{capture}\Gamma(z)F_{capture}(z)$, $\Gamma(z)$ – ширина уровня иона, $F_{loss}(z)$ и $F_{capture}(z)$ – коэффициенты потери и захвата электрона, соответственно. Статистические факторы обычно принимаются за $g_{loss} = 1$ и $g_{capture} = 0.5$ для учета спина электрона [26, 54].

Процедура расчета $\Gamma(z)$ как функции расстояния ион-поверхность подробно описана в работах [55, 56]. Вкратце, мы проводим серию вспомогательных расчетов распада отрицательного иона вблизи металлической поверхности при фиксированном расстоянии ион-поверхность. Отрицательный ион считается водородоподобным атомом, состоящим из одного активного электрона и нейтрального атомного ядра. Мы используем трехмерную реализацию метода распространения волновых пакетов [57, 58]. Таким образом, мы численно решаем нестационарное уравнение Шрёдингера с заданными начальными условиями [59–68]:

$$i\frac{d\psi(\vec{r}, t)}{dt} = \left(-\frac{\Delta}{2} + U(\vec{r}, t)\right)\psi(\vec{r}, t), \quad (2)$$

где $U(\vec{r}, t) = V_{e-ion}(\vec{r}, t) + V_{e-surf}(\vec{r})$ зависящий от времени потенциал, действующий на активный электрон. Здесь $V_{e-ion}(\vec{r}, t)$ – потенциал атомной части-

¹ Для удобства используется атомная система единиц, где $m_e = e = \hbar = 1$; например, 1 ат. ед. расстояния равна 0.53 Å. Энергии даются в электрон-Вольтах, относительно уровня вакуума ($E_v = 0$).

цы, $V_{e-surf}(\vec{r})$ – потенциал металлической поверхности. Следует отметить, что потенциал $U(\vec{r}, t)$ учитывает движения атомной частицы, так как $V_{e-ion}(\vec{r}, t)$ зависит от расположения ионов. Для отрицательного иона водорода [69] и некоторых металлических поверхностей [70, 71] разработаны потенциалы, имеющие аналитический вид. Поскольку электронная структура дейтерия, трития и мюония очень близка к электронной структуре водорода, то для описания вышеуказанных частиц используется потенциал для атома водорода [72].

Численное решение нестационарного уравнения Шрёдингера дает эволюцию волнового пакета системы $\psi(\vec{r}, t)$ во времени. Проекция текущей волновой функции на основное состояние $\psi_0(\vec{r})$ дает амплитуду выживания электрона в исходном состоянии:

$$A(t) = \psi_0(\vec{r})|\psi(\vec{r}, t), \quad (3)$$

это сложная функция. Квадрат модуля которой дает вероятность сохранения электрона на атомной частице, т.е. вероятность частица является отрицательным ионом:

$$P^-(t) = |A(t)|^2. \quad (4)$$

Ширина уровня иона $\Gamma(z)$, которая характеризует эффективность РЭО рассчитывается из следующего приближения:

$$P^-(t) = \exp(-\Gamma t). \quad (5)$$

Следует отметить, что в большинстве случаев происходит так называемый “экспоненциальный распад” [26]. Следовательно, $\Gamma(z)$ можно легко вычислить из линейного приближения $\log(P(t))$.

Наконец, чтобы найти отрицательную вероятность ионизации P^- мы интегрируем кинетическое уравнение (1) вдоль исходящей ионной траектории на расстоянии $3 < z < 20$ ат. ед.

Расчет коэффициентов потери и подхвата электрона

Традиционный подход к расчету коэффициентов потери и подхвата электрона $F_{loss}(z)$ и $F_{capture}(z)$ основан на анализе проекции плотности электронных состояний. Вес подхвата электрона пропорционален части электронной плотности $f_e(E, z)$, расположенной ниже уровня Ферми: $F_{loss}(z) = \int_{E < E_f} f_e(E, z) dE$. И, наоборот, вес потери электрона пропорционален части электронной плотности, выше уровня Ферми: $F_{capture}(z) = \int_{E \geq E_f} f_e(E, z) dE$. Обычно используется Лоренцево уширение атомного уровня: $f_e(E, z) =$

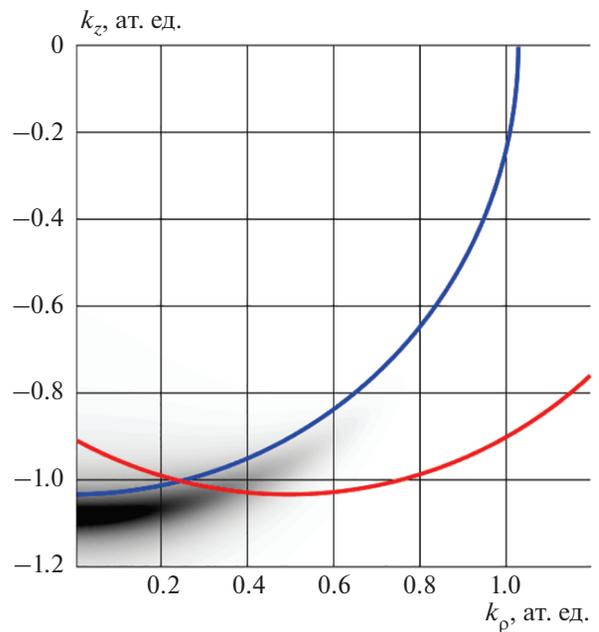


Рис. 1. Иллюстрация расчета коэффициентов потери и захвата электрона. Затененная область показывает плотность распределения активного электрона в k -пространстве $f(\vec{k})$. Синяя сплошная линия соответствует сфере Ферми для $W(110)$ в статическом случае; красная сплошная линия к сфере Ферми для $v_{par} = 0.5$ ат. ед.

$= (0.5\Gamma(z)) / ((0.5\Gamma(z))^2 + (E - E_a(z))^2)$, где $E_a(z)$ является уровень сродства. Для удобства мы обозначим этот подход как традиционный.

Следует отметить, что традиционный подход не учитывает параллельную скорость иона. Для этого нужно учитывать распределение электронов в пространстве волновых векторов (k -пространство), как было предложено в ссылке [73]. Чтобы рассчитать коэффициенты потери и подхвата электрона $F_{loss}(z)$ и $F_{capture}(z)$, мы анализируем распределение активного электрона в k -пространстве. Распределение активного электрона внутри металла в k -пространстве получается с помощью Фурье преобразования волновой функции электрона.

Важно отметить, что распределение электронов в k -пространстве становится квазистационарным после времени ~ 100 ат. ед. от начала взаимодействия. Пример распределения активного электрона в k -пространство представлен на рис. 1. Можно заметить, что плотность распределения электрона $f(\vec{k})$ локализована вокруг сферы определенного радиуса k_a , которая зависит от расстояния ион-поверхность (см. затененную область на рис. 1). Выражение $k_a^2/2$ дает энергию электрона E_a , относительно дна зоны проводимости. E_a

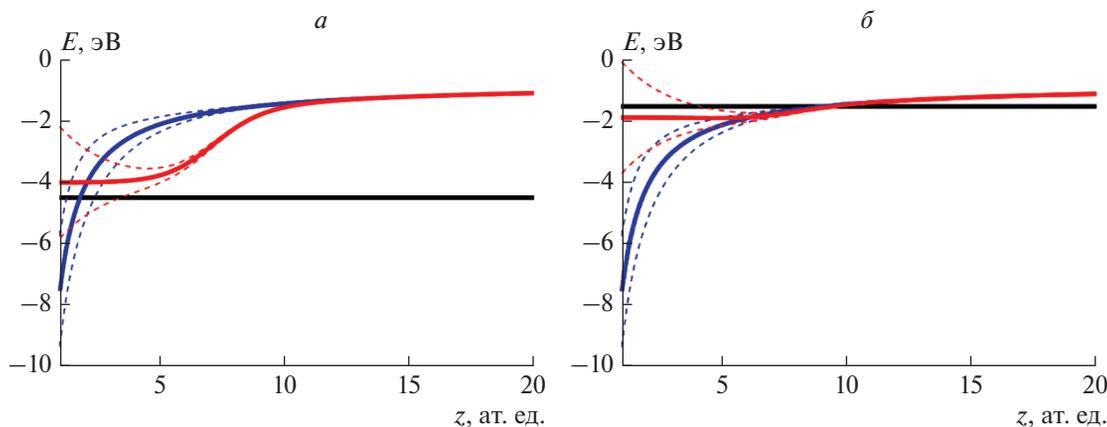


Рис. 2. Иллюстрация зависимости уровня сродства к электрону $E_a(z)$ и ширины уровня от расстояния до поверхности. Синяя сплошная линия показывает уровень сродства, который рассчитывается с помощью классического потенциала изображения. Красная сплошная линия показывает зависимость уровня сродства от расстояния ион—поверхность, которая используется в данной статье. Черная прямая линия показывает уровень Ферми металла. Тонкие пунктирные линии изображают уровень, расширяющийся вблизи поверхности. Слева: $E_f = -4.5$ эВ и $E_0 = -3.75$ эВ, справа: $E_f = -1.45$ эВ и $E_0 = -1.85$ эВ.

уменьшается с уменьшением расстояния ион-поверхность вследствие взаимодействия с потенциалом изображения [26]. Потеря электрона возможна, когда его плотность $f(\vec{k})$ находится за пределами сферы Ферми металла — это означает, что энергетический уровень активного электрона находится выше уровня Ферми, следовательно, возможна только резонансная потеря электрона, потому что внутри металла нет занятых электронных состояний выше уровня Ферми. И наоборот, если распределение активного электрона $f(\vec{k})$ находится внутри сферы Ферми, то возможен подхват электрона.

Таким образом, коэффициенты потери и подхвата электрона (F_{loss} и $F_{capture}$) пропорциональны части электронной плотности, расположенной снаружи и внутри сферы Ферми соответственно [52]. Следует отметить, что для нулевой параллельной скорости наша модель и традиционный подход дают одинаковые значения коэффициентов потери и подхвата электрона.

Подход к заданию уровня сродства к электрону

Два основных параметра, которые характеризуют РЭО и определяют вероятность ионизации: 1) энергетическое положение иона $E_a(z)$; и 2) ширина уровня $\Gamma(z)$. Процедура расчета $\Gamma(z)$ описана выше. Традиционный подход к заданию энергетического положения иона заключается в том, что уровень ионов вблизи поверхности смещается вниз на значение потенциала изображения $E_a(z) = E(\infty) - 1/4z$ (синяя сплошная линия на рис. 2). Однако традиционный подход приводит к существенно завышенным значениям вероятности

ионизации, а также к ее сильной зависимости от начального расстояния z_0 . Поэтому в настоящей статье мы предлагаем следующий подход к уровню сродства:

$$E_a(z) = (1 - g(z))(E_a(\infty) - 1/4z) + f(z)E_0, \quad (6)$$

где функция $g(z) = 1/(1 + \exp(\alpha(z - \beta)))$ это функция, которая мягко “переключает” уровень сродства от классического подхода на больших ион-поверхностных расстояниях до постоянного эффективного значения E_0 вблизи поверхности (красная сплошная линия на рис. 2). Аналогичный подход с постоянным уровнем сродства вблизи поверхности применялся в работах [14, 74, 75].

В наших расчетах мы используем коэффициенты $\alpha = 1$ и β , равное расстоянию, на котором традиционный уровень сродства является средним между $E(\infty)$ и E_0 : $E_a(\beta) = E(\infty) - 1/4\beta = (E(\infty) + E_0)/2$. Например, для W(110) коэффициент β равен порядка 7 ат. ед. Следует отметить, что выбор параметров α и β не оказывает существенного влияния на вероятность отрицательной ионизации. Вероятность ионизации также практически независима на начальном расстоянии z_0 (для $z_0 < 4$ ат. ед.), потому что в нашем подходе уровень сродства вблизи поверхности квази-постоянный. Таким образом, E_0 является единственным параметром аппроксимации в нашей модели.

Кинетическое уравнение (1) может быть переписано как $dP^-/dt = \Gamma(z)(P_{eq}^-(z) - P^-)$, где $P_{eq}^-(z)$ является равновесной заселенностью иона [26]. Для малых нормальных скоростей ($v_{norm} < 0.1$ ат. ед.) и небольших расстояний ион-поверхность, текущая

заселенность e $P^-(z)$ близка к $P_{eq}^-(z)$, потому что она быстро достигает своего равновесного состояния [26]. Равновесное значение можно определить на основе экспериментальных данных о зависимости вероятности ионизации от нормальной скорости ионов. Принимая во внимание асимптотический характер зависимости вероятности ионизации от нормальной скорости, для больших скоростей ($v_{norm} > 0.1$ ат. ед.) вероятность ионизации может рассматриваться как равновесная заселенность вблизи поверхности.

Физическое значение параметра E_0 это не фактическое значение уровня сродства вблизи поверхности, но эффективное значение уровня сродства, которое приводит к равновесной заселенности P_{eq}^- , соответствующей экспериментальным данным. Можно заметить, что с физической точки зрения в качестве параметра аппроксимации правильнее рассмотреть равновесную заселенность вблизи поверхности P_{eq}^- . Тем не менее, параметр E_0 больше подходит для численного решения кинетического уравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для верификации физической модели и численного метода решения задачи отрицательной ионизации было проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. На рис. 3 показана зависимость вероятности отрицательной ионизации водорода от нормальной компоненты скорости для поверхности покрытого цезием W(110). Работа выхода для покрытой цезием W(110) поверхности составляла 1.45 эВ [76], а параметр $E_0 = -1.47$ эВ. Можно видеть, что результаты наших расчетов количественно соответствуют экспериментальным данным [14].

Помимо водорода, практический интерес для создания источников отрицательных ионов представляют ионы дейтерия, трития и мюония. На рис. 4–7 приведена вероятность отрицательной ионизации для водорода, дейтерия, трития и мюония как функция энергии удаления от поверхности для различных значений уровня Ферми. Значения уровня Ферми приведены относительно уровня вакуума $E_v = 0$, т.е. уровень Ферми равняется работе выхода металла с отрицательным знаком. Значение параметра E_0 равнялось -2.0 эВ. Также отметим, что в представленных расчетах учитывалось самопритяжение отрицательного иона к заряду изображения.

Основным фактором, определяющим вероятность отрицательной ионизации, является разница между уровнем Ферми металла и энергетическим положением иона. Можно видеть, что вероятность отрицательной ионизации сильно зависит от рабо-

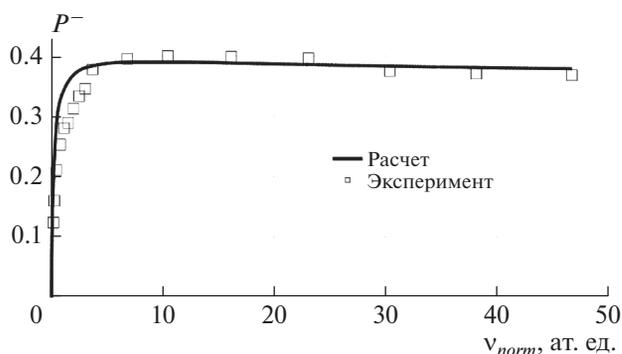


Рис. 3. Вероятность отрицательной ионизации водорода на покрытой цезием поверхности W(110) в зависимости от нормальной компоненты скорости вылета. Расчеты были сделаны в соответствии с моделью, представленной в разделе 2. Экспериментальные данные взяты из [76].

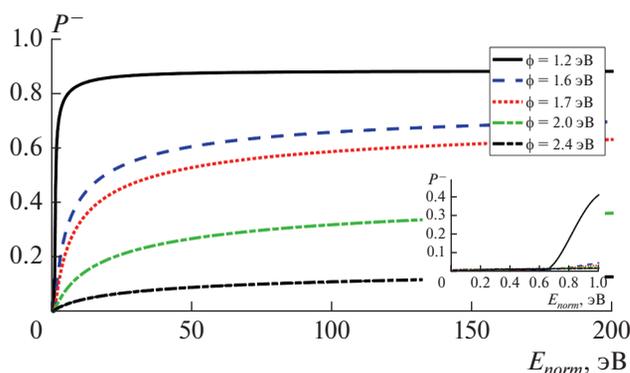


Рис. 4. Зависимость вероятности отрицательной ионизации водорода от энергии удаления от поверхности для различных значений работы выхода металла. На врезке показана пороговая энергия удаления.

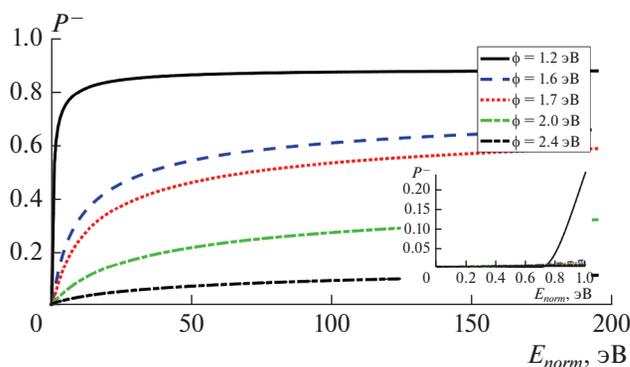


Рис. 5. Зависимость вероятности отрицательной ионизации дейтерия от энергии удаления от поверхности для различных значений работы выхода металла. На врезке показана пороговая энергия удаления.

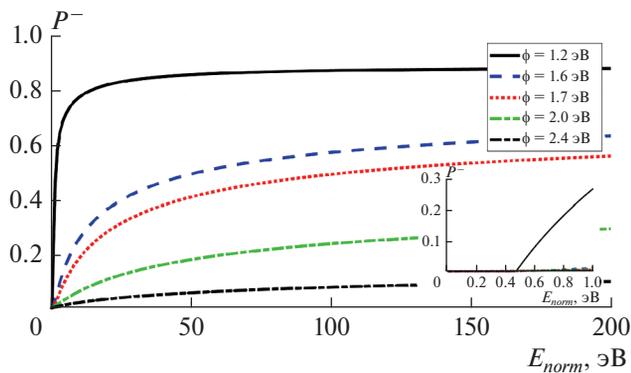


Рис. 6. Зависимость вероятности отрицательной ионизации трития от энергии удаления от поверхности для различных значений работы выхода металла. На врезке показана пороговая энергия удаления.

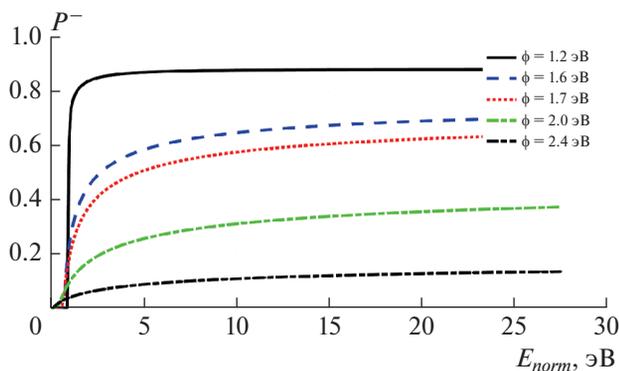


Рис. 7. Зависимость вероятности отрицательной ионизации мюония от энергии удаления от поверхности для различных значений работы выхода металла.

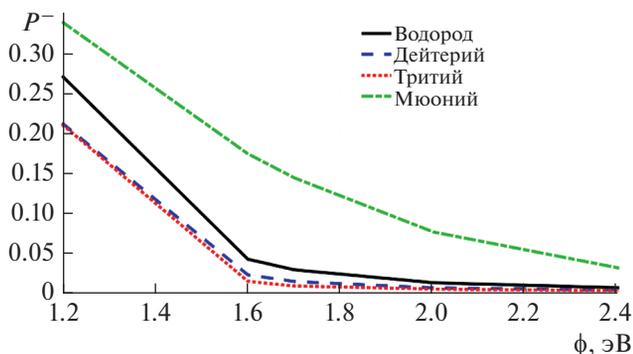


Рис. 8. Интегральная зависимость выхода различных типов отрицательных ионов от работы выхода металлической поверхности.

ты выхода металла. При сравнении с известными результатами для водорода, следует отметить, что для малых энергий (~ 10 эВ), вероятность отрицательной ионизации на $\sim 20\%$ больше, чем в работе [10], но наши результаты соответствуют результатам из работы [12].

Общей закономерностью для представленных результатов является увеличение вероятности отрицательной ионизации при увеличении скорости вылета атомной частицы, а также при уменьшении работы выхода металла. Зависимость от скорости вылета атомной частицы объясняется тем, что при увеличении скорости отлета уменьшается время взаимодействия атомной частицы с поверхностью, в результате чего уменьшается вероятность потери электрона. Зависимость от работы выхода металла объясняется тем, что при уменьшении работы выхода повышается уровень Ферми, что приводит как к увеличению равновесной заселенности ионного уровня вблизи поверхности, так и к увеличению конечной заселенности иона.

Также следует отметить наличие пороговой скорости отлета атомной частицы, ниже которой отрицательная ионизация не происходит. Если кинетическая энергия отрицательного иона меньше, чем энергия взаимодействия с зарядом изображения, то ион не может оторваться от поверхности. Из рис. 4–7 видно, что пороговое значение скорости иона зависит от его массы: наименьшее значение пороговой скорости наблюдается для ионов трития, а наибольшее для ионов мюония².

На рис. 8 показана интегральная зависимость выхода различных типов отрицательных ионов от работы выхода металлической поверхности. Интегральная вероятность рассчитывалась с учетом функции распределения вылетающих частицы по энергиям [77]. Общей закономерностью является уменьшение вероятности отрицательной ионизации с увеличением работы выхода. Это хорошо согласуется с известными экспериментальными данными и теоретическими результатами по изучению электронного обмена атомных частиц с металлическими поверхностями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности формирования отрицательных ионов водорода, дейтерия, трития и мюония, которые представляют практический интерес для создания источников отрицательных ионов в интересах термоядерного синтеза и для ускорителей. Мы представили теоретическую модель расчета вероятности отрицательной ионизации на металлических поверхностях с низкой работой выхода. Первоначально мы проанализировали существующие подходы к расчету РЭО в ходе ион-поверхностных взаимодействий. Наиболее общим подходом является модель Андерсона–Ньюнса. Однако его практическая применимость ограничена необходимостью расчета матричных

² Уменьшение пороговой энергии для мюония с увеличением работы выхода, вероятно является артефактом расчетов, связанным с дискретностью значений скоростей иона, используемых в расчетах.

элементов взаимодействия, для чего используются существенные допущения. Для медленных ионов применимо так называемое адиабатическое приближение, где предполагается, что ширина уровня атомной частицы, характеризующая эффективность электронного обмена, не зависит от энергии иона. Окончательное зарядовое состояние атомной частицы можно получить путем интегрирования полуклассического кинетического уравнения. Скорость потери и подхвата электрона пропорциональна части электронной плотности, расположенной выше и ниже уровня Ферми металла, соответственно. Мы вычисляли коэффициенты потери и подхвата электрона в k -пространстве, что позволяет учитывать эффект параллельной скорости.

Одним из ключевых факторов, определяющих окончательную отрицательную вероятность ионизации, является задание энергетического положения (уровня сродства к электрону) отрицательного иона вблизи поверхности. Простое приближение $E_a(z) = E(\infty) - 1/4z$ приводит к нереально высоким значениям вероятности ионизации и резкой зависимости вероятности ионизации от начального расстояния z_0 . В нашей модели мы предполагаем, что уровень иона является постоянным вблизи поверхности. Преимущество такого подхода заключается в том, что рассчитанная вероятность ионизации не сильно зависит от начального расстояния z_0 . Сравнение с экспериментальными данными показывает, что представленная модель количественно описывает зависимость вероятности отрицательной ионизации водорода.

Основным фактором, определяющим вероятность отрицательной ионизации, является разница между уровнем Ферми металла и энергетическим положением иона. Общей закономерностью для представленных результатов является увеличение вероятности отрицательной ионизации при увеличении скорости вылета атомной частицы, а также при уменьшении работы выхода металла. Также следует отметить наличие пороговой скорости отлета атомной частицы, ниже которой отрицательная ионизация не происходит.

Исследование частично поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-02-00577).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудников В.Г. // УФН. 2019. Т. 189. С. 1315; Dudnikov V.G. // Phys. Usp. 2019. V. 62. No. 12. P. 1233.
2. Дудников В. Источники отрицательных ионов. Н.: НГУ, 2019.
3. Bacal M., Wada M. // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V. 29. No. 3. Art. No. 033001.
4. Dudnikov V. Development and applications of negative ion sources. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics Book, 2019.
5. Dudnikov V. Development and applications of negative ion sources. Cham: Springer, 2019. P. 31.
6. Bacal M., Wada M. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. No. 2. Art. No. 021305.
7. Dudnikov V., Dudnikov A. // AIP Conf. Proc. 2018. V. 2052. Art. No. 060001.
8. Belchenko Yu., Dimov G., Dudnikov V. // Nucl. Fusion. 1974. V. 14. P. 113.
9. Дудников В.Г. Способ получения отрицательных ионов. Патент СССР № 9355182, 1974.
10. Kishinevskii M. // Zh. Tekh. Fiz. 1975. V. 45. P. 1281.
11. Janev R.K. // Surf. Sci. 1975. V. 47. P. 583.
12. Janev R.K., Vojvodic S.B. // Phys. Lett. 1980. V. 75a. P. 348.
13. Norskov J.K., Lundqvist B.I. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 5661.
14. Rasser B., Van Wunnik J.N.M., Los J. // Surf. Sci. 1982. V. 118. P. 697.
15. Bruckner B., Bauer P., Primetzhofer D. // Surf. Sci. 2020. V. 691. Art. No. 121491.
16. Borisov A.G., Teillet-Billy D., Gauyacq J.P. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 2842.
17. Магунов А.А., Шестаков Д.К., Гайнуллин И.К., Уразгильдин И.Ф. // Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2008. № 9. С. 93; Magunov A.A., Shestakov D.K., Gainullin I.K., Urazgildin I.F. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron. Neutron Tech. 2008. V. 2. P. 764.
18. Obreshkov B., Thumm U. // Phys. Rev. A. 2006. V. 74. Art. No. 012901.
19. Shestakov D.K., T. Polivnikova Yu., Gainullin I.K., Urazgildin I.F. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2009. V. 267. P. 2596.
20. Amanbaev E.R., Gainullin I.K., Zyкова E.Yu., Urazgildin I.F. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4737.
21. Meyer C., Bonetto F., Vidal R. et al. // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. Art. No. 032901.
22. Gao L., Zhu Y., Shi Y. et al. // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. Art. No. 052705.
23. Shaw J., Zhang Y., Doerr D. et al. // Phys. Rev. A. 2018. V. 98. Art. No. 052705.
24. Kondo S.I. // J. Phys. Soc. Japan. 2020. V. 89. Art. No. 044706.
25. Los J., Geerlings J.J.C. // Phys. Rep. 1990. V. 190. P. 133.
26. Winter H. // Phys. Rep. 2002. V. 367. P. 387.
27. Зыкова Е.Ю., Хайдаров А.А., Иваненко И.П., Гайнуллин И.А. // Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2012. № 11. С. 7; Zyкова E.Y., Khaidarov A.A., Ivanenko I.P., Gainullin I.K. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2012. V. 6. P. 877.
28. Мамедов Н.В., Мамедов И.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 863; Mamedov N.V., Mamedov I.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 6. P. 713.
29. Balakshin Y.V., Kozhemiako A.V., Evseev A.P. et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2020. V. 75. P. 218.
30. Shemukhin A.A., Smirnov A.M., Evseev A.P. et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2020. V. 75. P. 133.
31. Yin C., Guo Z., Gellman A.J. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. Art. No. 10605.
32. Gainullin I.K. // Surf. Sci. 2018. V. 677. P. 324.

33. Xiao Y., Shi Y., Liu P. et al. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2019. V. 450. P. 73.
34. Gainullin I.K. // Surf. Sci. 2019. V. 681. P. 158.
35. Shaw J., Monismith D., Zhang Y. et al. // Atoms. 2020. V. 7. P. 89.
36. Iglesias-García A., Romero M.A., García E.A., Goldberg E.C. // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. Art. № 115406.
37. Gainullin I.K., Urazgildin I.F. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. Art. No. 205403.
38. Аманбаев Е.Р., Шестаков Д.К., Гайнуллин И.К. // Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2009. № 11. С. 23; Amanbaev E.R., Shestakov D.K., Gainullin I.K. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2009. V. 3. P. 865.
39. Gainullin I.K., Usman E.Yu., Urazgildin I.F. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2005. V. 232. P. 22.
40. Александров А.Ф., Гайнуллин И.К., Соськин М.А. // Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2020. № 8. С. 42; Alexandrov A.F., Gainullin I.K., Sonkin M.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. 791.
41. Gainullin I.K. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. Art. No. 032712.
42. Гайнуллин И.К., Клавсюк А.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. С. 609; Gainullin I.K., Klavsyuk A.L. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. P. 542.
43. Riascos V.Q., Tacca M., Vidal R. et al. // Phys. Rev. A. 2021. V. 103. Art. No. 062805.
44. Wang L., Sun G., Liu X. et al. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2021. V. 497. P. 10.
45. Brako R., News D.M. // Rep. Progr. Phys. 1989. V. 52. P. 655.
46. Гайнуллин И.К. // УФН. 2020. V. 190. P. 950; Gainullin I.K. // Phys. Usp. 2020. V. 63. P. 888.
47. Ermoshin V.A., Kazansky A.K. // Phys. Lett. A. 1996. V. 218. P. 99.
48. Canario R., Borisov A.G., Gauyacq J.P., Esaulov V.A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. Art. No. 121401R.
49. Guillemot L., Esaulov V.A. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 4552.
50. Borisov A.G., Teillet-Billy D., Gauyacq J.P. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. Art. No. 17166.
51. Maazouz M., Borisov A.G., Esaulov V.A. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. Art. № 13869.
52. Gainullin I.K. // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. Art. No. 052705.
53. Liu P., Yin L., Zhang Z. et al. // Phys. Rev. A. 2020. V. 101. Art. No. 032706.
54. Hecht T., Winter H., Borisov A.G. et al. // Faraday Discuss. 2000. V. 117. P. 27.
55. Гайнуллин И.К. // Вест. МГУ. Сер. физ. и астрон. 2019 № 6. С. 33; Gainullin I.K. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2019. V. 74. P. 585.
56. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. Art. No. 022710.
57. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Comp. Phys. Comm. 2015. V. 188. P. 68.
58. Gainullin I.K. // Comp. Phys. Comm. 2017. V. 210. P. 72.
59. Majorosi S., Czirják A. // Comp. Phys. Comm. 2016. V. 208. P. 9.
60. Fu Y., Zeng J., Yuan J. // Comp. Phys. Comm. 2017. V. 210. P. 181.
61. Lüdde H.J., Horbatsch M., Kirchner T. // Eur. Phys. J. B. 2018. V. 91. P. 99.
62. Wang C.C., Ding D.J. // Chin. Phys. B. 2019. V. 28. Art. No. 083101.
63. Majorosi S., Czirják A. // Comp. Phys. Comm. 2016. V. 208. P. 9.
64. Fu Y., Zeng J., Yuan J. // Comp. Phys. Comm. 2017. V. 210. P. 181.
65. Murakami M., Kirchner T., Horbatsch M. et al. // Phys. Rev. A. 2012. V. 85. Art. No. 052704.
66. Zhou S.P., Liu A.H., Liu F.C. et al. // Chin. Phys. B. 2019. V. 28. Art. No. 083101.
67. Liu Q., Liu F., Hou C. // Proc. Comput. Sci. 2020. V. 171. P. 312.
68. Dong H., Fei-Yang S., Ji-Yuan L. et al. // Acta Phys. Sinica. 2020. V. 69. No. 14. Art. No. 148501.
69. Cohen J.S., Fiorentini G. // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. P. 1590.
70. Chulkov V., Silkin V.M., Echenique P.M. // Surf. Sci. 1999. V. 437. P. 330.
71. Jennings P.J., Jones R.O., Weinert M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6113.
72. Kinghorn D. B., Adamowicz L. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4589.
73. News D.M., Makoshi K., Brako R., van Wunnik J.N.M. // Phys. Scripta. 1983. V. 1983. P. 5.
74. Gainullin I.K., Dudnikov V.G. // Plasma Res. Expr. 2020. V. 2. Art. № 045007.
75. Gainullin I.K., Dudnikov V.G. // AIP Conf. Proc. 2021. V. 2373. Art. No. 070001.
76. Van Wunnik J.N.M., Gerlings J.J.C., Los J. // Surf. Sci. 1983. V. 131. P. 1.
77. Wada M., Kenmotsu T., Sasao M. // AIP Conf. Proc. 2015. V. 1655. Art. No. 020010.

Theoretical study of the probability of negative ionization of hydrogen, deuterium, tritium and muonium on metal surfaces

I. K. Gainullin^{a,*}, E. Yu. Zykova^a, V. G. Dudnikov^b

^a Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119992 Russia

^b Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

We present a theoretical model for calculating the probability of negative ionization. A key feature of the model is that the negative ion affinity level is considered constant near the surface, so the calculated ionization probability does not strongly depend on the initial atom-surface distance. The probability of negative ionization of hydrogen, deuterium, tritium and muonium on metal surfaces with a low work function is calculated.

Новое в магнетизме и магнитных материалах

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук, проф. РАН **А. П. Пятаков**

УДК 519.87

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО РЕЛАКСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ Re–Tb И Re–Gd

© 2022 г. И. М. Пашуева¹, А. В. Бондарев², *, И. Л. Батаронов¹¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, Зеленоград, Москва, Россия

*E-mail: bondarev_a_v@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Методом Монте-Карло исследована релаксация намагниченности после выключения внешнего магнитного поля в моделях аморфных сплавов Re–Tb и Re–Gd, а также чистых аморфных Tb и Gd. Показан различный характер релаксации намагниченности для аморфных сплавов со случайной анизотропией (Re–Tb) и с конкуренцией обменных взаимодействий разных знаков (Re–Gd). В сплавах на основе Tb релаксация намагниченности является двухстадийной, а в сплавах на основе Gd – одностадийной.

DOI: 10.31857/S0367676522050180

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы (АС) на основе редкоземельных металлов вызывают большой интерес благодаря уникальному сочетанию их физических свойств [1–3]. В частности, экспериментально установлено, что в АС систем Re–Tb и Re–Gd в широком интервале концентраций имеет место пик на температурной зависимости магнитной восприимчивости и необратимость намагниченности, свидетельствующие о переходе из парамагнитного состояния в фазу спинового стекла [4].

На микроскопическом уровне природа спинстекольного и родственных ему состояний недостаточно изучена, что вызывает необходимость компьютерного моделирования магнитных свойств данных материалов. Наиболее эффективным для этих целей является метод Монте-Карло (МК). Метод Монте-Карло широко применяется для моделирования магнитных свойств сложных неупорядоченных магнетиков (см., например, [5–7]).

В данной работе методом Монте-Карло исследована релаксация намагниченности после выключения внешнего магнитного поля в АС Re–Tb и Re–Gd, а также в чистых аморфных Tb и Gd. Сплавы на основе Tb являются типичными представителями магнетиков со случайной анизотропией, в то время как сплавы на основе Gd – представители магнетиков с конкуренцией обменных взаимодействий разного знака.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проводилось по методике, изложенной в работах [8, 9]. Методом молекулярной динамики построены модели атомной структуры АС $\text{Re}_x\text{Tb}_{100-x}$ ($x = 20, 29, 49, 59$ и 91 ат. %), АС $\text{Re}_{100-x}\text{Gd}_x$ ($x = 5-93$ ат. %), а также чистых аморфных тербия и гадолиния. Каждая модель содержала по 100 000 атомов в кубической ячейке с периодическими граничными условиями построены. Межатомное взаимодействие описывалось полиномиальным потенциалом [10].

Методом Монте-Карло в рамках модели Гейзенберга исследовались магнитные свойства построенных моделей. Для описания взаимодействия между магнитными моментами атомов тербия использован модельный гамильтониан [11]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - D \sum_i (\vec{n}_i \cdot \vec{S}_i)^2 - \mu h \sum_i S_i^z, \quad (1)$$

где J_{ij} – интеграл обменного взаимодействия между спинами с номерами i и j ; D – константа случайной анизотропии; \vec{S}_i – гейзенберговский спин, находящийся в i -м узле аморфной структуры; \vec{n}_i – единичный вектор, определяющий направление оси локальной анизотропии; $\mu = 9.72 \mu_B$ – эффективный магнитный момент атома Tb; h – напряженность внешнего магнитного поля.

Магнитные моменты атомов тербия взаимодействуют между собой по механизму дальнодей-

ствующего осциллирующего РККИ обмена [12]. Интеграл обменного взаимодействия быстро убывает с расстоянием между атомами, поэтому наибольший вклад в обменную энергию вносит положительное (ферромагнитное) взаимодействие между ближайшими соседями. В качестве первого приближения к РККИ-взаимодействию была выбрана убывающая линейная зависимость обменного интеграла от межатомного расстояния r .

$$J(r) = \begin{cases} J_0 \frac{r_{min} - r}{r_{min} - r_1}, & r \leq r_{min} \\ 0, & r > r_{min} \end{cases}, \quad (2)$$

где $J_0 = 19.26$ К – среднее значение обменного интеграла, подобранное таким образом, чтобы температуры магнитного фазового перехода T_f были близки к экспериментальным значениям T_f для аморфных сплавов Re–Tb; r_1 – положение первого пика на парциальной парной функции радиального распределения $g_{Tb-Tb}(r)$; $r_{min} = 0.446$ нм – положение первого минимума функции $g_{Tb-Tb}(r)$. Поскольку распределение межатомных расстояний в первой координационной сфере аморфного металла близко к нормальному, то и распределение обменных интегралов $J_{ij}(r)$ также имеет вид, близкий к нормальному.

Из литературы известно, что для кристаллического тербия константа анизотропии равна $5.5 \cdot 10^8$ эрг · см⁻³ [12], что в пересчете на один атом составляет 127 К. При переходе материала из кристаллического в аморфное состояние величина константы анизотропии практически не меняется [2]. Поэтому в качестве базового значения константы анизотропии для аморфного тербия было выбрано значение $D = 127$ К, т.е. $D/J_0 = 127/19.26 \approx 6.6$.

В данной работе выбрана линейная зависимость константы анизотропии от концентрации атомов тербия в АС Re–Tb:

$$D/J_0 = 6.6 \cdot x/100, \quad (3)$$

где x – концентрация атомов Tb ат. %. В модели чистого аморфного Tb константа анизотропии изменялась в широких пределах ($D/J_0 = 0-20$).

Для АС системы Re–Gd и чистого аморфного гадолиния в качестве приближения к осциллирующему РККИ-взаимодействию выбрана следующая модель: в пределах первой координационной сферы спины атомов Gd взаимодействуют ферромагнитно, в пределах второй координационной сферы – антиферромагнитно, в результате чего в системе возникает конкуренция обменных взаимодействий разного знака, приводящая к возникновению состояния спинового стекла. Таким образом, гамильтониан, описывающий взаимодей-

ствие магнитных моментов атомов гадолиния, был записан в следующем виде [13]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_1 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \frac{1}{2} \sum_{i,k} J_2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_k) - \mu h \sum_i S_i^z, \quad (4)$$

где $J_1 > 0$ – интеграл обменного взаимодействия между спинами, расстояние между которыми не превышает $r_1^{min} = 0.455$ нм – положения первого минимума парной функции распределения $g(r)$; $J_2 < 0$ – интеграл обменного взаимодействия между спинами, расстояние между которыми находится в интервале между r_1^{min} и $r_2^{min} = 0.770$ нм – первым и вторым минимумами парной функции распределения $g(r)$; $\mu = 7.98 \mu_B$ – эффективный магнитный момент атома Gd; h – напряженность внешнего магнитного поля.

Значение интеграла обменного взаимодействия в первой координационной сфере $J_1 = 45.7$ К подобрано таким образом, чтобы температуры магнитного фазового перехода T_f были близки к экспериментальным значениям T_f для АС Re–Gd. Значение отношения интегралов обменного взаимодействия в первой и второй координационных сферах $J_1/|J_2|$ варьировалось в пределах от 8 до 12.

Моделирование релаксации намагниченности для всех систем проводилось следующим образом. Включалось внешнее магнитное поле напряженностью 1000 кЭ, направленное вдоль оси Oz, затем система выдерживалась в присутствии поля в течение 9–20 циклов по 10^3 МК-шагов/спин для того чтобы намагниченность вышла на постоянное значение (от 0.999 при $D/J_0 = 0$ до 0.93 при $D/J_0 = 20$). После этого внешнее магнитное поле выключалось и исследовалась зависимость проекции намагниченности на ось Oz, нормированной на намагниченность насыщения, от времени $M(t)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При всех рассмотренных значениях отношения $D/J_0 > 0$ релаксация намагниченности является двухстадийной. На первой стадии, протекающей сразу после выключения внешнего магнитного поля, намагниченность очень быстро (за 1–2 цикла по 10^3 МК-шагов/спин) спадает на определенную величину ΔM_z . При возрастании D/J_0 величина скачка монотонно возрастает от 0 при $D/J_0 = 0$ и стремится к постоянному значению 0.4 при $D/J_0 \rightarrow \infty$. На этой стадии имеет место разориентация магнитных моментов атомов тербия от состояния, в котором спины ориентированы по направлению внешнего магнитного

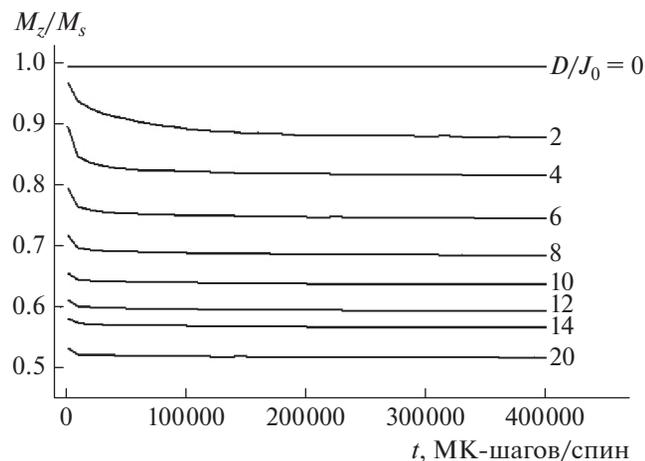


Рис. 1. Зависимость намагниченности от времени после выключения внешнего магнитного поля для модели аморфного Tb при $T = 1$ К.

поля, к состоянию, в котором ориентацию спинов обусловлена главным образом направлениями осей локальной анизотропии.

На втором этапе релаксации наблюдается очень медленный спад намагниченности с течением времени без признаков выхода на какое-либо равновесное значение. На рис. 1 изображены зависимости проекции намагниченности на ось Oz от времени для модели аморфного Tb при различных значениях D/J_0 . Из рисунка видно, что при $D/J_0 = 0$ намагниченность практически не изменяется со временем. При значениях $D/J_0 > 0$ зависимости $M(t)$ монотонно убывают.

При любых значениях D/J_0 зависимость $M(t)$ является логарифмической:

$$M(t) = a - b \ln t, \quad (5)$$

где a и b – подгоночные параметры.

На первом этапе магнитные моменты атомов тербия поворачиваются на малые углы, что можно объяснить конкуренцией между обменным взаимодействием и случайной анизотропией.

Для проверки этого предположения были рассчитаны функции распределения $F(\theta)$ углов между направлениями магнитных моментов атомов Tb и направлениями соответствующих им осей случайной анизотропии при $D/J_0 = 6.6$ и $T = 1$ К в процессе релаксации намагниченности. В момент, непосредственно предшествующий выключению внешнего магнитного поля, функция $F(\theta)$ представляет собой практически равномерное распределение по углам от $\sim 30^\circ$ до $\sim 150^\circ$, т.к. в очень больших полях ($H = 1000$ кЭ) намагниченность полностью определяется величиной внеш-

него поля, а влияние случайной анизотропии пренебрежимо мало. Через один цикл, состоящий из 10^3 МК-шагов/спин, после выключения внешнего поля функция $F(\theta)$ претерпевает существенные изменения: на ней появляются два высоких максимума при $\theta = 20^\circ$ и $\theta = 160^\circ$ и широкий минимум при $\theta = 70^\circ - 110^\circ$. Это подтверждает предположение о том, что на первом этапе релаксации происходит переориентация спинов от направления, задаваемого внешним полем, к направлениям, близким к направлениям осей случайной анизотропии. В дальнейшем с течением времени вид кривой $F(\theta)$ почти не меняется, лишь максимумы становятся немного выше. Следовательно, на втором этапе релаксации происходят повороты спинов на небольшие углы, что обусловлено конкуренцией обменного взаимодействия и случайной анизотропии.

Экспериментально подтверждено, что в реальных магнетиках со свойствами спинового стекла релаксация намагниченности также имеет логарифмический характер [14–16]. Это свойство объясняется тем, что в спин-стекляном состоянии имеет место очень широкий спектр времен релаксации, простирающийся до макроскопических величин. Энергетические минимумы, соответствующие различным способам ориентации спинов, разделены макроскопически высокими барьерами, поэтому имеют место макроскопически большие времена релаксации.

Если образец охлажден в поле до $T < T_f$, то после выключения поля намагниченность сначала падает скачком, а затем медленно уменьшается, оставаясь конечной даже через время 10^5 с [14]. Данная особенность свидетельствует о том, что в спиновых стеклах имеется широкий спектр времен релаксации, который простирается до макроскопических времен. Это подтверждает тот факт, что основное состояние спиновых стекол вырождено или квазивырождено. Минимумы энергии, соответствующие различным наборам ориентаций спинов, отделены друг от друга макроскопически высокими барьерами, и поэтому релаксация происходит за макроскопически большие времена.

Для модели аморфного Tb при $D/J_0 = 6.6$ исследована релаксация намагниченности при различных температурах. При температурах $T = 10 - 50$ К, соответствующих спин-стекляному состоянию, намагниченность уменьшается со временем также по логарифмическому закону (5). При температуре $T = 60$ К, близкой к температуре спин-стекляного перехода T_f , намагниченность быстро уменьшается и флуктуирует вокруг нулевого значения. При температурах $T < 60$ К, соответствующих парамагнитной фазе, намагниченность быстро спадает до нуля.

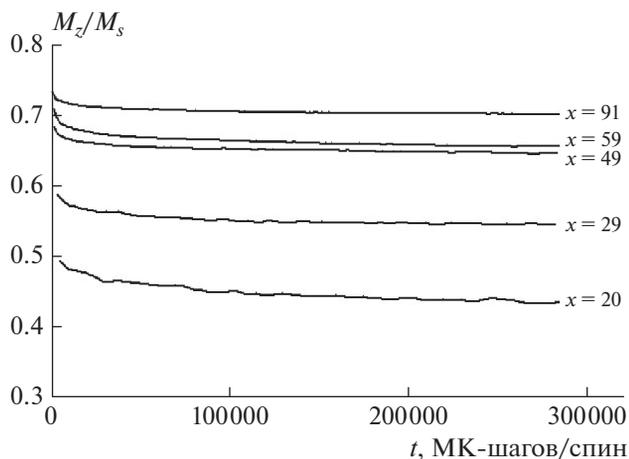


Рис. 2. Зависимость намагниченности от времени после выключения внешнего магнитного поля для моделей AC Re_{100-x}Tb_x при T = 1 К.

Таким же образом исследована релаксация намагниченности в моделях AC Re_{100-x}Tb_x (x = 20, 29, 49, 59, 91 ат. %). Так же, как и в моделях чистого Tb, релаксация намагниченности проходит в два этапа. На первом этапе наблюдается резкий спад намагниченности после выключения внешнего магнитного поля. Зависимость величины скачка от концентрации атомов тербия хорошо аппроксимируется убывающей экспонентой.

На втором этапе релаксации в AC Re–Tb происходит медленный спад намагниченности без выхода на какое-либо равновесное значение. На рис. 2 приведена зависимость намагниченности от времени после выключения внешнего магнитного поля для моделей AC Re–Tb при T = 1 К. Для всех исследованных сплавов также наблюдается логарифмический спад намагниченности.

Таким образом, в моделях аморфного Tb и AC системы Re–Tb в фазе спинового стекла релаксация намагниченности происходит в две стадии. На первой стадии намагниченность резко падает на определенную величину ΔM_Z, на второй же стадии намагниченность медленно уменьшается по логарифмическому закону. Механизм двухстадийной релаксации намагниченности может быть объяснен с помощью модели случайной анизотропии в AC переходных и редкоземельных металлов.

Аналогичным образом исследована релаксация намагниченности в моделях аморфного Gd. На рис. 3 приведены зависимости намагниченности от времени после выключения внешнего магнитного поля H = 1000 кЭ для модели аморфного Gd при T = 1 К и значениях J₁/|J₂| = 8, 10, 12.

В отличие от моделей аморфного Tb и AC Re–Tb, в данных моделях не наблюдается скачка намагниченности непосредственно после выключе-

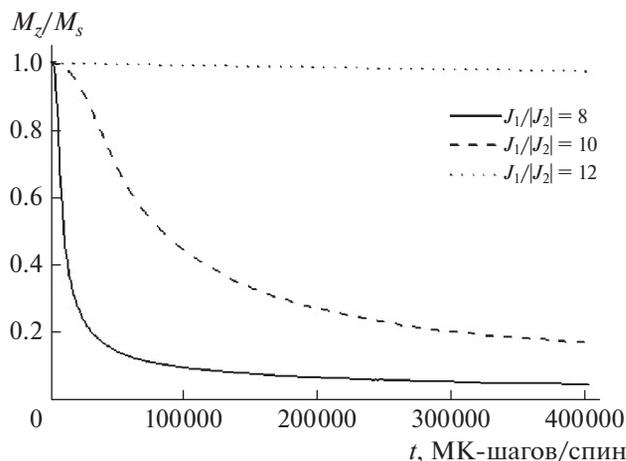


Рис. 3. Зависимость намагниченности от времени после выключения внешнего магнитного поля для модели аморфного Gd при T = 1 К.

ния внешнего магнитного поля. Таким образом, для аморфного Gd релаксация является одностадийной. Зависимость намагниченности от времени не является логарифмической, а описывается линейной комбинацией двух убывающих показательных функций:

$$M(t) = M_0 + A_1 e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}}, \quad (6)$$

где M₀, A₁, A₂, τ₁, τ₂ – константы.

Отсутствие скачка намагниченности для модели аморфного Gd объясняется тем, что в аморфном гадолинии случайная анизотропия пренебрежимо мала по сравнению со случайным обменным взаимодействием. Основным фактором, влияющим на поведение намагниченности, является конкуренция обменных взаимодействий разного знака.

Также были исследованы зависимости намагниченности от времени после выключения внешнего магнитного поля для модели аморфного Gd при J₁/|J₂| = 10 и температурах T = 1, 10, 30 и 50 К (все температуры соответствуют спин-стекольной фазе). При всех температурах релаксация намагниченности также является одностадийной и хорошо описывается уравнением (6). С повышением температуры скорость убывания намагниченности растет, и при температуре перехода парамагнетик – спиновое стекло (T_f = 50 К) намагниченность быстро падает до нуля.

На рис. 4 приведены зависимости намагниченности от времени после выключения внешнего магнитного поля H = 1000 кЭ для моделей AC Re_{100-x}Gd_x (x = 12, 37, 61, 93 ат. %) при T = 1 К. Релаксация намагниченности так же, как и для модели чистого аморфного Gd, является одностадийной и хорошо описывается уравнением (6).

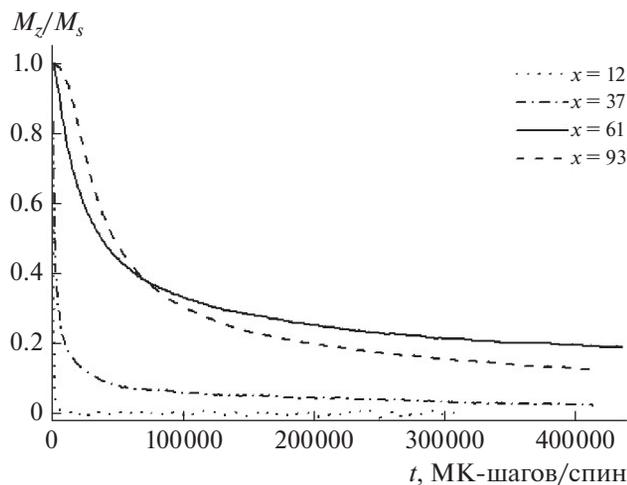


Рис. 4. Зависимость намагниченности от времени после выключения внешнего магнитного поля для моделей AC $\text{Re}_{100-x}\text{Gd}_x$ при $T = 1$ К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам моделирования методом Монте-Карло показаны различия в характере релаксации намагниченности после выключения внешнего магнитного поля для АС со случайной анизотропией (Re–Tb) и с конкуренцией обменных взаимодействий разных знаков (Re–Gd). Установлено, что в аморфном Tb и в АС Re–Tb релаксация намагниченности является двухстадийной. Предложен возможный механизм двухстадийной релаксации. В аморфном Gd и в АС Re–Gd релаксация намагниченности является одностадийной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев А.С., Никитин С.А. // УФН. 1997. Т. 167. № 6. С. 605.
2. Chudnovsky E.M. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. No. 10. P. 5770.
3. Boucher V., Chieux P. // J. Phys. Cond. Matter. 1991. V. 3. No. 14. P. 2207.
4. Бармин Ю.В., Балалаев С.Ю., Бондарев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 8. С. 1145; Barmin Yu.V., Balalaev S.Yu., Bondarev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2006. V. 70. No. 8. P. 1308.
5. Alonso J.J., Allés B. // J. Phys. Cond. Matter. 2017. V. 29. No. 35. Art. No. 355802.
6. Мутайламов В.А., Муртазаев А.К. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 6. С. 1108.
7. Прудников В.В., Прудников П.В., Маляренко П.Н. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 6. С. 1086.
8. Бондарев А.В., Ожерельев В.В., Батаронов И.Л., Бармин Ю.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 10. С. 1436; Bondarev A.V., Ozherelyev V.V., Bataronov I.L., Barmin Yu.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2011. V. 75. No. 10. P. 1352.
9. Бондарев А.В., Пашуева И.М., Ожерельев В.В., Батаронов И.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 924; Bondarev A.V., Pashueva I.M., Ozherelyev V.V., Bataronov I.L. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 841.
10. Батаронов И.Л., Бондарев А.В., Бармин Ю.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 9. С. 1666; Bataronov I.L., Bondarev A.V., Barmin Yu.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2000. V. 64. No. 9. P. 1329.
11. Harris R., Plischke M., Zuckermann M.J. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. No. 3. P. 160.
12. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989, 248 с.
13. Bondarev A.V., Bataronov I.L., Pashueva I.M. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1163. Art. No. 012049.
14. Доценко В.С. // УФН. 1993. Т. 163. № 6. С. 1.
15. Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М.: Металлургия, 1991, 158 с.
16. Takayama H. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. 256.

Monte-Carlo simulation of magnetization relaxation in Re–Tb and Re–Gd amorphous alloys

I. M. Pashueva^a, A. V. Bondarev^{b, *}, I. L. Bataronov^a

^a Voronezh State Technical University, Voronezh, 394026 Russia

^b National Research University of Electronic Technology (MIET), Moscow, 124498 Russia

*e-mail: bondarev_a_v@mail.ru

Using the Monte Carlo method, we studied the magnetization relaxation after the switching off the external magnetic field in the models of the Re–Tb and Re–Gd amorphous alloys, and of pure amorphous Tb and Gd as well. The different nature of the magnetization relaxation is revealed for amorphous alloys with random anisotropy (Re–Tb) and with competition of exchange interactions of different signs (Re–Gd). In the Tb-based alloys the magnetization relaxation is two-stage, but in the Gd-based alloys it is one-stage.

УДК 537.632/.636:53.082.744

ПРИМЕНИМОСТЬ ОДНОМОДОВОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В ПОЛОСКОВЫХ ЛИНИЯХ ПЕРЕДАЧИ

© 2022 г. П. А. Иванов^{1, *}, С. Ю. Бобровский¹, К. Н. Розанов¹, Д. А. Петров¹¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: p.ivanov.a@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

При помощи электродинамического моделирования исследована область применимости приближения поперечной электромагнитной волны при измерении магнитной проницаемости в симметричной и несимметричной полосковых линиях передачи. Показано, что при неоднородном заполнении сечения линии исследуемыми образцами возникает продольная компонента волны, которая приводит к существенной погрешности измерения.

DOI: 10.31857/S0367676522050088

ВВЕДЕНИЕ

Использование полосковых линий передачи является перспективным методом измерения магнитных свойств материалов в широком диапазоне частот, так как у таких линий отсутствует частота отсечки, они просты в изготовлении, предоставляют широкие возможности по выбору их геометрии, размера, а также количества, формы и взаимного расположения проводящих элементов, что позволяет удовлетворить многим требованиям, которые устанавливаются к линиям передачи для широкополосного измерения как магнитных, так и диэлектрических свойств различных материалов.

Часто на практике используют полосковую линию передачи с двумя металлическими экранами, а исследуемый образец изготавливают таким образом, чтобы он полностью заполнял поперечное сечение линии [1, 2]. В этом случае основным типом распространяющейся волны является ТЕМ-волна. При таком подходе для получения связи измеряемых S-параметров линии с магнитной и диэлектрической проницаемостью материала образца решается достаточно простая электродинамическая задача, которая не требует сложных и долгих вычислений. Однако в действительности далеко не всегда имеется возможность реализовать однородное заполнение, а наличие любых воздушных зазоров может значительно повлиять на результат [3]. При другом подходе поперечное сечение полосковой линии, которая может иметь как один, так и два экрана, заполняется неоднородно. Это позволяет проводить измерения образцов небольшого размера и избежать их предварительной механической обработки, что является значитель-

ным преимуществом. Обычно при неоднородном заполнении используется квази-ТЕМ приближение, при котором отличием структуры электромагнитной волны от поперечной пренебрегают. Такие измерения проводят с тонкими магнитными пленками [4, 5], ферритами [6] или объемными метаматериалами [7], что говорит о широте применения этого подхода. Существуют также методы измерения, использующие полный полевой анализ [8, 9], которые позволяют учесть распространение гибридных мод в полосковых линиях, но являются более строгими и аналитически сложными.

Задачей настоящей работы является изучение области применимости метода измерения на основе квази-ТЕМ приближения, что обусловлено необходимостью получения достоверных результатов измерения с минимальной погрешностью.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проведено численное моделирование полосковых измерительных ячеек (рис. 1) при помощи программной среды электродинамического моделирования FEKO, которая позволяет рассчитывать как коэффициент отражения от измерительной ячейки, так и распределение электромагнитных полей внутри нее. Рассмотрены два основных типа полосковых линий передачи – симметричная линия с двумя экранами и несимметричная линия с одним экраном. Их модели представлены на рис. 1. Размеры ячеек выбраны следующими: площадь экранов $50 \times 25 \text{ мм}^2$, толщина центрального полоскового проводника (полоска) 0.3 мм,

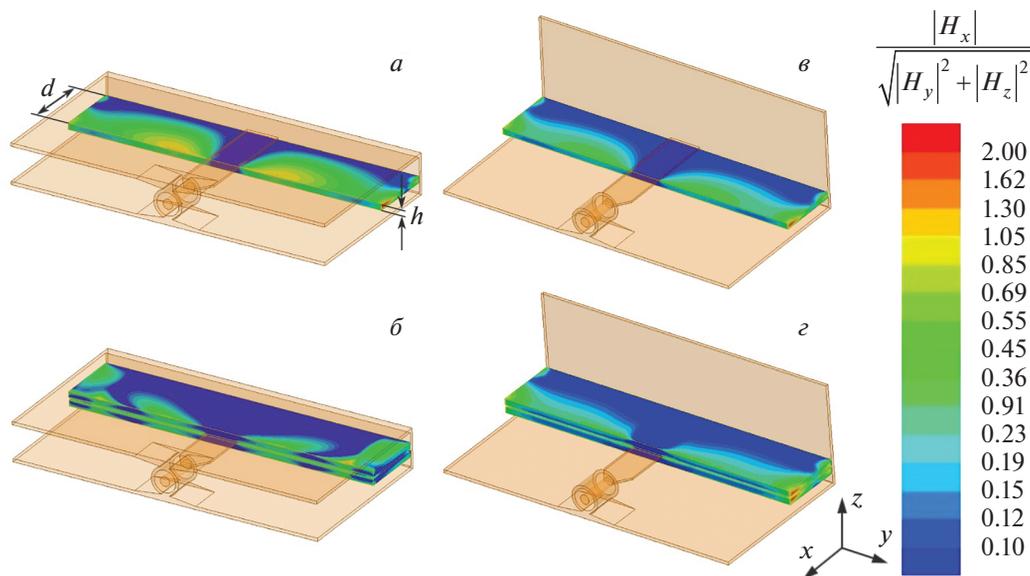


Рис. 1. Распределение величины отношения модуля продольной компоненты магнитного поля к векторной сумме поперечных компонент на поверхности образца. *а* – Симметричная линия при размещении образца с одной стороны, *б* – симметричная линия при размещении образцов с двух сторон, *в* – несимметричная линия при размещении образца с одной стороны, *г* – несимметричная линия при размещении образцов с двух сторон.

ширина полоска 5 мм, расстояние от полоска до экрана 2.5 мм, высота короткозамыкающей плоскости в несимметричной линии 16.5 мм. Связь ячейки с измерительным коаксиальным портом, работающим на основной моде, была осуществлена через коаксиально-полосковый переход.

Применена однопортовая методика измерения, в которой исследуемый образец вплотную прижимается к короткозамыкающей плоскости, а его магнитная проницаемость может быть определена по измерению коэффициента отражения. Для учета неоднородностей, присущих любой линии передачи, необходимо применять калибровочные процедуры, которые, в общем случае, основаны на использовании связи между истинным значением коэффициента отражения $R_{ист}$ измеряемого образца и измеренным значением коэффициента отражения $R_{изм}$. Связь между этими величинами описывается формулой Мейсона [10]:

$$R_{изм} = E_{DF} + \frac{E_{RF} R_{ист}}{1 - E_{SF} R_{ист}}. \quad (1)$$

Поправочные коэффициенты E_{DF} , E_{RF} и E_{SF} определялись по измерению коэффициентов отражения двух эталонных образцов и измерению коэффициента отражения пустой линии, что соответствует методу, описанному в [11]. Эталонные образцы заполняли поперечное сечение линии однородно и без зазоров. Это позволило исключить на этапе калибровки погрешность, связанную с учетом неоднородного заполнения линии. В случае несимметричной линии однородное заполнение было реализовано заполнением эталонным образцом всей площади короткозамыкающей плоскости.

Область линии, заполненной исследуемым образцом, можно характеризовать эффективной магнитной $\mu_{эф}$ и эффективной диэлектрической $\epsilon_{эф}$ проницаемостями. Чем более однородно образец заполняет поперечное сечение линии, тем ближе значения $\mu_{эф}$ и $\epsilon_{эф}$ приближаются к истинным значениям μ и ϵ образца. Входной импеданс $Z_{вх}$ заполненного образцом участка линии для случая нормального падения ТЕМ-волны будет иметь вид:

$$Z_{вх} = \sqrt{\frac{\mu_{эф}}{\epsilon_{эф}}} \operatorname{th} \left(i \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\epsilon_{эф} \mu_{эф}} \right), \quad (2)$$

где d – ширина образца вдоль волнового вектора электромагнитной волны, λ – длина электромагнитной волны. Чтобы сконцентрировать внимание на анализе процесса измерения магнитной проницаемости, диэлектрическая проницаемость всех образцов была выбрана равной единице. Ширина d всех образцов равнялась 10 мм, а их длина соответствовала размеру экрана измерительной ячейки и равнялась 50 мм. Все расчеты были проведены на частоте 1 ГГц.

Связь между истинным коэффициентом отражения и материальными параметрами образца, определяющими $Z_{вх}$, выражается следующим образом:

$$R_{ист} = \frac{Z_{вх} - 1}{Z_{вх} + 1}. \quad (3)$$

Применяя выражения (1) и (3), необходимо учитывать сдвиг фазы, зависящий от ширины исследуемого и эталонных образцов, относительно плоскости нулевой фазы. Эффективная магнитная

проницаемость из уравнения (3) вычислялась при помощи метода численной оптимизации Ньютона.

Для учета неполного заполнения образцом поперечного сечения линии был применен вариационный метод [12]. В этом методе поперечное сечение линии разделяется на горизонтальные слои, соответствующие материалу образца и воздуху. С использованием квази-ТЕМ приближения, эффективные магнитная $\mu_{эф}$ и диэлектрическая $\epsilon_{эф}$ проницаемости, характеризующие неоднородно заполненный образцом участок линии, могут быть выражены следующим образом:

$$\mu_{эф} = \frac{L}{L_0}, \quad \epsilon_{эф} = \frac{C}{C_0}, \quad (4)$$

где L и C – эквивалентная индуктивность и емкость заполненной линии, а L_0 и C_0 соответствуют пустой линии без образца.

Для определения значений L , L_0 и C , C_0 используется выражение функции Грина для конкретной конфигурации линии. Эта функция выводится путем решения алгебраических уравнений, полученных с учетом граничных условий на границах и поверхностях раздела. При этом такие вычисления проводятся в приближении бесконечно тонкого полоска. Конечность толщины полоска t можно учесть при помощи представления его в виде двух удаленных друг от друга на расстояние t бесконечно тонких плоских проводников.

Истинная магнитная проницаемость определяется применением итерационной процедуры оптимизации. Для произвольного μ вычисляется $\mu_{эф}$ и сравнивается с измеренным значением, затем значение μ корректируется и $\mu_{эф}$ вычисляется снова, пока не будет достигнута сходимость до заданной точности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описанная методика измерения предполагает распространение ТЕМ-волны. Наличие продольных компонент электромагнитной волны, распространяющейся вдоль линии в области расположения образца, должно приводить к неточности в определении коэффициента отражения образцов. Для исследования характера распространения полей в линии было проведено численное моделирование симметричной и несимметричной полосковых линий, представленных на рис. 1. Электромагнитное поле в полосковых линиях сконцентрировано вблизи полоска и убывает при удалении от него, поэтому для повышения чувствительности измерения тонких образцов все образцы располагались вплотную к полоску.

Расчеты при однородном заполнении показали хорошую точность измерения в приближении ТЕМ-волны. Однако при неоднородном заполнении в отдельных случаях наблюдалась существенная погрешность. Одним из основных источников погреш-

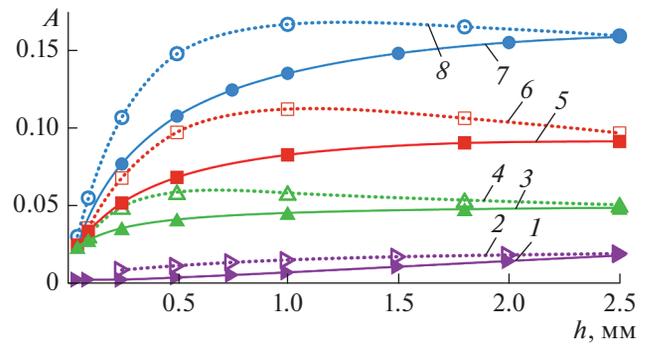


Рис. 2. Зависимость параметра A от толщины образца h . Пунктирные линии с выколотыми точками соответствуют заполнению образцами с магнитной проницаемостью $\mu = 1 - i10$, а сплошные линии со сплошными точками – заполнению образцами с $\mu = 10 - i10$. 1 и 2 – Симметричная линия при размещении образцов с двух сторон, 3 и 4 – несимметричная линия при размещении образцов с двух сторон, 5 и 6 – несимметричная линия при размещении образца с одной стороны, 7 и 8 – симметричная линия при размещении образца с одной стороны.

ности при измерениях в полосковых линиях считается влияние неоднородных полей от коаксиально-полоскового перехода. Численная оценка области такого влияния показала, что она ограничена 5 мм от края перехода. В нашем случае все образцы были удалены от перехода на 10 мм, что позволяет пренебречь влиянием этого источника погрешности.

Если участок измерительной ячейки, в которую помещен образец, характеризуется сильной неоднородностью заполнения, то при прохождении ТЕМ-волны через такой участок она может существенно исказиться. Было исследовано два случая неоднородного заполнения. В первом случае один исследуемый образец располагался с одной стороны между полоском и экраном. Во втором случае два образца располагались симметрично с двух сторон относительно полоска. Степень искажения ТЕМ-волны внутри полосковых линий при неоднородном заполнении поперечного сечения была оценена в моделировании при помощи расчета на поверхности образца отношения комплексной амплитуды продольной компоненты магнитного поля к векторной сумме комплексных амплитуд поперечных компонент. Результаты расчета для образцов размером $1 \times 10 \times 50$ мм³ и магнитной проницаемостью $\mu = 1 - i10$ представлены на рис. 1, из которого видно, что при размещении образца с одной стороны как симметричной, так и несимметричной полосковой линии, области с большой долей продольных компонент занимают значительную часть объема образца. При симметричном размещении образцов с двух сторон относительно полоска размер областей и величина искажения уменьшается. Также видно, что значительного искажения ТЕМ-волны не наблюдается в области под и над полоском, а основное иска-

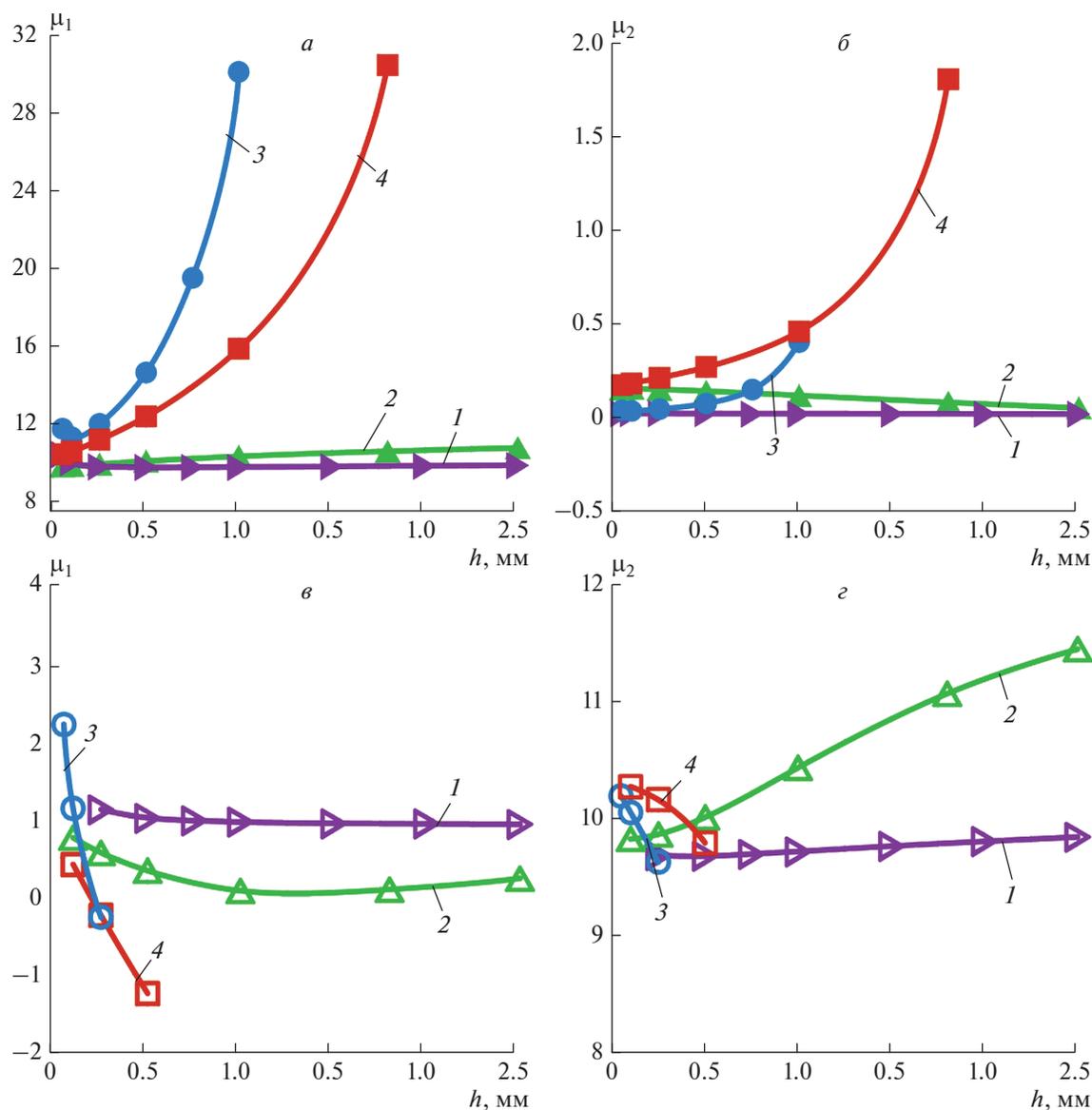


Рис. 3. Зависимость действительной (*а* и *в*) и мнимой (*б* и *г*) частей магнитной проницаемости образцов, восстановленной вариационным методом, от толщины образцов h при заданной в моделировании $\mu = 10 - i0$ (*а* и *б*) и $\mu = 1 - i0$ (*в* и *г*). 1 – Симметричная линия при размещении образцов с двух сторон, 2 – несимметричная линия при размещении образцов с двух сторон, 3 – симметричная линия при размещении образца с одной стороны, 4 – несимметричная линия при размещении образца с одной стороны.

жение локализовано по краям образца вне полоска, где поле имеет высокую неоднородность. Попытка использования образцов, у которых размеры ограничены краями полоска, не привела к существенному уменьшению искажения поперечной волны. При этом форма таких образцов предполагает высокий фактор размагничивания, который сложно поддается учету и существенно увеличивает погрешность измерения.

Для численной оценки эффективной доли продольной компоненты была вычислена величина, характеризующая степень искажения ТЕМ-волны в объеме образца и равная отношению интеграла

комплексной амплитуды продольной компоненты магнитного поля по объему образца к интегралу векторной суммы комплексных амплитуд поперечных компонент:

$$A = \frac{\int_{V_{\text{обр}}} |H_x| dV}{\int_{V_{\text{обр}}} \sqrt{|H_y|^2 + |H_z|^2} dV}, \quad (5)$$

где $|H_x|$, $|H_y|$, и $|H_z|$ – проекции комплексной амплитуды магнитного поля на оси декартовой системы координат, а $V_{\text{обр}}$ – объем образца.

Полученный результат для образцов с магнитной проницаемостью $\mu = 10 - i0$ и $\mu = 1 - i10$ с разными толщинами представлен на рис. 2. Аналогичные вычисления для электрического поля не приводятся, так как оно не взаимодействует с чисто магнитными образцами. При размещении образцов любой толщины с двух сторон симметричной линии наблюдается наименьшее искажение ТЕМ-волны. Если использовать несимметричную линию с одним экраном, то при размещении образцов с двух сторон будет наблюдаться большее искажение, чем в предыдущем случае. При размещении образцов, с одной стороны, наблюдается несколько иная ситуация – в симметричной линии искажение ТЕМ-волны больше, чем несимметричной. Это объясняется тем, что в симметричной линии распространяется симметричная относительно полоска электромагнитная волна с равными по интенсивности частями с одной и другой стороны. В несимметричной линии из-за отсутствия второго экрана основная часть поля сконцентрирована в единственной области между полоском и экраном, с противоположной стороны от которой поле излучается во внешнюю среду и имеет меньшую интенсивность. Из рис. 2 видно, что общий уровень искажения ТЕМ-волны при размещении образца с одной стороны заметно выше, чем при симметричном размещении образцов с двух сторон. При уменьшении толщины образцов ниже 0.5 мм искажение ТЕМ-волны начинает резко уменьшаться и достигает при толщинах образцов 0.1 мм и менее примерно равного низкого значения. Было также выяснено, что значение параметра A при фиксированной толщине образца увеличивается с увеличением частоты электромагнитной волны, а также с увеличением как действительной, так и мнимой части магнитной проницаемости образца.

На рис. 3 представлена зависимость магнитной проницаемости образцов $\mu = \mu_1 - i\mu_2$, восстановленной вариационным методом при разных способах размещения образца в симметричной и несимметричной полосковых линиях. Погрешность определения магнитной проницаемости для разных случаев соответствует степени искажения ТЕМ-волны (см. рис. 2). При размещении достаточно толстых образцов, с одной стороны, в обоих типах полосковых линий погрешность определения

$\mu_{эф}$ из коэффициента отражения по формуле (3) велика настолько, что восстановить истинную μ образца вариационным методом становится невозможным. При уменьшении толщины образцов погрешность уменьшается и при очень тонких образцах лежит в пределах 5–10% для всех рассматриваемых конфигураций измерения. Однако чувствительность измерения уменьшается при снижении доли заполнения линии образцом, что накладывает определенные ограничения на геометрию измерительной ячейки и минимальную толщину исследуемых образцов.

Таким образом, показано, что основным источником погрешности при измерении в полосковых линиях передачи в квази-ТЕМ приближении при неоднородном заполнении является искажение поперечной волны, что в ряде случаев может приводить к существенной погрешности измерения.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00138).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barry W. // IEEE Trans. Microw. Theory Techn. 1986. V. 34. No. 1. P. 80.
2. Gallagher C.P., Cole N., Savage P.P. et al. // IEEE Trans. Microw. Theory. Techn. 2018. V. 67. No. 1. P. 231.
3. Parke L., Hooper I.R., Hicken R.J. et al. // APL Mater. 2013. V. 1. No. 4. Art. No. 42108.
4. Wu Y., Tang Z., Xu Y. et al. // Progr. Electromagn. Res. 2009. V. 11. P. 173.
5. Fessant, A., Gieraltowski J., Loaec J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1994. V. 133. P. 413.
6. Quéffelec P., Malléol S., LeFloc'h M. // IEEE Trans. Microw. Theory Techn. 2002. V. 50. No. 9. P. 2128.
7. Yousefi L., Attia H., Ramahi O.M. // Progr. Electromagn. Res. 2009. V. 90. P. 1.
8. Quéffelec P., Gelin P., Gieraltowski J. et al. // IEEE Trans. Magn. 1994. V. 30. No. 2. P. 224.
9. Zhao T. Effective medium modeling and experimental characterization of multilayer dielectric with periodic inclusion. PhD dissertation. Iowa State Univ, 2015.
10. Mason S.J. // Proc. IRE. 1953. V. 41. No. 9. P. 1144.
11. Starostenko S.N., Rozanov K.N., Osipov A.V. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. No. 7. Art. No. 07E914.
12. Bhat B., Koul S.K. // IEEE Trans. Microw. Theory Techn. 1982. V. 30. No. 5. P. 679.

Validity of the single-mode approximation for experimental determination of permeability in strip lines

P. A. Ivanov^{a,*}, S. Y. Bobrovskii^a, K. N. Rozanov^a, D. A. Petrov^a

^a Institute of Theoretical and Applied Electromagnetics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia
*e-mail: p.ivanov.a@mail.ru

Using electrodynamic modelling, the region of applicability of the transverse electromagnetic wave approximation is investigated for measuring the magnetic permeability in symmetric and asymmetric strip lines. It is shown that in the case of inhomogeneous filling of the line cross section with the samples under study, a longitudinal wave component arises, which leads to a significant measurement error.

УДК 621.396.67

К ТЕОРИИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИГНАЛОВ В РАДИООПТИКЕ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. Х. Б. Мирзокулов¹, *, А. Н. Салахитдинов¹, А. Н. Юрасов²¹Ташкентский университет информационных технологий имени Мухаммада ал-Хоразмий, Самаркандский филиал, Самарканд, Республика Узбекистан²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

*E-mail: liverpool_2592@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Предложена теория правосторонних и левосторонних материалов, функционирующих в оптическом диапазоне, актуальных для фундаментальной науки и практических применений. Рассмотрена система связи с распределенными параметрами и ограниченными размерами.

DOI: 10.31857/S0367676522050179

ВВЕДЕНИЕ

Первоначально в [1] был проиллюстрирован способ создания метаматериала в радиочастотном диапазоне. Отметим, что в качестве ячейки метаматериала рассматриваются два параллельно расположенных элемента, один из которых – диэлектрик, а второй – последовательно-периодически соединенные между собой нечетные однопроводные открытые линии связи. Далее с использованием данных элементов создается многослойная метаструктура. Этот метод создания левосторонних материалов (left handed materials, LHM) [2] не является резонансным. Он широкополосный и перспективен для применения к антенной технике, чем возможный второй способ реализации метаматериала в виде метаструктуры с размерами ячейки много меньше длины волны передающего сигнала, содержащей тонкие проводящие стержни и разомкнутые рамки [3, 4].

В последнее время перспективными метаматериалами, помимо гиперболоидных [5–7] и магнитооптических композитных метаматериалов [8], являются боратные стекла с парамагнитными добавками – ионами Cu^{1+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и другие [8, 9]. Калиево-алюмоборатные (КАБ) стекла, активированные ионами Fe^{3+} [9–12] имеют ярко выраженные особенности радиационно-оптических и терморadiационных свойств. Несмотря на то, что радиационно-оптические свойства достаточно изучены, существуют своеобразные превращения парамагнитных радиационно-наведенных центров окраски в кислородсодержащей сре-

де вида VO_3 и VO_4 (3-х и 4-х координированный бор, соответственно). Они возникают под воздействием рентгеновского и гамма-излучения ^{60}Co , а также высоких температур. Радиационно-наведенными центрами окраски являются $[\text{VO}_3]_i^{e-}$ и $[\text{VO}_4]_i^{e+}$ – соответственно электронные и дырочные центры окраски в боратных стеклах, взаимодействующие и составляющие комплексоны вида $\{[\text{VO}_3]_i^{e-}/\text{Fe}^{3+}\}$, $\{[\text{VO}_4]_i^{e+}/\text{Fe}^{3+}\}$ и другие комплексоны с ионами Cu^{1+} , Cu^{2+} . Совместное влияние термического и радиационных полей [10–12] приводит к изменению координационного состояния ионов-активаторов в среде. При этом наблюдается отрицательное дифференциальное поглощение $\Delta D < 0$, которое приводит к тому, что у среды появляется отрицательный коэффициент рефракции $\Delta n < 0$. В этом достаточно легко убедиться по результатам работы [11] (см. рис. 2 в указанной работе). Впервые отрицательное дифференциальное поглощение в спектрах боратных стекол с оксидами железа было показано в работе [13].

Состояние ионов железа Fe^{2+} , Fe^{3+} рассматривается как парамагнитный зонд, с помощью которого выявляется отрицательное ЭПР поглощение по отношению к исходным стеклам. Показано, что отрицательное радиационное наведенное поглощение в терморadiационных поглощениях свидетельствует о гомогенизации структуры стек-

ла и позволяет получить новые материалы из кислородосодержащих стекла без оптических потерь.

В работах [14, 15] явление отрицательного дифференциального поглощения связывалось с отрицательным индексом поглощения или отрицательным коэффициентом рефракции, что непосредственно сказывается на проявление свойств метаматериала в калиево-алюмооборатных стеклах с добавками ионов железа Fe³⁺ при терморрадиационных воздействиях.

Авторы [14, 15] предполагают, что

$$n(E) = n_0 + \delta n_E = n_0(1 + (\delta n_E/n_0)), \quad (1)$$

где n_0 – постоянный показатель преломления, $\delta n_E/n_0$ – относительный показатель преломления, учитывающий дисперсию. Заменяя, для простоты $\alpha_m(E) = \alpha$; $n_E = n_-$ и, учитывая (1) для производной $[d\alpha_-/dn_-]$, находим:

$$[d\alpha_-/dn_-] = C \cdot [N/\Delta E_{1/2}] \cdot \{(d/dn_-) \times \\ \times [((n_0^2 + 2)/(n_0 + n_-)) + ((2n_0 + n_-)/(n_0 + n_-))]\}. \quad (2)$$

Для простоты обозначим $(n_-/n_0) = n'_-$ и окончательно получим

$$[d\alpha_-/dn'_-] = \Delta\alpha_- = [2/(1 + n'_-)] - \\ - [(1 + (2/n_0^2))/(1 + n'_-)^2] - \\ - [(2n'_-)/(n_0(1 + n'_-)^2)]. \quad (3)$$

Для метаматериала можно принять $-1 < n'_- < +1$ и вычисление по (3) показывает, что $-4 < \Delta\alpha_- < -2.25$. Таким образом, отрицательное значение коэффициента поглощения, обусловленное терморрадиационным воздействием, приводит к отрицательному значению индекса преломления оксидного стекла. Физически это означает, что при определенных условиях эксперимента стекло становится самопрозрачным.

В настоящей работе в отличие от [1] предлагается метод изучения правосторонних (right handed materials, RHM) и LHM материалов с целью создания метаматериалов в оптическом диапазоне аналогично радиодиапазону [16]. При расчетах мы пользуемся компьютерными программами, описанными в [17, 18]. Далее, рассматривая эквивалентную схему системы связи с распределенными параметрами [1], с учетом ограничения линейных пространственных размеров, получаем, что в метаматериале, который находится между передатчиком и приемником распространяются, как бегущие, так и отраженные волны, аналогичные СВЧ диапазону.

РАСЧЕТ СИСТЕМЫ ПЕРЕДАЧИ СИГНАЛА ПО ВОЛНОВОМУ АНАЛОГУ ДЛЯ RHM МАТЕРИАЛА

Для простоты расчетов рассмотрим плоскую скалярную монохроматическую волну вида

$$E = 2A \cos(\omega t - kr - \varphi_0) = \\ = A \exp(i\varphi + i\omega t - ikr) + \\ + A \exp(i\varphi - i\omega t + ikr). \quad (4)$$

Если в (1) учесть оба члена, то можно рассмотреть нелинейные процессы. Учет только второго члена (1) приведет к рассмотрению лишь линейных процессов. В этом случае необходимо добавить комплексно-сопряженный член.

Можно показать [16], что в прямоугольной системе координат составляющие волнового вектора будут следующими:

$$k_x = k \sin \alpha, \quad k_y = k \sin \varphi \cos \alpha, \\ k_z = k \cos \alpha \cos \varphi, \quad (5)$$

где угол α выбран между \vec{k} и плоскостью OYZ, φ – между k_z и проекцией \vec{k} на плоскость OYZ. Из (5) следует, что независимыми угловыми переменными являются только две $k_x = u_1$; $k_y = u_2$.

В таком случае общим решением волнового уравнения с учетом (4) является $P = p(x, y, z)e^{-i\omega t}$, где

$$p(x, y, z) = A \exp(iy) \cdot \exp(\pm iz\sqrt{k^2 - u_1^2 - u_2^2}) \times \\ \times \exp[i(u_1x + u_2x)]. \quad (6)$$

Для распространения плоской волны в свободном пространстве начиная от плоскости раскроя передающей антенны должно выполняться следующее условие $u_1^2 + u_2^2 \leq k^2$.

Поскольку электромагнитное поле в виде плоской волны (4)–(6) с разными параметрами является решением волнового уравнения, то решение будет получено в виде суммы (интеграла) полей вида (7) для трехмерной системы:

$$p(x, y, z) = \\ = \frac{1}{4\pi^2} \int \int_{-\infty}^{+\infty} g(u_1, u_2) e^{\pm iz\sqrt{k^2 - u_1^2 - u_2^2}} e^{i(u_1x + u_2y)} du_1 du_2, \quad (7)$$

где $g(u_1, u_2)$ комплексная функция, описывающая амплитуду и фазу отдельной плоской волны с направлением распространения, определяющая совокупностью действительных переменных u_1, u_2 , т.е. все возможные плоские волны, в том числе неоднородные.

Уравнение (7) является обобщением решения волнового уравнения на случай неплоской монохроматической волны, например для сферической волны. От (7) можно перейти к реальному

полю, если умножить его на $\exp(-j\omega t)$ и прибавить к комплексно-сопряженный член.

Пусть даны значения волнового уравнения на плоскости $z = 0$ (начальная плоскость расположения антенны) диаграммы направленности. Требуется найти решение волнового уравнения, превращающееся в заданную функцию на плоскости $z = 0$. Из условий излучения Кирхгоффа на бесконечной сфере волнового поля эта функция должна быть равна нулю. Из (7) получим следующее

$$p(x, y, z = 0) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(u_1, u_2) e^{i(u_1 x + u_2 y)} du_1 du_2, \quad (8)$$

где

$$g(u_1, u_2) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} p(x, y, 0) e^{-i(u_1 x + u_2 y)} dx dy. \quad (9)$$

Определив спектр частот $g(u_1, u_2)$ из (9) и $p(x, y, 0, t)$, находим граничные условия при $z = 0$.

Из (8), (9) вытекает, что для неоднородных бегущих волн $u_1^2 + u_2^2 > k^2$, причем из (7) можно выделить решение $p(x, y, z)$ при $z > 0$ (неоднородные бегущие волны) и при $z < 0$, соответствующее обратным волнам.

В частном случае (8) и (9) при $z = 0, y = 0$ находим пространственное распределение полей для одномерного (1D) случая:

$$p(x, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(\omega) e^{-i\omega x'} dx'; \quad (10)$$

$$g(\omega) = g(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x, 0) e^{-i\omega x'} dx'. \quad (11)$$

Формула (10) справедлива при любом значении z . Координаты точек пространства x, y имеют размерность длины l . Переменные u_1, u_2 имеют размерность обратной длины волны см^{-1} и соответствуют пространственным частотам. Формулы (8) и (9) соответствуют двумерным (2D) интегралам Фурье; формулы (10), (11) соответствуют обычным 1D интегралам Фурье. Используем их для расчета системы передачи сигнала по волновому каналу. Для получения пространственного спектра сигнала используем явный вид входной функции $f(x, z_x = 0)$. В данном случае возьмем в качестве нее спектральную зависимость КАБ стекла [10]. Спектр поглощения для отдельного центра окраски имеет гауссову форму:

$$I_\Gamma = I_{0_{max}}^\Gamma \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_{1/2}} \right)^2 \right], \quad (12)$$

где, $\Delta\omega_{1/2}^\Gamma = \frac{1}{2\sqrt{\ln 2}} \delta_{1/2}$ – полуширина на полувысоте, $\delta_{1/2}$ – параметр, ω_0 – резонансная частота.

С учетом (12) формула (6) для “пространственной частоты” приобретает следующий вид

$$g(u) = g(\omega) = A \int_0^{+\infty} e^{-b\omega^2 + 2b\omega_0\omega} e^{-iu\omega} d\omega, \quad (13)$$

где для простоты вычислений в случае RHM материала приняты следующие обозначения:

$$A = I_{0_{max}}^\Gamma \exp(-bx_0^2); \quad b = \frac{4 \ln 2}{(\delta_{1/2})^2}. \quad (14)$$

После преобразований и вычислений с использованием теории вычетов [19, 20], получим

$$g(\omega)_{RHM} = -32\pi e^{-\frac{b\omega_0^2}{2}} \left[e^{\frac{b(u')^2\omega^2}{2}} \cos(b\omega_0\omega u') \right] + 4\pi j e^{-\frac{b}{2}\omega_0(\omega_0-1)} + 32\pi j e^{-\frac{b\omega_0^2}{2}} \left(e^{\frac{b(u')^2\omega^2}{2}} \cos(b\omega_0\omega u') \right), \quad (15)$$

$$f(\omega)_{RHM} = -16e^{-\frac{b\omega_0^2}{2}} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \left[e^{\frac{b(u')^2\omega^2}{2}} \cos(b\omega_0\omega u') e^{ju'\omega} \right] d\omega + j \int_{-\infty}^{+\infty} 32\pi e^{-\frac{b\omega_0^2}{2}} \left[e^{\frac{b(u')^2\omega^2}{2}} \cos(b\omega_0\omega u') e^{ju'\omega} \right] d\omega \right\}, \quad (16)$$

где для применения теории вычетов проведена замена переменных $u' = \text{tg}(\omega/2)$ [19, 20], в таком случае выражение $\cos(b\omega_0\omega u')$ при $\omega_0 = 1$ будет равно $\cos\left(\frac{\omega^2}{\delta\omega^2}\right)$. Тогда из (16) получим окончательную формулу

$$f(\omega)_{RHM} = 4\pi j + (1 - j) \cdot 2^9 \pi e^{-b\omega_0} \varphi(\omega^2/2\omega_0), \quad (17)$$

где через $\varphi(\omega^2/2\omega_0)$ обозначено $\exp(\tau^2/2)$, здесь $\tau = i\omega$, другими словами за единицу измерений можно принять $\omega_0 = 1$, в свою очередь $\exp(\tau^2/2)$ является табулированной функцией [20].

РАСЧЕТ СИСТЕМЫ ПЕРЕДАЧИ СИГНАЛА ПО ВОЛНОВОМУ КАНАЛУ С УЧЕТОМ ПРИСУТСТВИЯ ЛНМ МАТЕРИАЛА

По аналогии с предыдущим пунктом были проведены расчеты для ЛНМ материала, которые для III-квadrанта ($\epsilon(\omega) < 0, \mu(\omega) < 0$), привели к следующему результату:

$$f(\omega)_{LHM} = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 g(\omega)(\cos u' \omega - j \sin u' \omega) du', \quad (18)$$

где переменная u с одной стороны, имеет смысл “пространственных частот”, и по размерности соответствует обратной длине волны, а с другой стороны, — это параметр распространения плоских волн.

Для среды с ЛНМ метаматериалом, аналогично (15), (16), проводя замену переменных и применяя теорию вычетов, после всех преобразований получаем следующую формулу:

$$\frac{|g(\omega)_{LHM}|}{|g(\omega)_{RHM}|} = \sqrt{\frac{e^{-2} + 16e^{-0.5} \cos^2 \tau \varphi^2 (\tau^2/2)}{[1 + 8e^{-\omega_0} \varphi(\tau^2/2\omega_0)]}}. \quad (21)$$

Результаты расчетов по формуле (21) представлены в виде графика на рис. 1.

Важно отметить, что в направлении распространения “бегущих волн” ($u = 1$) наблюдается пространственный спектр (рис. 1) с поглощением бегущих волн в диапазоне частот $\tau = \omega/\omega_0 = 1-2$, а при $2 < \omega/\omega_0 < 4$ наблюдается усиление гармоник.

Заметим, что вычисления при $k = u = -1$ (рис. 1, красная линия) в зависимости от ω/ω_0 аналогичны и при $k = +1$ (рис. 1, черная линия). Используя (13) и (16), получим важную формулу, характери-

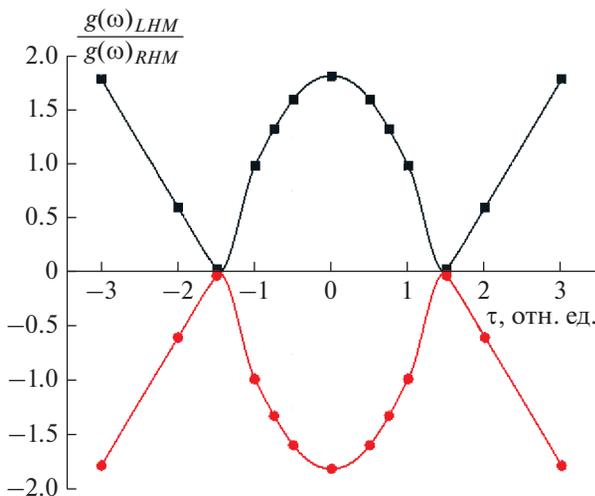


Рис. 1. Зависимость амплитуды пространственных спектров от частоты: черная линия — при значении $k = +1$; красная линия — при значении $k = -1$.

$$g(\omega)_{LHM} = 16\pi e^{-b\omega_0^2/2} \left[\left[e^{-b(u')^2 \omega^2/2} \cos b\omega_0 u' \omega \right) + j \left(e^{b(u')^2 \omega^2/2} \cos b\omega_0 u' \omega - e^{b\omega_0^2/2 + (0.25 - \omega_0)} \right) \right]. \quad (19)$$

Отметим, что получена также формула для метаматериала с отрицательным коэффициентом поглощения по пространственному распределению амплитуды полей в виде

$$f(\omega) = 298\varphi(\omega^2/2\omega_0) + j1194(24\varphi(\omega^2/2\omega_0) - 1). \quad (20)$$

Проблема размерностей при вычислениях табулированной функции учтена в формулах (17) и (20), за счет замены переменных [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следуя (10)–(16), рассчитываем отношение пространственных спектров частот

зующую распределение амплитуды электромагнитного поля в среде с ЛНМ метаматериалом по отношению к обычным (RHM) материалам:

$$\frac{f(\omega)_{LHM}}{f(\omega)_{RHM}} = \frac{\left[298\varphi\left(\frac{\omega^2}{2\omega_0}\right) + j1194\left(24\varphi\left(\frac{\omega^2}{2\omega_0}\right) - 1\right) \right]}{\left[4\pi j + (1 - j) \cdot 2^9 \pi e^{-b\omega_0} \varphi\left(\frac{\omega^2}{2\omega_0}\right) \right]}. \quad (22)$$

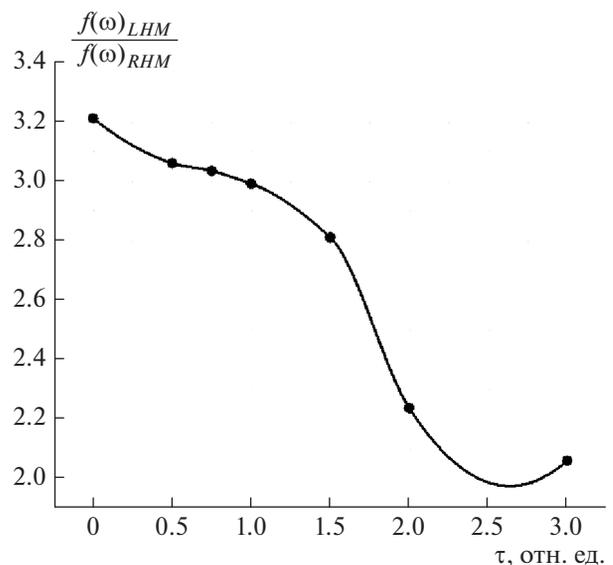


Рис. 2. Распределение амплитуды электромагнитного поля в среде с ЛНМ метаматериалом по отношению к среде без метаматериала (RHM) в зависимости от частоты.

Сопоставление результатов настоящей работы с данными из [6–9] показывает, что данная амплитудно-частотная характеристика (рис. 2) является широкополосной и явно заметно усиление сигнала средой метаматериалов.

Распределение амплитуд (22) от относительной частоты представлено на рис. 2. Видно, что во всем диапазоне рабочих частот наблюдается усиление сигнала, а также широкополосность системы с метаматериалом.

Отметим также, что реально создаются, как последовательные соединенные, так и параллельно расположенные элементы [1, 21], что позволяет обеспечивать значительное усиление по сравнению с обсужденной однонаправленной линейной системой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом исследования является теоретическое решение задачи получения метаматериала из аморфного стекла. Для обеспечения необходимых показателей метаматериала при радиационной обработке, с учетом высоких температур облучения перспективно рассматривать аморфные пленки из магнитооптического КАБ стекла с добавками оксида железа.

По аналогии отрицательного дифференциального поглощения центров окраски (в КАБ – стеклах с добавками Fe_2O_3) и мощности передачи сигнала в метаматериале получена связь отрицательного коэффициента рефракции с отрицательным дифференциальным поглощением центров окраски при терморadiационном воздействии.

Представлены расчеты системы передачи сигнала для правосторонних и левосторонних материалов. Получены численные значения коэффициента усиления при разных значениях частоты для среды с метаматериалом. Результаты расчета показывают возможность преобразования сигнала на основе метаматериала как в радиочастотном, так и в оптическом диапазоне волн.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salakhitdinov A.N., Mirzokulov Kh.B.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Engin. 2020. V. 939. Art. No. 012064.

2. *Панченко Б.А., Гизатулин М.Г.* Наноантенны. Москва: Радиотехника, 2010.

3. *Smith D.R., Willie J. Padilla, Vier D.C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 4184.

4. *Shelby R.A., Smith D.R., Schultz S.* // Science 2001. V. 292. No. 5514. P. 77.

5. *Poddubny A., Iorsh I., Belov P. et al.* // Nature Photon. 2013. V. 7. No. 12. P. 948.

6. *Belov P.A.* // Microwave Opt. Tech. Lett. 2003. V. 37. P. 259.

7. *Shchelokova A.V., Kapitanova P.V., Belov P.A.* // Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt. 2014. V. 90. No. 2. P. 23.

8. *Юрасов А.Н., Яшин М.М., Мирзокулов Х.Б. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 969; *Yurasov A.N., Yashin M.M., Mirzokulov Kh.B. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 884.

9. *Иванова О.С., Великанов Д.А., Диденко О.Н., Заиковский В.И.* // Журн. Сиб. фед. ун-та. Сер. матем. и физ. 2011. № 4. С. 470.

10. *Салахитдинов А.Н., Бабаев А.Х., Икрамов Г.И. и др.* Физика и химия радиационной обработки стекол. Ташкент: ФАН, 1992.

11. *Бабаев А., Икрамов Г.И., Салахитдинов А.Н.* // в кн.: Сб. науч. тр. “Физика и химия обработки материалов”. Ташкент: ТГПИ им. Низами, 1985.

12. *Салахитдинов А.Н., Бабаев А.Х., Икрамов Г.И., Семешкин И.В.* // Стекло и керам. 1989. № 46. С. 166.

13. *Salakhitdinov A.N., Salakhitdinova M.K., Yusupov A.A.* // Proc. Int. conf. “Nuclear Science and ITS application” (Uzbekistan, 2012). P. 244.

14. *Salakhitdinov A., Ibragimova E., Salakhitdinova M.* // Appl. Phys. A. 2018. V. 124. P. 187.

15. *Ibragimova E.M., Salakhitdinov A.N., Salakhitdinova M.K. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 12.

16. *Зверев В.А.* Радиооптика. М.: Советское радио. 1975.

17. *Salakhitdinov A.N., Ochilov M.M.* Certificate of official registration of a computer program No. DGU 03662, 2016.

18. *Mirzokulov Kh.B., Salakhitdinov A.N.* Certificate of official registration of a computer program No. DGU 06910, 2019.

19. *Анго А.* Математика для электро-радиоинженеров. М.: Наука, 1967. С. 50.

20. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1978. С. 118.

21. *Салахитдинов А.Н., Мирзокулов Х.Б.* // Сб. докл. респуб. научн.-техн. конф. “Значение информационно-коммуникационных технологий в инновационном развитии отраслей экономики”. Ташкент, 2021.

On the theory of signal conversion in radio-optics of metamaterials

Kh. B. Mirzokulov^{a,*}, A. N. Salakhitdinov^a, A. N. Yurasov^b

^a Samarkand branch of the Tashkent University of Information Technologies, Samarkand, Republic of Uzbekistan

^b MIREA—Russian Technological University, Moscow, Russia

*e-mail: liverpool_2592@mail.ru

A theory of right- and left-handed materials operating in the optical range, relevant for fundamental science and practical applications, is proposed. A communication system with distributed parameters and limited dimensions is considered.

УДК 621.318.132

ВЛИЯНИЕ МАГНИТОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МИКРООБЪЕМАМИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В СПЛАВЕ $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$

© 2022 г. А. С. Лилеев*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*E-mail: magnito@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

На основе феноменологического подхода к анализу процессов перемагничивания проведено моделирование доменной структуры в сплаве $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.5}$, а также ее трансформация после термической обработки. Моделирование было проведено в предположении, что процесс перемагничивания в данных сплавах определяется трудностью отрыва доменной стенки от мест закрепления. Установлено, что формирование доменной структуры связано с соотношением между величиной критического поля отрыва доменной стенки, то есть интенсивностью закрепления, и величиной поля магнитостатического взаимодействия.

DOI: 10.31857/S0367676522050167

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время усовершенствование свойств постоянных магнитов базируется исключительно на экспериментальных результатах, а их теоретическое обоснование зачастую имеет противоречивый характер. Однако для создания технологии и управления ею при производстве постоянных магнитов необходимо знание природы высококоэрцитивного состояния и закономерностей процессов перемагничивания.

Сплавы на основе системы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ имеют широкое применение благодаря сочетанию высоких магнитных свойств и их температурной стабильности. В последнее время на этих сплавах получен положительный температурный коэффициент коэрцитивной силы [1, 2]. Однако механизм формирования структурных элементов, позволяющих получать высокие значения коэрцитивной силы, трактуется неоднозначно и является не ясным. В частности, не установлены причины существенного роста коэрцитивной силы при регулируемом охлаждении от температуры 800°C, природа обратимости коэрцитивной силы при циклических обработках, в том числе влияние внутренних магнитостатических полей на процессы формирования магнитных свойств и доменной структуры материала.

Влияние этих полей на процессы перемагничивания высокоанизотропных материалов на основе соединений редкоземельных элементов с 3D-пере-

ходными металлами – обсуждался неоднократно [1–3], но остается одним из самых сложных вопросов, поскольку он обусловлен сложностью расчета магнитостатического взаимодействия между близко расположенными микрообъемами материала.

Целью данной работы было установление механизмов влияния внутреннего магнитостатического взаимодействия на процесс образования доменной структуры в высококоэрцитивных сплавах типа $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.5}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И РАСЧЕТА МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

К настоящему времени известно, что укрупнение доменов в горячедеформированных образцах $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при рекристаллизации вызвано магнитостатическим взаимодействием этих “доменов взаимодействия” [1]. Этим же взаимодействием между микрообъемами обусловлено формирование в высококоэрцитивном сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ “каналов перемагничивания” [2], а также “термическое намагничивание”, т.е. рост намагниченности в образце, размагниченном обратным отрицательным полем H_c (коэрцитивная сила по намагниченности), при нагреве в отсутствие внешнего поля [3].

В работе использован феноменологический подход к созданию модели перемагничивания, который предоставляет возможность задать не-

сколькими параметрами магнитные свойства ансамбля микрообъемов материала, не беря во внимание при этом значения локальных фундаментальных констант, а также параметры конкретного дефекта, на котором происходит закрепление доменной стенки, потому что гистерезисные характеристики являются как бы следствием их реализации в явлении перемагничивания. Представляется, что термин “микрообъем” полнее отражает процесс перемагничивания, так как объем материала, участвующий в акте перемагничивания существенно меньше зерна поликристаллического материала [1].

В качестве модели образца был выбран ансамбль микрообъемов, размер которых определяется расстоянием, проходным доменной стенкой от одного места закрепления к другому, при этом в качестве параметра лимитирующего процесс перемагничивания выступает $H_{кр}$ – поле отрыва доменной стенки от места закрепления. Данные микрообъемы характеризуются также рядом других параметров: коэффициентом размагничивания кристаллита – N , намагниченностью насыщения и полем анизотропии (I_s , H_{anis}); углом Θ между направлением внешнего поля и легкой осью кристаллита. Кристаллическая текстура в модели задается пространственным распределением угла отклонения.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям область, проходная доменной стенкой от одного закрепления до другого это ячейка фазы типа Sm_2Co_{17} в виде ромба со средним размером 120×70 нм. Закрепление доменной стенки происходит на фазе типа $SmCo_5$, окаймляющей фазу Sm_2Co_{17} , толщиной около 5–10 нм. Средний размер зерна спеченного сплава 20 мкм.

В программе FMRM (подробнее см. [2]) было выполнено моделирование гистерезисных свойств на основе феноменологического подхода к процессам перемагничивания. Данное программное обеспечение позволяло варьировать значения параметров модели, визуально сравнивая в каждый момент расчета теоретические кривые с результатами экспериментов, проведенных ранее [3].

В качестве объектов исследования выступали образцы $Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_{7.5}$, прошедшие три термообработки с массовым содержанием компонентов: $(24.83 \pm 0.01)\%$ Sm; $(48.54 \pm 0.01)\%$ Co; $(18.23 \pm 0.01)\%$ Fe; $(5.92 \pm 0.01)\%$ Cu; $(2.59 \pm 0.01)\%$ Zr. Величина коэрцитивной силы существенно варьируется при различных режимах термической обработки:

1. Наименьшая коэрцитивная сила $H_c = 0.115$ кЭ (9.154 кА/м) получалась при охлаждении с температуры гомогенизации 1200°C в холодной гелиевой струе.

2. Величина коэрцитивной силы $H_c = 1.5$ кЭ (119.4 кА/м) была получена при охлаждении в течение 16 ч со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ после отпуска при 800°C .

3. Наибольшая коэрцитивная сила $H_c = 29.1$ кЭ (2316 кА/м) получалась при оптимальной термической обработке – охлаждении в течение 16 ч со скоростью $1.7^\circ\text{C}/\text{мин}$ после отпуска при 800°C .

Магнитооптические изображения доменной структуры были получены на микроскопе Zeiss Axio Scope A1 с помощью эффекта Керра, а кривые размагничивания были измерены на гистерезисграфе МН-50.

Поле магнитоэлектростатического взаимодействия h_i , ($H_{вз}$) действующее на i -й микрообъем, может быть вычислено по формуле [5]:

$$h_i = h + \frac{3}{4\pi} \sum_{j=1(j \neq i)}^n m_j F_{ij},$$

где m и h – нормированные намагниченность и магнитное поле, соответственно: $m_i = M_i/M_s$, $h = H/H_s = 3H/(4\pi M_s)$, M_i – текущая намагниченность i -го микрообъема, M_s – намагниченность насыщения материала, H_s – поле насыщения микрообъема, H – внешнее поле, $F_{i,j}$ – коэффициент взаимодействия, вычисленный в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены экспериментальные данные и рассчитанные кривые размагничивания образцов, прошедших термическую обработку по трем вышеприведенным сценариям. При малых значениях коэрцитивной силы имеет место большая погрешность, что объясняет небольшие различия расчетных и экспериментальных кривых.

На рис. 2 показаны доменные структуры исследуемых образцов, при этом ось легкого намагничивания перпендикулярна плоскости рисунка. С увеличением коэрцитивной силы сплава размеры доменов заметно уменьшаются. Статистическая обработка кадров методом секущих показала, что для образца после термообработки № 1 средний размер домена 5.4 ± 0.3 мкм, для образца после термообработки № 2 – 3.8 ± 0.3 мкм и для образца после термообработки № 3 – 0.8 ± 0.2 мкм.

Результаты моделирования доменной структуры находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными рис. 3. Красными и синими стрелками отображаются микрообъемы, находящиеся в однодоменном состоянии. Длина стрелок соответствует проекции намагниченности микрообъема на направление приложенного поля. Видно, что величина доменов тем больше, чем меньше коэрцитивная сила образца. Различия заметны более ярко в том случае, когда плоскость наблюдения параллельна оси легкого намагничивания (см. рис. 3). Также при моделировании очевидно проявляется увеличение ширины доменов в высокоанизотропных одноосных текстурованных материалах, при этом непосредственное наблюдение данного эффекта затруднено.

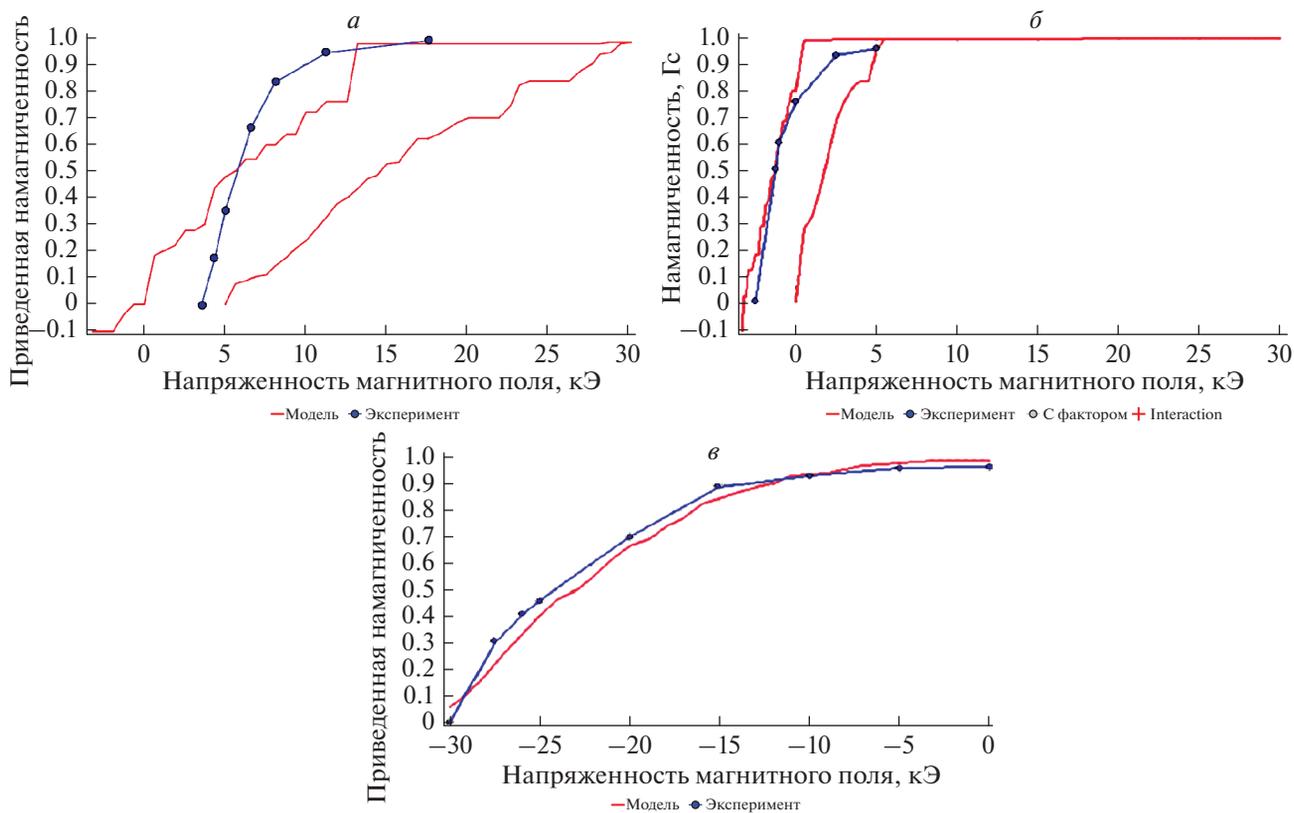


Рис. 1. Окно программы FMRM с результатами моделирования кривых размагничивания сплава $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$. Синяя кривая с экспериментальными точками; сплошная красная – расчет. Термообработка № 1 (а), термообработка № 2 (б), термообработка № 3 (в).

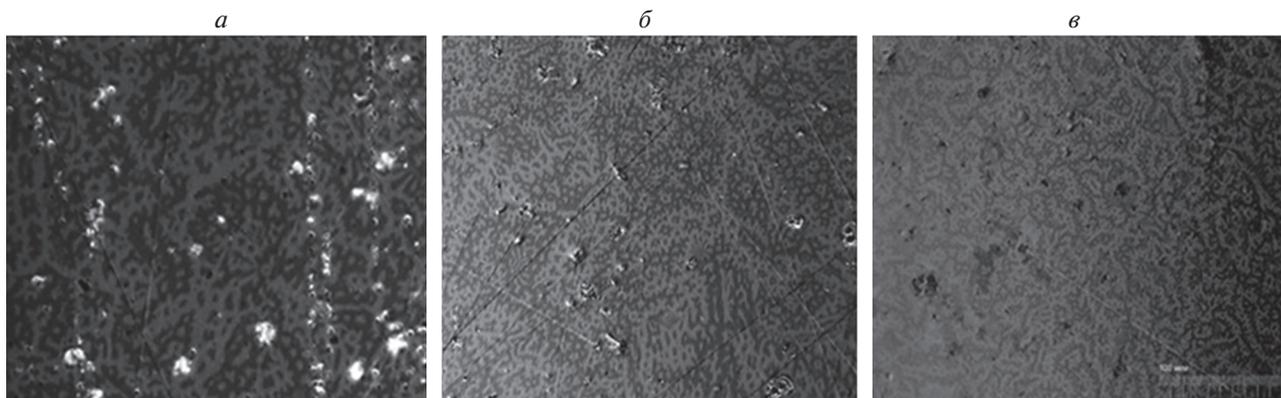


Рис. 2. Доменная структура образцов. Термообработка № 1 (а), термообработка № 2 (б), термообработка № 3 (в).

Неоднократно в литературных данных (см., например, [6, 7]) была описана корреляция между значением коэрцитивной силы и характерными размерами доменов в исследуемых сплавах.

Коэрцитивная сила является структурно-чувствительным свойством, при этом она не включается в параметры, определяющие размер доменов. В основном данный эффект наблюдается в отсутствие внешнего магнитного поля на термически размагниченных образцах, как правило, близких по размерам и форме, что исключает влияние поля

размагничивания. Основные свойства материала – намагниченность насыщения и константы анизотропии – остаются почти неизменными при используемых термообработках.

Таким образом, увеличение размеров доменов при уменьшении коэрцитивной силы обусловлено двумя факторами: уменьшением эффективности закрепления доменной стенки и увеличением влияния на ее продвижение поля магнитоэлектростатического взаимодействия.

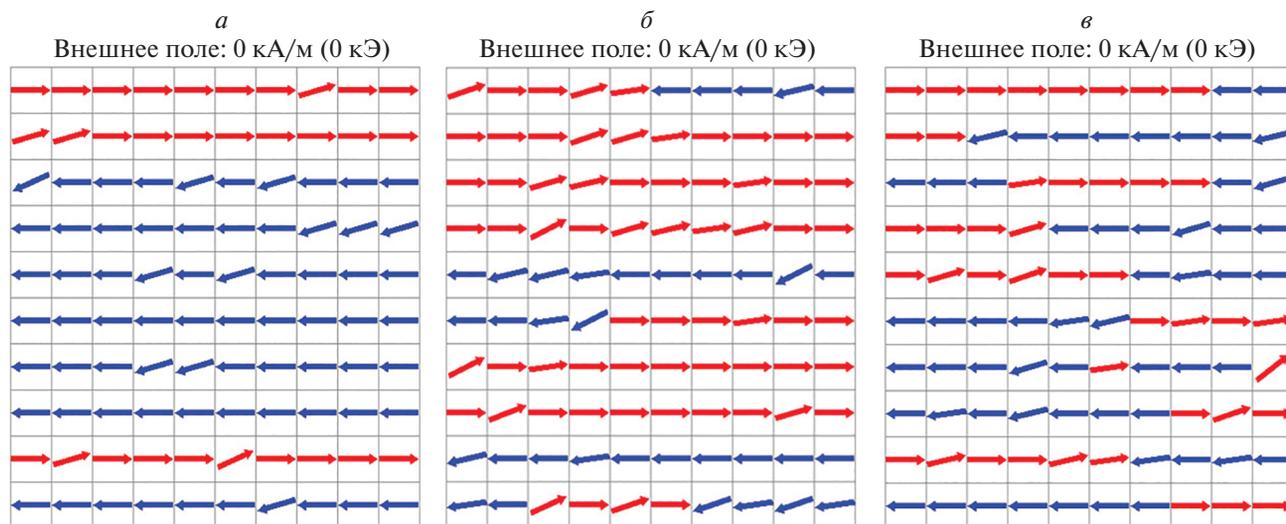


Рис. 3. Результат моделирования доменной структуры. Ось легкого намагничивания параллельна плоскости наблюдения. Термообработка № 1 (а), термообработка № 2 (б), термообработка № 3 (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует отметить, что величина магнитостатического взаимодействия зависит только от намагниченности насыщения материала. В случае всех трех термообработок намагниченность насыщения практически не меняется, что видно из магнитных измерений (рис. 1). Но с уменьшением коэрцитивной силы, за счет влияния поля магнитостатического взаимодействия доменная стенка будет проходить на большее расстояние. Отсюда следует, что роль магнитостатического взаимодействия на увеличение размеров доменов растет.

В данном случае можно выдвинуть гипотезу, что главную роль в изменении размера доменов играет магнитостатическое взаимодействие, а именно его связь с эффективностью мест закрепления доменных стенок, т.е. с коэрцитивной силой. В случае слабого закрепления магнитостатическое взаимодействие “продвигает” доменную границу на большее расстояние, и, следовательно, размеры доменов увеличиваются. При больших значениях коэрцитивной силы поле магнитостатического взаимодействия не может продвинуть доменную стенку на большое расстояние, и доменная структура мелкая.

Influence of the magnetostatic interaction between microvolumes on the formation of the domain structure and processes of magnetization reversal in a $\text{Sm}(\text{Co},\text{Fe},\text{Cu},\text{Zr})_{7.5}$ alloy type

A. S. Lileev*

National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia

*e-mail: magnito@mail.ru

The domain structure is modeled and its change as a result of heat treatment in alloys of the $\text{Sm}(\text{Co},\text{Cu},\text{Fe},\text{Zr})_{7.5}$ type. Modeling was carried out on the basis of the assumption that in these materials the magnetization reversal process is determined by the difficulty of the domain wall depinning from the attachment points. It is shown that the formation of the domain structure is associated not so much with the critical field separation strength of the domain wall, but with the ratio of the separation field H_{cr} and the magnetostatic interaction field.

Таким образом, при анализе формирования доменной структуры данного типа сплавов, кроме эффективности закрепления доменной стенки, необходимо учитывать влияние магнитостатического взаимодействия на размеры доменов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khlopkov K., Gutfleisch O., Schafer R. et al. // JMMM. 2004. V. 272–276. P. 1937.*
2. *Лилеев А.С., Викторов В.Н., Старикова А.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 10. С. 1459; Lileev A.S., Viktorov V.N., Starikova A.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 10. P. 1398.*
3. *Ариничева О.А., Лилеев А.С., Сеин В.А., Старикова А.С. // Персп. матер. Спец. вып. 2011. № 11. С. 179.*
4. *Лилеев А.С., Викторов В.Н., Перминов А.С. и др. Программа визуализации результатов феноменологического моделирования процессов перемагничивания высокоанизотропных одноосных магнитных материалов. Свид. гос. рег. прогр. для ЭВМ № 2013610413, 2012.*
5. *Schabes E., Aharoni A. // IEEE Transact. Magn. 1987. V. mag-23. No. 6. P. 3882.*
6. *Gutfleisch O., Muller K.-H., Khlopkov K. et al. // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 997.*
7. *Лилеев А.С., Пинкас В.В., Ворончихина К.В., Гунбин А.В. // МиТОМ. 2018. № 8. С. 4.*

УДК 537.622.4:537.86

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СВЧ ИМПЕДАНС КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК FeCoB + SiO₂

© 2022 г. Л. Н. Котов¹, *, М. П. Ласёк¹, В. С. Власов¹, А. А. Уткин¹,
Ю. Е. Калинин², А. В. Ситников², В. В. Темнов³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина”, Сыктывкар, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

³Высшая политехническая школа, Парижский Политехнический институт,
Французская Академия Наук, Палезо, Франция

*E-mail: kotovln@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Получены СВЧ спектры магнитного импеданса пленок $[(\text{Co}_{0.52}\text{Fe}_{0.45}\text{B}_{0.2})_x + (\text{SiO}_2)_y]$, $x = 0.48\text{--}0.88$, в постоянном магнитном поле от 0 до 0.7 Тл. Обнаружено уменьшение СВЧ модуля импеданса при намагничивании пленок, достигающее 6% для пленок с $x = 0.76$. Выявлены максимум отрицательного магнитного СВЧ импеданса пленок и его смещение от 2.2 до 0.4 ГГц с ростом x . Обнаружена полосовая магнитная структура с противоположным направлением намагниченности соседних полос.

DOI: 10.31857/S0367676522050131

ВВЕДЕНИЕ

Исследования магнитных наноструктурированных композитных материалов активно ведутся уже несколько десятилетий [1–4], но до сих пор, многие их свойства еще недостаточно изучены. Это обстоятельство связано с их сложной структурой и большим разнообразием неоднородных структур в них, в зависимости от состава и толщины пленок [5–11]. Изменение СВЧ удельного модуля импеданса (полного сопротивления) в зависимости от концентрации магнито-металлической фазы и с учетом разной микро- и наноструктуры пленок может составлять 3 порядка и более [8–11]. Однако значительное изменение удельного импеданса для композитной пленки с заданной концентрацией металла и диэлектрика, соответственно, микро- и наноструктурой, может быть достигнуто только при наложении внешних полей, например, магнитного поля. Внешнее магнитное поле может быть использовано для управления СВЧ устройствами, выполненных на основе композитных пленок, в которых может меняться импеданс композитных пленок. Исследование спектров удельного модуля импеданса, при прохождении сигналов тока в композитных пленках, в зависимости от постоянного магнитного поля, позволяет выявить особенности поведения электродинамических свойств особенно в СВЧ-диапазоне, которые

широко используется в современной радиотехнике и связи [5, 8–11]. Выявление пленок с ярко выраженными СВЧ магнитопроводящими свойствами будет способствовать реализации практических приложений и установлению механизмов СВЧ проводимости. При анализе результатов исследований необходимо установить наличие корреляции наблюдаемых характеристик СВЧ импеданса с микро- и наноструктурой композитных пленок [10, 11]. Поэтому данная работа посвящена нахождению условий максимального изменения модуля импеданса (полного сопротивления) композитных пленок ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$) при их намагничивании постоянным магнитным полем и пропускании СВЧ тока через пленки.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Напыление композитных пленок осуществлялось методом ионной бомбардировки мишеней, состоящих из металлического сплава $\text{Co}_{0.44}\text{Fe}_{0.36}\text{B}_{0.2}$ и диэлектрика SiO_2 на лавсановый лист, площадью $297 \times 210 \text{ мм}^2$ [10, 11]. Были получены пленки с составами $[(\text{Co}_{0.46}\text{Fe}_{0.4}\text{B}_{0.14})_x + (\text{SiO}_2)_y]$, $0.48 < x < 0.88$, $y = (1 - x)/3$. Концентрация металлической фазы x изменялась от 0.48 до 0.88 вдоль

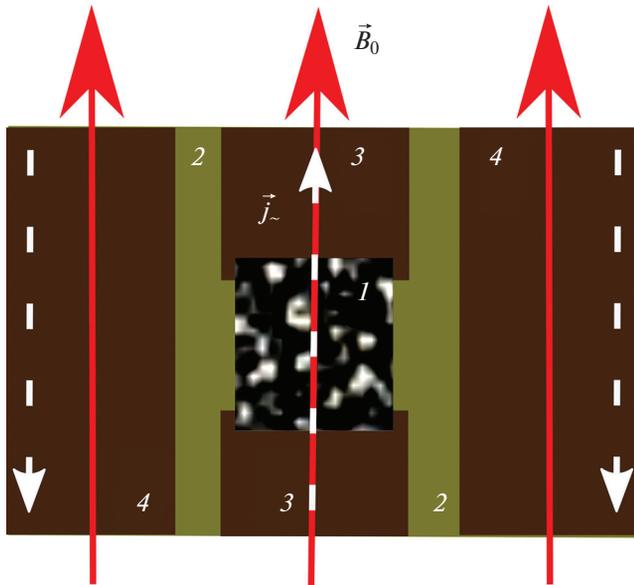


Рис. 1. Геометрия эксперимента: 1 – композитная пленка, 2 – диэлектрический слой, 3, 4 – токоведущие полосы (4 центральная полоса с разрывом), \vec{j} – вектор СВЧ тока, \vec{B}_0 – вектор индукции постоянного магнитного поля.

длинной стороны лавсанового листа. Композитные пленки с такими составами металлического сплава имеют после перколяционную структуру, в которых при напылении идет процесс слияния малых металлических областей. Композитные пленки с такими характеризуются металлическими областями больших размеров, свыше 0.1 мкм. Для проведения исследований из лавсанового листа с напыленным композитным слоем, нарезались пленки с размерами 2.5×2.5 мм². Элементный состав и толщина пленок определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3. Погрешность определения атомных долей составляла для атомов Co, Fe – 0.02, B – 0.03. Если сравнить содержание ионов бора в мишени металлического сплава и в пленках, то очевидно, что часть (до 20%) ионов бора отдельно вылетает из мишени металлического сплава состава $\text{Co}_{0.44}\text{Fe}_{0.36}\text{B}_{0.2}$ и оседает на стенках вакуумной камеры. Толщины композитных пленок определялись на микроскопе Tescan Mira 3 по электронным фотографиям торца пленок с подложкой и составляли 0.9 мкм.

Определение модуля импеданса на фиксированной частоте вычислялось из полученных логарифмических спектров относительной мощности СВЧ сигналов, прошедших через композитные пленки. При исследовании магнитного импеданса пленки помещались в постоянное магнитное поле, при этом направления СВЧ тока и постоян-

ного магнитного поля были параллельны друг другу и плоскости пленки (рис. 1). Индукция магнитного поля изменялась от 0.005 до 0.7 Тл. Рабочий диапазон частот установки составлял от 0.1 до 3.0 ГГц. Пленки накладывались на разрыв центральной проводящей полоски компланарной линии передач, который состоял из трех параллельных полосок (рис. 1). Снятие спектров входной мощности прошедших сигналов тока через пленки проводилось при комнатной температуре. Источником подаваемого тока являлся генератор качающейся частоты, встроенный в анализатор спектра GSP-7830. Анализатор спектра позволял записывать спектры входной относительной мощности или коэффициента передачи

$K_{dBm} = 10 \lg \left(\frac{P_{in}}{P_{out}} \right) = 10 \lg K$, где P_{in} and P_{out} – мощности на входе анализатора и на выходе генератора.

Учитывая, что модуль импеданса $|Z| = (1 - K) K^{-1}$, получим формулу для удельного импеданса $\rho = |Z| S l^{-1}$ где l , S – длина и площадь поперечного сечения пленки. Модуль импеданса композитной пленки на частоте тока $f = \omega(2\pi)^{-1}$ равен

$$|Z| = \left[R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где R , ωL , $(\omega C)^{-1}$ – активное, индуктивное, емкостное сопротивления пленки. Расчет СВЧ модуля магнитного импеданса $M(f)$ пленок на частоте f проводился по формуле

$$M(f) = \frac{|Z_B(f)| - |Z_0(f)|}{|Z_0(f)|}, \quad (2)$$

где $|Z_B(f)|$, $|Z_0(f)|$ – модули импедансов пленки на частоте f в магнитном поле и без поля.

Изображения магнитного фазового контраста поверхности образцов проводилось с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA PRIMA (NT-MDT, Россия) с кантилевером MFM10 [10, 11]. Силиконовый зонд был покрыт магнитным сплавом CoCr, толщиной 40 нм. Радиус закругления кончика зонда составлял 20 нм. Частота колебаний внешней силы, действующей на кантилевер с зондом, подбиралась в диапазоне частот 47–90 кГц. В микроскопе регистрировалась разность фаз $\Delta\phi$, которая изменялась в зависимости от силы магнитного взаимодействия зонда с поверхностью пленок. Притяжение и отталкивание зонда к участку поверхности магнитной пленки, соответствовало разным знакам $\Delta\phi$. Полученная зависимость $\Delta\phi$ от координат поверхности пленок преобразовывалась в изображение магнитного фазового контраста, отображающем размеры и форму магнитных однородных областей с постоянным сдвигом фаз (рис. 2).

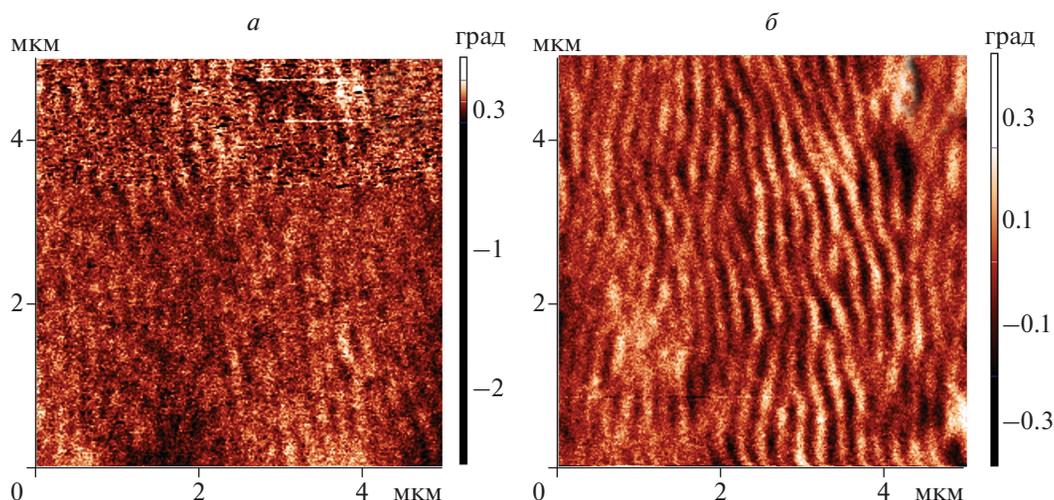


Рис. 2. Изображения магнитного фазового контраста композитных пленок $[(\text{Co}_{0.46}\text{Fe}_{0.4}\text{B}_{0.14})_x + (\text{SiO}_2)_y]$ при $x = 0.62$ (а), 0.74 (б). Справа от изображения по вертикальной оси приведены значения сдвига фаз в градусах в цветовом контрасте.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены изображения магнитного фазового контраста композитных пленок составов $[(\text{Co}_{0.52}\text{Fe}_{0.45}\text{B}_{0.2})_x + (\text{SiO}_2)_y]$, $x = 0.62, 0.74$. На изображениях видна полосовая магнитная структура с противоположным направлением вектора намагниченности соседних полос. Для пленок с $x = 0.62$ характерно не четкое изображение магнитных полос, что соответствует началу формирования этой структуры. Для пленок с $0.64 \leq x \leq 0.81$, длина магнитных полос может достигать более 3 мкм при средней ширине около 0.13 мкм.

На рис. 3 представлены спектры магнитного импеданса $M(f)$ композитных пленок при разных значениях постоянных магнитных полей B_0 . В диапазоне частот от 0.2 до 3.0 ГГц наблюдается уменьшение модуля импеданса с ростом постоянного магнитного поля, что соответствует отрицательному магнитному импедансу. С ростом концентрации металлического сплава x максимум отрицательного магнитного импеданса смещается в сторону низких частот от 2.2 до 1.4 ГГц. Плавное смещение экстремума в сторону низких частот, скорее всего, связано с изменением размеров магнитных полос при увеличении концентрации x (рис. 3а, 3б). Резкое смещение максимума при изменении x от 0.82 до 0.84 в сторону низких частот от 1.4 до 0.4 ГГц, возможно, связано с резким изменением геометрии структуры. Известно, что для металл-диэлектрических композитных пленок с ростом x полосовая магнито-металлическая

структура может меняться с полосовой на лабиринтную и сетчатую структуры [10, 11]. Для всех пленок с $x = 0.64–0.74$, для которых характерна полосовая структура, наблюдается увеличение отрицательного магнитного импеданса с ростом магнитного поля. Для пленок с $x \geq 0.82$ сначала наблюдается уменьшение, а затем увеличение отрицательного магнитного сопротивления при росте поля, что может быть также связано с существованием другой магнитной структуры в пленках. Максимальное уменьшение модуля импеданса при увеличении магнитного поля было обнаружено на частоте тока 1.3 ГГц для пленок с $x = 0.76$, которые характеризуются наибольшей шириной магнитных полос.

Возникновение отрицательного магнитного импеданса, в композитных пленках с магнитной полосовой структурой, может наблюдаться вследствие того, что внешнее магнитное поле ориентирует магнитные моменты соседних полос с противоположным направлением намагниченности в одном направлении, увеличивая намагниченность слоев до насыщения, что должно приводить к увеличению длины свободного пробега электронов и уменьшению активного сопротивления пленки [12]. Наличие экстремума на спектрах магнитного импеданса, его смещение в область более низких частот с ростом x , и рост модуля его производной от частоты в окрестности экстремума, можно связать с увеличением ширины магнитных полос композитных пленок. Повышение добротности колебаний СВЧ тока с ростом x до 0.81 также может происходить за счет увеличения ширины магнитных полос, что соответствует уменьшению ак-

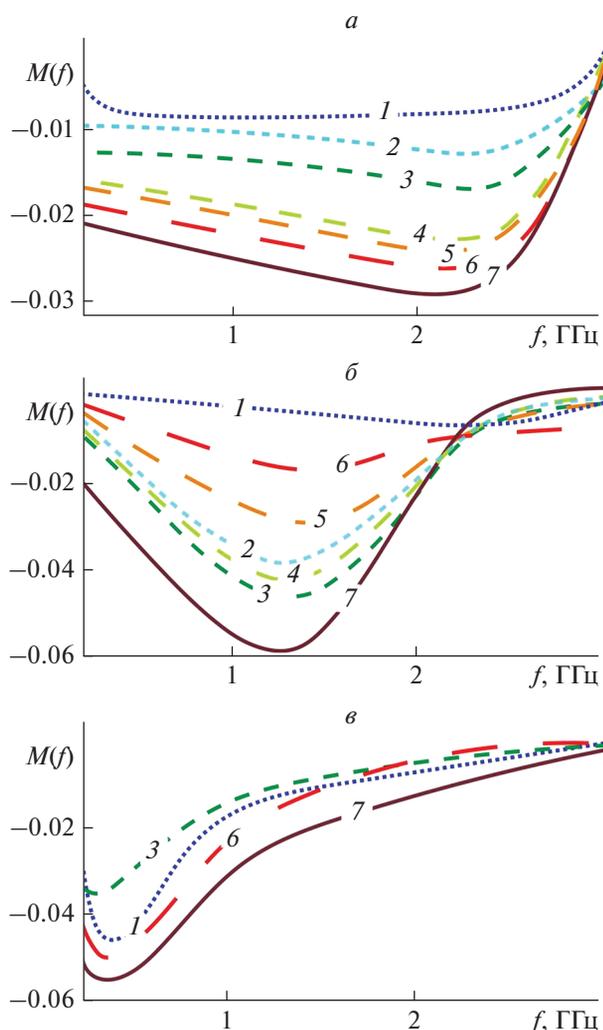


Рис. 3. Спектры магнитного СВЧ импеданса $M(f)$ композитных пленок $[(\text{Co}_{0.46}\text{Fe}_{0.4}\text{B}_{0.14})_x + (\text{SiO}_2)_y]$, помещенных в постоянное магнитное поле. Номера кривых соответствуют значениям магнитного поля (в 0.1 Тл), в котором находились пленки с $x = 0.69$ (а), 0.81 (б), 0.83 (в).

тивного сопротивления пленок и соответственно, модуля импеданса пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально получены СВЧ спектры магнитного импеданса, или разности полного сопротивления пленок в магнитном поле и без поля. Исследования магнитного импеданса были проведены для металл-диэлектрических композитных пленок с составами $[(\text{Co}_{0.46}\text{Fe}_{0.4}\text{B}_{0.14})_x + (\text{SiO}_2)_y]$, $0.48 \leq x \leq 0.88$ в диапазоне частот от 0.2 до 3.0 ГГц и интервале постоянных магнитных полей от 0 до 0.7 Тл. В экспериментах вектора индукции постоянного магнитного поля и СВЧ тока

были коллинеарны между собой и направлены параллельно плоскости пленки. Максимальное значение СВЧ отрицательного магнитного импеданса композитных пленок для $x = 0.76$, достигнутое в этой работе, составляло 6%, в постоянном магнитном поле $B_0 = 0.7$ Тл. На изображениях магнитного фазового контраста в композитных пленках была обнаружена полосовая магнитная структура с противоположным направлением вектора намагниченности соседних полос. Наличие эффекта гигантского отрицательного магнитного СВЧ импеданса в композитных пленках $[(\text{Co}_{0.46}\text{Fe}_{0.4}\text{B}_{0.14})_x + (\text{SiO}_2)_y]$, для интервала концентраций $0.64 < x < 0.74$, может быть использовано для создания СВЧ устройств: магнито-полевых транзисторов, переключателей, фильтров с регулируемой границей среза и других приложений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-20048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухараев А.А., Звездин А.П., Пятаков А.П. и др. // УФН. 2018. Т. 188. № 12. С. 1288; Bukharaev A.A., Zvezdin A.P., Pyatakov A.P. et al. // Phys. Usp. 2018. V. 61. No. 12. P. 1175.
2. Баранов П.Г., Калашиникова А.М., Козуб В.И. и др. // УФН. 2019. Т. 189. № 8. С. 849; Baranov P.G., Kalashnikova A.M., Kozub V.I. et al. // Phys. Usp. 2019. V. 62. No. 8. P. 795.
3. Рылков В.В., Емельянов А.В., Николаев С.Н. и др. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 1. С. 164; Rylkov V.V., Emelyanov A.V., Nikolaev S.N. et al. // JETP. 2020. V. 131. No. 1. P. 160.
4. Котов Л.Н., Ласёк М.П., В.К. Турков и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 85. № 9. С. 1255; Kotov L.N., Lasek M.P., Turkov V.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 85. No. 9. P. 1065.
5. Kotov L.N., Vlasov V.S., Turkov V.K. et al. // JNN. 2012. V. 12. No. 2. P. 1696.
6. Kotov L., Ustyugov V., Vlasov V. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Engin. 2016. V. 123. Art. No. 012009.
7. Kotov L.N., Turkov V.K., Vlasov V.S. et al. // Mater. Sci. Engin. 2006. V. 442. No. 1. P. 352.
8. Vlasov V.S., Kotov L.N., Shavrov V.G. et al. // J. Commun. Technol. Electron. 2014. V. 59. No. 9. P. 920.
9. Турков В.К., Власов В.С., Котов Л.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 10. С. 1414; Turkov V.K., Vlasov V.S., Kotov L.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 10. P.1223.
10. Антонец И.В., Голубев Е.А., Котов Л.Н. и др. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 3. С. 98; Antonets I.V., Golubev E.A., Kotov L.N. et al. // Tech. Phys. 2016. V. 61. No. 3. P. 416.
11. Антонец И.В., Котов Л.Н., Голубев Е.А. и др. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 2. С. 234; Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A. et al. // Tech. Phys. 2017. V. 62. No. 2. P. 261.
12. Лукашевич М.Г. Введение в магнитоэлектронику. Минск: БГУ, 2003.

Effect of a magnetic field on the microwave impedance of composite FeCoB + SiO₂ films

L. N. Kotov^{a,*}, M. P. Lasek^a, V. S. Vlasov^a, A. A. Utkin^a, Yu. E. Kalinin^b,
A. V. Sitnikov^b, V. V. Temnov^c

^a *Syktuykar State University, Syktuykar, 167001 Russia*

^b *Voronezh State Technical University, Voronezh, 394026 Russia*

^c *LSI, Ecole Polytechnique, CEA/DRF/IRAMIS, CNRS, Institut Polytechnique de Paris, Paris, F-91128 France*

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

Microwave spectra of magnetic impedance of films $[(\text{Co}_{0.52}\text{Fe}_{0.45}\text{B}_{0.2})_x + (\text{SiO}_2)_y]$, $x = 0.46\text{--}0.88$, in a constant magnetic field from 0 to 0.7 T were obtained. A decrease in the microwave impedance modulus upon magnetizing the films, reaching 6% for films with $x = 0.76$, was found. The maximum negative magnetic microwave impedance of the films and its shift from 2.2 to 0.4 GHz with increasing x were revealed. A stripe magnetic structure with the opposite direction of magnetization of neighboring stripes was found.

УДК 537.611.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДВУМЕРНЫХ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ, ПЕРЕПЕНДИКУЛЯРНОГО ОСИ ЛЕГКОГО НАМАГНИЧИВАНИЯ

© 2022 г. В. С. Семенов*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт проблем управления имени В.А. Трапезникова Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: vsemm@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Детально исследовано изменение распределения намагниченности в двумерных доменных границах под действием внешнего магнитного поля, направленного перпендикулярно оси легкого намагничивания пленки.

DOI: 10.31857/S0367676522050222

ВВЕДЕНИЕ

Теоретически [1–4] и экспериментально [5, 6] было показано, что асимметричные вихревые доменные границы (ДГ) существуют в магнитных пленках (типа пермаллоя) в широком диапазоне магнитных параметров и толщины пленки. В настоящее время достигнут большой прогресс в исследовании динамической перестройки вихревой структуры доменных границ [7, 8] под действием внешнего магнитного поля, приложенного вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН). В работе [8] было показано, что изменение вихревой структуры доменных границ происходит при действии внешнего магнитного поля перпендикулярного ОЛН. В частности, одновихревая ДГ Блоха под действием поперечного магнитного поля перестраивается в двухвихревую ДГ. Процесс перестройки двумерной структуры ДГ под действием поперечного поля изучен недостаточно.

Цель данной работы являлось исследование структуры двумерных доменных границ Блоха под действием внешнего магнитного поля, направленного перпендикулярно ОЛН.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим тонкую магнитную пленку с поверхностями $y = \pm D$ и бесконечной вдоль осей x и z прямоугольной системы координат. 180° доменная граница разделяет два домена магнитной пленки с противоположной намагниченностью $\pm z$. Направление намагниченности в доменах совпадает с осью легкого намагничивания (ОЛН) пленки.

В области ДГ ($-R \leq x \leq R$, $-D \leq y \leq D$) распределение намагниченности в ДГ характеризуется двумерным распределением вектора намагниченности $\vec{M} = M_S \vec{m} = M_S(m_x(x, y)\vec{i} + m_y(x, y)\vec{j} + m_z(x, y)\vec{k})$ и направляющие косинусы удовлетворяют условию: $m_x(x, y)^2 + m_y(x, y)^2 + m_z(x, y)^2 = 1$.

Для исследования двумерных промежуточных ДГ за исходное состояние берем двумерную 180° ДГ Блоха с направлениями намагниченности в соседних доменах:

$$\begin{aligned} m_x(x = \mp R, y) &= 0, & m_y(x = \mp R, y) &= 0, \\ m_z(x = \mp R, y) &= \mp 1. \end{aligned} \quad (1)$$

Внешнее магнитное поле H_\perp , приложенное перпендикулярно к ОЛН, приводит к повороту намагниченности в доменах и при этом ДГ разделяет два домена с направлениями намагниченности α для левого домена и $180^\circ - \alpha$ для правого домена. Полный поворот намагниченности в такой промежуточной ДГ изменяется на угол $180^\circ - 2\alpha$ и при этом направление ДГ не изменяется и совпадает с ОЛН. Равновесный угол отклонения намагниченности в доменах от ОЛН определяется из равенства

$$\sin \alpha = H_\perp / H_K,$$

где $H_K = 2K/M_S$ – поле анизотропии (K – константа анизотропии, M_S – намагниченность насыщения пленки).

Граничные условия для промежуточной ДГ имеют вид:

$$\begin{aligned} m_x(x = \mp R, y) &= \sin \alpha, \quad m_y(x = \mp R, y) = 0, \\ m_z(x = \mp R, y) &= \mp \cos \alpha. \end{aligned} \quad (2)$$

ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ

Определение двумерного распределения намагниченности ДГ основано на проведении численных расчетов статического уравнения Брауна $\vec{m} \cdot \vec{H}_{eff} = 0$ [9], где $\vec{m} = m_x(x, y)\vec{i} + m_y(x, y)\vec{j} + m_z(x, y)\vec{k}$ – единичный вектор и $\vec{H}_{eff} = H_{effx}\vec{i} + H_{effy}\vec{j} + H_{effz}\vec{k}$ – эффективное поле.

Составляющие эффективного поля имеют вид:

$$\begin{aligned} H_{effx} &= \frac{2A}{M_S} \nabla^2 m_x - H_K m_x + H_x + H_{\perp}, \\ H_{effy} &= \frac{2A}{M_S} \nabla^2 m_y - H_K m_y + H_y, \quad H_{effz} = \frac{2A}{M_S} \nabla^2 m_z. \end{aligned} \quad (3)$$

Магнитостатические поля H_x и H_y определяются изменением намагниченности в ДГ и рассчитываются путем решения уравнений магнитостатики.

Вычисления были выполнены для тонкой магнитной пленки типа пермаллоя со значениями обменной константы $A = 10^{-6}$ эрг/см, константы анизотропии $K = 10^3$ эрг/см³, намагниченности насыщения $M_S = 800$ Гс и толщины пленки $2D = 100$ нм. В данной работе, как и в [1], берем $N_x = 200$, $N_y = 40$. Толщина слоя $\Delta = 2D/N_y = 2.5$ нм.

Решение уравнения $\vec{m} \cdot \vec{H}_{eff} = 0$ основано на численном методе, рассмотренном в [1], подробности которого для данной задачи представлены в [10]. Непрерывное изменение намагниченности $\vec{M} = M_S \vec{m}(x, y)$ заменяется дискретным распределением $\vec{M}(I, J) = M_S \vec{m}(I, J)$. Вся область ДГ делится на $N_x \cdot N_y$ бесконечных призм, параллельных ОЛН. При равновесном состоянии (в идеальном случае) направление эффективного поля $\vec{H}_{eff}(I, J)$ совпадает с направлением вектора $\vec{m}(I, J)$ для каждого значения (I, J) в области поиска $2 \leq I \leq N_x$; $2 \leq J \leq N_y$. Для определения равновесного состояния вектора $\vec{m}(I, J)$ численным способом находим нормализованное эффективное поле $\vec{h} = \vec{H}_{eff} / |\vec{H}_{eff}|$. Разница $\epsilon(I, J) = |\vec{h}(I, J) - \vec{m}(I, J)|$ является мерой несовпадения нормализованного эффективного поля с истинным направлением намагниченности для данного значения (I, J) . Значение $\vec{m}(I, J)$ заменяется найденным значением $\vec{h}(I, J)$. После прохожде-

нии полного цикла вычислений ($2 \leq I \leq N_x$; $2 \leq J \leq N_y$) определяется новое распределение направляющих косинусов $\vec{m}(I, J)$, а также полная энергия ДГ и максимальное значение ϵ_{max} из массива $\epsilon(I, J)$. Далее эти циклы расчетов повторяются до тех пор, пока значение ϵ_{max} станет меньше $1 \cdot 10^{-4}$ или при дальнейших повторениях циклов значение ϵ_{max} не изменяется.

Рассмотрим действие внешнего поперечного поля на одновихревую структуру ДГ Блоха, где в качестве исходной структуры возьмем 180° ДГ, распределение намагниченности которой показано на рис. 1а (сплошная линия на этом рисунке и на всех далее представленных рисунках отображает линию перехода $x_0(y)$, вдоль которой по толщине пленки происходит изменение намагниченности в ДГ на противоположное). При действии внешнего поперечного поля в положительном направлении нижняя область ДГ расширяется по толщине пленки, т. к. направление внешнего поля совпадает с направлением намагниченности в этой области ДГ. На рис. 1б показана структура ДГ для внешнего поля $H_{\perp} \leq 1.18 \text{ Э}$ ($\alpha = 27^\circ$), которая при снятии внешнего поля перейдет в исходную структуру (рис. 1а). При дальнейшем росте внешнего поля структура ДГ (рис. 1б) переходит в неустойчивое состояние (рис. 1в), когда центр вихревой структуры ДГ находится на верхней поверхности пленки на линии перехода $x_0(y = D)$ ($m_x = 0, m_y = 1, m_z = 0$), и при этом магнитостатическая энергия принимает максимальное значение. Данная неустойчивая структура при дальнейшем незначительном росте поперечного поля $H_{\perp} = 1.22 \text{ Э}$ ($\alpha = 28^\circ$) переходит в устойчивую структуру (рис. 1з) со значительным уменьшением полной энергии за счет уменьшения как обменной, так магнитостатической энергий. Полученная структура соответствует промежуточной двумерной структуре ДГ Нееля с неполными вихрями при поверхностях пленки. На рис. 2д показана структура ДГ при значении поля H_{\perp} ($\alpha = 45^\circ$), что соответствует структуре 90° двумерной ДГ Нееля. В такой структуре практически отсутствуют вихри и изменение намагниченности в ДГ приближается к одномерному.

При уменьшении внешнего поля от H_{\perp} ($\alpha = 45^\circ$) до, например, H_{\perp} ($\alpha = 25^\circ$) и далее до H_{\perp} ($\alpha = 15^\circ$) распределение намагниченности становится все с более выраженными двумя неполными двумя вихрями (рис. 1е, 1ж). Полная энергия ДГ при этом увеличивается. При снятии внешнего поля H_{\perp} ($\alpha = 0^\circ$) структура ДГ (рис. 1ж) переходит в 180° ДГ с двухвихревым распределением намагниченности (рис. 1з). Следует отметить, что если исходная структура рис. 1а с ростом поперечного

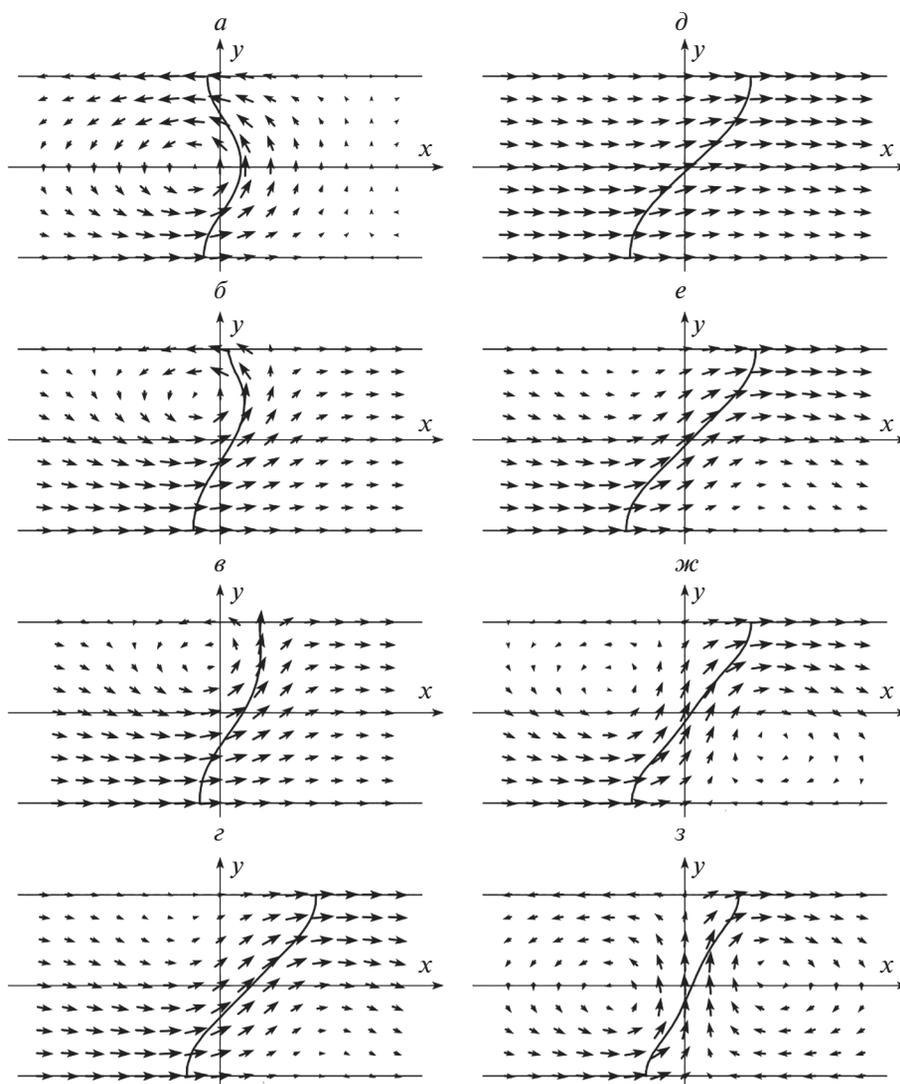


Рис. 1. Изменение структуры одновихревой ДГ Блоха при действии внешнего поперечного магнитного поля в положительном направлении: исходная одновихревая структура H_{\perp} ($\alpha = 0^{\circ}$) (а); H_{\perp} ($\alpha = 27^{\circ}$) (б); неустойчивая (переходная) структура H_{\perp} ($\alpha = 27^{\circ} - 28^{\circ}$), полученная из устойчивой структуры (б) и переходящая в устойчивую структуру (г) (в); H_{\perp} ($\alpha = 28^{\circ}$) (г); H_{\perp} ($\alpha = 45^{\circ}$) (д); H_{\perp} ($\alpha = 25^{\circ}$) (е); H_{\perp} ($\alpha = 15^{\circ}$) (ж); двухвихревая 180° ДГ H_{\perp} ($\alpha = 0^{\circ}$) (з).

поля переходит в структуру рис. 1г и далее в структуру рис. 1д, то при дальнейшем изменении внешнего поля в любом направлении полученная структура ДГ не вернется в исходную структуру (рис. 1а), а будет изменяться от структуры рис. 1з до структуры рис. 1д с увеличением внешнего поля и, наоборот, от структуры рис. 1д до структуры рис. 1з при уменьшении внешнего поля.

При действии внешнего поперечного поля на исходную одновихревую структуру ДГ Блоха рис. 1а в отрицательном направлении верхняя область ДГ расширяется по толщине пленки и при дальнейшем действии внешнего поля в отрицательном направлении изменение структуры в ДГ

качественно совпадает с изменением структуры, представленным на рис. 1, и конечное двухвихревое распределение совпадает с распределением, показанным на рис. 2з.

При действии внешнего поперечного поля на исходную одновихревую структуру ДГ Блоха рис. 1а в отрицательном направлении верхняя область ДГ расширяется по толщине пленки и при дальнейшем действии внешнего поля в отрицательном направлении изменение структуры в ДГ качественно совпадает с изменением структуры, представленным на рис. 1, и конечное двухвихревое распределение совпадает с распределением, показанным на рис. 2з.

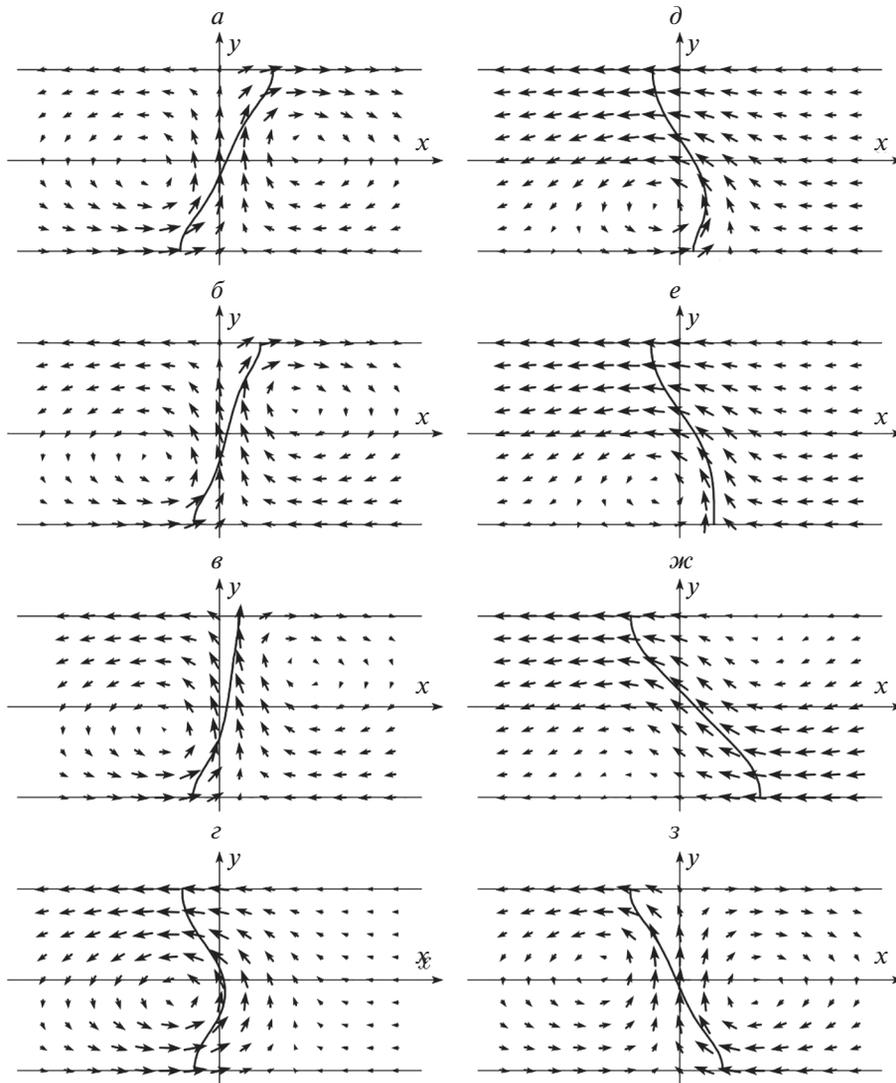


Рис. 2. Изменение структуры двухвихревой ДГ от внешнего магнитного поля в отрицательном направлении: $H_{\perp}(\alpha = 0^{\circ})$ (а); $H_{\perp}(\alpha = -9^{\circ})$ (б); $H_{\perp}(\alpha = -9^{\circ} \dots -10^{\circ})$ (в); $H_{\perp}(\alpha = -10^{\circ})$ (г); $H_{\perp}(\alpha = -27^{\circ})$ (д); $H_{\perp}(\alpha = -27^{\circ} \dots -28^{\circ})$ (е); $H_{\perp}(\alpha = -28^{\circ})$ (ж); $H_{\perp}(\alpha = 0^{\circ})$ (з).

Рассмотрим изменение 180° двухвихревой структуры (рис. 2а), полученную в результате действия внешнего поперечного поля в положительном направлении на исходную одновихревую 180° ДГ (рис. 1а).

При действии поперечного поля в отрицательном направлении вся область ДГ уменьшается по ширине ДГ, т. к. направление внешнего поля противоположно основному направлению намагниченности в вихрях ДГ. С ростом внешнего поля полная энергия ДГ увеличивается за счет роста как обменной энергии, так и магнитостатической энергии. На рис. 2б показана устойчивая структура ДГ для поля $H_{\perp}(\alpha = -9^{\circ}) = -0.39$ Э, которая при снятии внешнего поля вернется в исходное состояние (рис. 2а).

При дальнейшем росте внешнего поля в отрицательном направлении полная энергия ДГ незначительно уменьшается за счет уменьшения обменной энергии при значительном росте магнитостатической энергии и в интервале значений внешнего поля $H_{\perp}(\alpha = -10^{\circ}) < H_{\perp} < H_{\perp}(\alpha = -9^{\circ})$ направляющий косинус намагниченности m_y на верхней поверхности пленки принимает максимальное значение: $m_x = 0, m_y = 1, m_z = 0$ (рис. 2в). Данное распределение намагниченности является неустойчивым и оно при незначительном росте внешнего поля $H_{\perp}(\alpha_n = -10^{\circ}) = -0.43$ Э переходит в устойчивое состояние и при этом структура ДГ соответствует одновихревой промежуточной ДГ $(180 - 2\alpha_n)^{\circ}$ (рис. 2г), которая при уменьшении

поля до нуля переходит в исходную структуру одновихревой 180° ДГ (рис. 1а).

При дальнейшем росте внешнего поля в отрицательном направлении верхняя область одновихревой промежуточной ДГ (рис. 2а) ДГ расширяется по толщине пленки, т. к. направление внешнего поля совпадает с направлением намагниченности в этой области ДГ. На рис. 2д показана устойчивая структура ДГ для поля $H_\perp(\alpha = -27^\circ) = -1.18$ Э. При дальнейшем росте внешнего поля в отрицательном направлении уменьшении внешнего поля в интервале значений $H_\perp(\alpha = -28^\circ) < H_\perp < H_\perp(\alpha = -27^\circ)$ центр вихревой структуры ДГ находится на нижней поверхности пленки на линии перехода $x_0(y = -D)$ ($m_x = 0, m_y = 1, m_z = 0$) (рис. 2е) и далее для поля $H_\perp(\alpha = -28^\circ)$ переходит в устойчивое состояние промежуточной двумерной ДГ Нееля с неполными вихрями (рис. 2ж). Далее при снятии внешнего поля $H_\perp(\alpha = 0^\circ)$ структура (рис. 2ж) переходит в структуру 180° ДГ с двухвихревым распределением намагниченности (рис. 2з) и данное двухвихревое распределение отличается от исходного распределения (рис. 2а) положением линии перехода: $x_0(y) = -x_0(y)$.

При действии поперечного поля на структуру рис. 2з в положительном направлении структура ДГ качественно изменяется в соответствии с изменением структуры, представленным на рис. 2, и конечное двухвихревое распределение совпадает с распределением, показанным на рис. 1з.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Под действием внешнего магнитного поперечного поля независимо от направления (отрицательного или положительного) одновихревая структура 180° ДГ Блоха переходит в промежуточную двумерную ДГ Нееля со значительным понижением полной энергии ДГ. При снятии внешнего поля структура промежуточной ДГ Нееля переходит в стабильную структуру двухвихревой 180° ДГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *La Bonte A.E.* // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. No. 6. P. 2450.
2. *Hubert A.* // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 32. P. 519.
3. *Filippov B.N., Korzunin L.G.* // IEEE Trans. Mag. 1993. V. 29. No. 6. P. 2563.
4. *Семенов В.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 900; *Семенов В.С.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 818.
5. *Tsukahara S., Kavakatsu H.* // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 32. No. 6. P. 1493.
6. *Harrison C.G., Leaver K.D.* // Phys. Stat. Sol. A. 1973. V. 15. No. 2. P. 415.
7. *Филиппов Б.Н., Дубовик М.Н.* // ФММ. 2017. Т. 118. № 12. С. 1265; *Filippov B.N., Dubovik M.Y.* // PMM. 2017. V. 118. No. 12. P. 1192.
8. *Корзунин Л.Г., Филиппов Б.Н.* // ФММ. 2007. Т. 104. № 2. С. 1; *Filippov B.N., Dubovik M.Y.* // PMM. 2007. V. 104. No. 2. P. 121.
9. *Браун У.Ф.* Микромагнетизм. М.: Наука, 1979. 160 с.
10. *Семенов В.С.* // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 684; *Семенов В.С.* // PMM. 2021. V. 122. No. 7. P. 634.

Study of the structure of two-dimensional domain walls under the action of a magnetic field perpendicular to the easy axis

V. S. Semenov*

Trapeznikov Institute of Control Sciences of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia

*e-mail: vsemsem@mail.ru

The transitions of the domain wall (DW) structure are considered in detail: with an increase in the external field, the transition of a single-vortex Bloch DW to an intermediate two-dimensional Néel DW and, when the external field is removed, a transition to a two-vortex structure.

УДК 537.622.4

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ АРАБИНОГАЛАКТАНА

© 2022 г. С. В. Столяр^{1, 2, 3}, Л. А. Чеканова¹, Е. В. Черемискина^{3, *}, Р. Н. Ярославцев^{1, 2},
О. П. Таран^{3, 4}, В. С. Боровкова^{3, 4}, Ю. Н. Малаяр^{3, 4}, Д. С. Незнахин⁵, С. В. Комогорцев^{1, 3}

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 учреждение Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия

⁴Институт химии и химической технологии 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

⁵Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: elenacheremiskina@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Методом химического осаждения в присутствии арабиногалактана получены покрытия переходных металлов (Fe, Co, Ni), содержащие углерод. Определена кристаллическая структура и химический состав покрытий. Методами магнитометрии, рентгеновской дифракции установлено, что углерод не входит в кристаллическую решетку металла, а присутствует в виде графитовых включений. Исследован процесс деградации арабиногалактана в щелочной среде на поверхности гальванической пары.

DOI: 10.31857/S036767652205026X

ВВЕДЕНИЕ

Метод химического осаждения металлических покрытий из водных растворов при помощи восстановителя отличается простотой и экономичностью. В основе метода лежит реакция взаимодействия ионов металла с растворенным восстановителем, в результате которой на каталитически активной поверхности (Fe, Co, Ni, Cu, Pd и т.д.) формируется металлический слой. В отсутствие автокатализа реакция восстановления может осуществляться во всем объеме раствора и приводит к образованию металлического порошка. В качестве восстановителей при получении магнитных металлических покрытий на основе 3d металлов используют формальдегид, гидразин, гипофосфит натрия, боран натрия, гидразинборан. Наиболее распространенным восстановителем при получении Co и Ni покрытий является гипофосфит натрия NaH_2PO_2 . В данном случае формируются твердые растворы замещения металл–металлоид, а также выделяются фосфиды. Наличие фосфора в металличе-

ском покрытии ухудшает его магнитные и механические свойства. Несмотря на перечисленные недостатки, промышленное получение и использование покрытий на основе никелевых и кобальтовых сплавов, получаемых с помощью NaH_2PO_2 неуклонно растет [1]. Сплавы на основе Fe, полученные химическим осаждением, демонстрируют высокую микротвердость и коррозионную стойкость. Проблема осаждения железных покрытий состоит в том, что по сравнению с Ni^{2+} (0.24 В) и Co^{2+} (0.27 В), Fe^{2+} (0.44 В) имеет больший потенциал восстановления и поэтому восстановление/осаждение за счет только восстановителя NaH_2PO_2 невозможно (железное покрытие можно получить с помощью боргидрида натрия). Химическое железное покрытие на медной подложке с помощью гипофосфита впервые было получено авторами работы [2] с помощью создания гальванической пары между медной подложкой и алюминиевой пластиной в щелочной среде. Алюминий в щелочной среде растворяется, сообщая от-

рицательный заряд медной подложки и понижает ее потенциал, тем самым обеспечивая химическое восстановление ионов металла. Структура, свойства, особенности формирования магнитных покрытий, полученных химическим осаждением, исследовались различными научными группами [3–6].

В настоящее время бурно развиваются новые подходы восстановления металлов, получившие название зеленого синтеза. При данном подходе используют микроорганизмы [7, 8], экстракты натуральных растительных продуктов [9] и т.д. Данные подходы развиваются как многообещающие экологически чистые способы, которые позволят преодолеть существующие барьеры в химических методах получения. Используемые экстракты, как правило, нетоксичны, и выполняют функцию диспергирующего и покрывающего агента, сводя к минимуму процессы окисления. Перспективным является направление получения наноструктурированных материалов с использованием полисахаридов, в частности арабиногалактана [10–12]. Арабиногалактан является разветвленным полисахаридом с химической формулой $[(C_5H_8O_4)(C_6H_{10}O_5)_6]_n$, в которой на 6 звеньев галактозы приходится 1 звено арабинозы. Арабиногалактан, представитель водорастворимых растительных полисахаридов, входит в состав хвойных растений, особенно много его в лиственнице. Это полностью натуральное растворимое в воде волокно, образует низковязкие растворы, обладает высокими поверхностно-активными характеристиками, а также высокой стабильностью при разной концентрации, кислотности и температуре.

Потребность в разработке более экономичных поглотителей электромагнитных волн с более широкой полосой поглощения и более эффективными поглощающими свойствами постоянно растет. Известно, что потери на поглощение являются функцией значений магнитной проницаемости и диэлектрической проницаемости. Ожидается, что поглотители, сочетающие магнитный материал и углеродный материал, могут иметь большую эффективность и применяться в более широком диапазоне частот. Поэтому композиты углерод/магнитный металл привлекают к себе большое внимание как материалы, поглощающие микроволновое излучение [13].

Цель данной работы заключается в получении магнитных покрытий 3d-металл/углерод с помощью методов зеленой химии и изучении их свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия переходных металлов, содержащие углерод, были получены методом химического

осаждения в присутствии арабиногалактана (производитель АО “Аметис”, г. Благовещенск), выделенного из лиственницы. В растворы, содержащие сульфат металла и полисахарид добавляли цитрат натрия в качестве комплексообразователя. В полученный раствор добавляли щелочь NaOH (гидроксид аммония NH_4OH) до тех пор, пока pH раствора не достигал 11. Осаждение осуществляли на медную фольгу. Медная фольга находилась в непосредственном контакте с Al фольгой. Осаждение проводили при температуре $80^\circ C$. Температура поддерживалась с помощью термостата водяного ТЖ-ТС-01.

Полученные образцы исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT7700 (ускоряющее напряжение 100 кВ), сканирующего электронного микроскопа CarlZeiss EVO 60 Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН. Структурные исследования покрытий, проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Магнитные свойства исследовались на СКВИД-магнетометре MPMS XL7, Quantum Design.

Исследование деградации арабиногалактана проводили с помощью метода гелепроникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на двух совмещенных колонках PL Aquagel-ОН Mixed-M с использованием в качестве подвижной фазы для водных растворов смесь $0.2 M NaNO_3 + 0.01 M NaHPO_4$. Калибровку колонки осуществляли с использованием полидисперсных стандартов полиэтиленгликоля (Agilent, США). Скорость подачи элюента – 1 мл/мин, объем вводимой пробы – 100 мкл. Растворы фильтровали через 0.45 мкм мембранный ПТФЭ-фильтр (Millipore). Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом химического осаждения в присутствии арабиногалактана получены покрытия 3d-металлов на медной основе, в качестве которой использовалась медная фольга толщиной 100 мкм, находящаяся в контакте с алюминиевой фольгой. Толщина ферромагнитных покрытий составляла несколько микрон. Элементный анализ покрытий, полученный с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показал наличие углерода с концентрацией 15–20 ат. %. Методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (с помощью сканирующего электронного микроскопа) установлено однородное распределение углерода в изготовленных покрытиях. На рис. 1 представ-

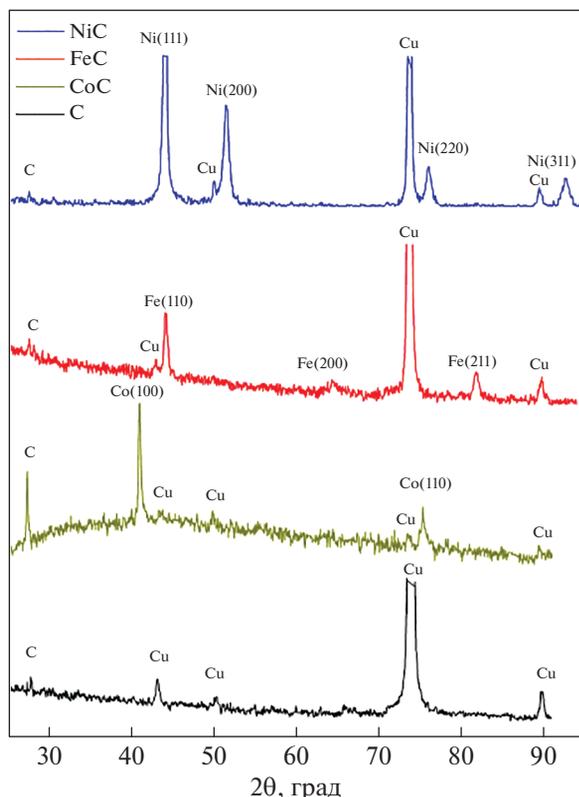


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий Fe–C, Co–C, Ni–C на медной подложке, а также медной фольги после обработки в щелочном растворе арабиногалактана.

лены рентгенограммы и их расшифровки полученных образцов: Ni–C, Fe–C, Co–C. На рентгенограммах присутствуют как отражения, соответствующие ферромагнитным металлам (ГЦК-Ni, ГПУ-Co, ОЦК-Fe), так и отражения, соответствующие медной подложке. Результаты рентгенофазового анализа позволили определить постоянную решетки изучаемых сплавов. Полученные значения соответствуют табличным для чистых Ni, Fe, Co, свидетельствуя о отсутствии углерода в кристаллической решетке металла. Отражений, характерных для карбидов 3d металлов не обнаружено [14]. На рентгенограммах наряду с отражениями от плоскостей металлов регистрировались отражения малой интенсивности при $2\theta = 27^\circ$ (смотри рис. 1), которое относится к фазе графита. Это свидетельствует о том, что углерод осаждается в виде графита. На рис. 1 также приведена рентгенограмма медной фольги, которая находилась в контакте с фольгой Al в растворе арабиногалактана в щелочной среде. На данной рентгенограмме также регистрируется отражение от графитовой фазы.

На рис. 2 представлены кривые намагничивания, измеренные в диапазоне температур 5–300 K для покрытия Co–C. Температурная зависимость намагниченности (m) в максимальном поле (70 кЭ)

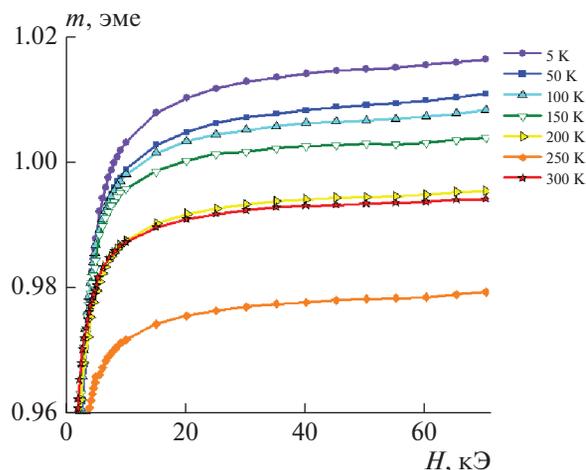


Рис. 2. Кривые намагничивания при различных температурах.

близка к намагниченности насыщения. Градиент спонтанной намагниченности (намагниченности насыщения) ферромагнетика в области низких температур определяется константой Блоха в законе Блоха $T^{3/2}$. Сама величина обменной константы Блоха однозначно задается величиной обменной константы [15]. Величина обменной константы чувствительна к ближайшему окружению обменно-связанных магнитных моментов атомов. Небольшая доля примеси способна существенно снизить величину обменной константы и повысить величину константы Блоха [16, 17]. На рис. 3 данные по низкотемпературному ходу намагниченности приведены наряду с литературными данными для чистого кобальта с ГПУ структурой [18, 19]. Отметим, что чистый кобальт характеризуется наименьшим градиентом намагниченности

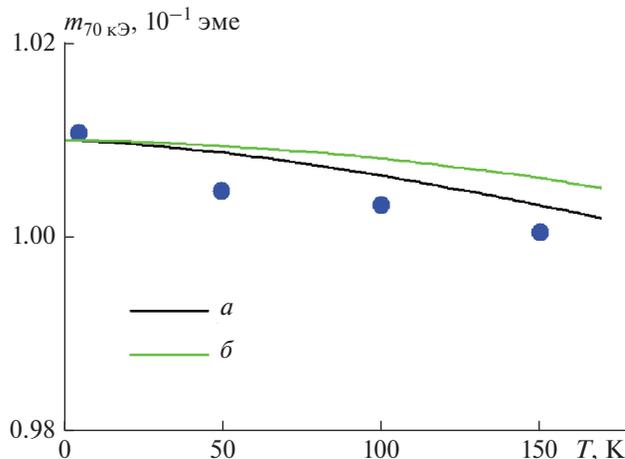


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности покрытий кобальта (символы) в сравнении с литературными данными для фаз чистого кобальта (сплошные линии): [18] (a) ГПУ Co, [19] (б) ГЦК Co.

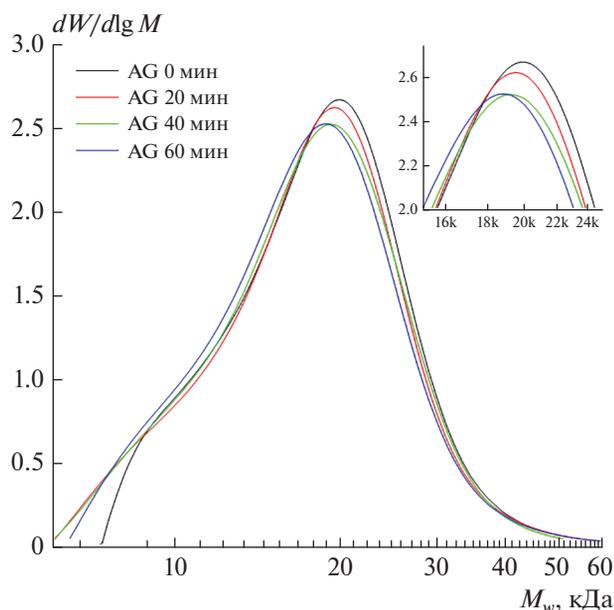


Рис. 4. Кривые молекулярно-массового распределения образцов, содержащих арабиногалактан.

сти среди чистых $3d$ металлов. Наблюдаемая на рис. 3 близость температурного градиента намагниченности для исследуемых покрытий кобальта к литературным данным, указывает на близость ближнего химического порядка к порядку чистого ГПУ кобальта. Это свидетельствует об отсутствии в решетке кобальта примесных атомов, в частности углерода. Это согласуется также с данными рис. 1 и сделанным выводом, что углерод в покрытии кобальта представлен в виде фазы графита.

Для исследования процесса деградации арабиногалактана в щелочной среде на поверхности гальванической пары был проведен следующий эксперимент. В раствор, содержащий 200 мл воды, 2 г арабиногалактана и 20 мл NH_4OH (25 об. %) опускали медную и алюминиевую пластины, находящиеся в контакте, раствор нагревали до 80°C и затем брали пробы раствора каждые 20 мин. Пробы были обозначены как AG0, AG20, AG40 и AG60. Методом гельпроникающей хроматографии определяли средневесовую молекулярную

Таблица 1. Молекулярно-массовое распределение исходного арабиногалактана и образцов раствора (AG0, AG20, AG40 и AG60)

Образец	M_n , Да	M_w , Да	PD
AG0	16783	19088	1.14
AG20	16121	18779	1.17
AG40	16033	18606	1.16
AG60	15914	18482	1.16

массу (M_w), среднечисловую молекулярную массу (M_n) и полидисперсность (PD) исходного арабиногалактана (AG) и образцов раствора. В табл. 1 приведено молекулярно-массовое распределение исходного арабиногалактана и образцов раствора (AG0, AG20, AG40 и AG60).

Согласно полученным данным, с увеличением продолжительности процесса происходит некоторое изменение молекулярно-массового распределения в образцах. Значения средневесовой молекулярной массы (M_w) снижаются с 19088 (0 мин) до 18482 (60 мин). Кривые молекулярно-массового распределения при этом незначительно сдвигаются в низкомолекулярную область, а степень полидисперсности остается практически неизменной (рис. 4). Отдельно на рисунке представлена область пика, иллюстрирующая смещение молекулярно-массового распределения. С учетом структурных характеристик молекул АГ и среды раствора, можно предположить, что в ходе процесса происходит щелочной гидролиз молекул АГ. Изменения значений молекулярных масс позволяют говорить, что через каждые 20 мин в среднем от каждой молекулы происходит отрыв одного остатка моносахарида (арабинозы или галактозы), с молекулярной массой ~ 150 Да, которые могут проявлять восстановительные свойства, а также в условиях локального перегрева карбонизоваться на поверхности металла.

Используемый нами процесс получения металлических покрытий, содержащие углеродные включения, может быть результатом наложения нескольких процессов: электрохимического благодаря использованию гальванической пары Cu/Al и растворению Al и химического процесса, связанного с восстановлением катионов Fe , Co , Ni полисахаридом. Арабиногалактан является разветвленным полисахаридом с химической формулой $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_6]_n$, в которой на 6 звеньев галактозы приходится 1 звено арабинозы. Оба моносахарида обладают восстановительными свойствами. Алюминий в щелочной среде растворяется, создавая отрицательный заряд медной подложки и понижает ее потенциал, тем самым обеспечивая химическое восстановление ионов $3d$ металлов. Возможно, образование металлического покрытия обусловлено каталитическим разложением полисахарида на металлические подложки. Гликозидные связи, образующие молекулу полисахарида устойчивы в щелочной среде при невысокой температуре. Однако известно, что при таких условиях происходит деградация на концах полисахаридных молекул. Открытые альдегидные группы на концах молекул обладают восстановительными свойствами. Таким образом, происходит отщепление моносахаридного звена, и затем окисление его до карбоновой кислоты. По всей видимости, каталитическое разложение полисахарида на подлож-

ке не ограничивается предложенной реакцией, поскольку конечным продуктом разложения полисахарида является графит, регистрируемый методом рентгенофазового анализа. Углерод, являющийся продуктом реакций, протекающих на металлической поверхности, исключительно уходит в графит и не входит в кристаллическую решетку образующегося ферромагнитного покрытия. Последнее надежно доказывается с помощью магнитных измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные покрытия можно рассматривать как композитные покрытия металл/углерод, в которых углерод присутствует в виде объемных графитовых включений. Поскольку магнитные материалы с углеродными включениями обладают превосходными свойствами для поглощения электромагнитных волн за счет наличия магнитного и диэлектрического компонента, полученные композитные покрытия могут быть перспективны в качестве поглотителей электромагнитного излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки (проект № 20-43-240003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agarwala R.C., Agarwala V. // *Sadhana*. 2003. V. 28. No. 3–4. P. 475.
2. Ruscior C., Croial E. // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. 5. P. 696.
3. Zhou H., Guo J. // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. No. 6. Art. No. D233.
4. Ge Y., Bangwei Z., Lingling W. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. No. 9. Art. No. D403.
5. Zhang X., Han W., Fan D. et al. // *Mater. Lett.* 2014. V. 130. P. 154.
6. Важенина И.Г., Чеканова Л.А., Исхаков Р.С. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 6. С. 786; Vazhenina I.G., Chekanova L.A., Iskhakov R.S. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83. No. 6. P. 713.
7. Gallo G., Baldi F., Renzone G. et al. // *Microb. Cell Fact.* 2012. V. 11. No. 1. P. 152.
8. Stolyar S.V., Bayukov O.A., Gurevich Yu.L. // *Inorg. Mater.* 2006. V. 42. No. 7. P. 763.
9. Machado S., Pinto S.L., Grosso J.P. et al. // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 445–446. P. 1.
10. Trofimov B.A., Sukhov V.G., Aleksandrova G.P. et al. // *Dokl. Chem.* 2003. V. 393. No. 4–6. P. 287.
11. Gasilova E.R., Matveeva G.N., Aleksandrova G.P. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. № 7. P. 2134.
12. Stolyar S.V., Chekanova L.A., Yaroslavtsev R.N. et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1399. Art. No. 022026.
13. Wang B., Wu Q., Fu Yo. et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 86. P. 91.
14. Исхаков Р.С., Столяр С.В., Жигалов В.С. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2005. Т. 69. № 4. С. 589; Iskhakov R.S., Stolyar S.V., Zhigalov V.S. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2005. V. 69. No. 4. P. 676.
15. Исхаков Р.С., Шенета Н.А., Комогорцев С.В. и др. // *ФММ*. 2003. Т. 95. № 3. С. 37.
16. Varnakov S.N., Komogortsev S.V., Bartolome J. et al. // *Phys. Met. Metallogr.* 2008. V. 106. No. 1. P. 51.
17. Chekanova L.A., Denisova E.A., Goncharova J.A. et al. // *Phys. Met. Metallogr.* 2013. V. 114. No. 2. P. 122.
18. Andreev A.S., d'Espinose de Lacaillerie J.-B., Lapina O.V., Gerachenko A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. No. 22. Art. No. 14598.
19. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Barnakov Ch.N. et al. // *Phys. Met. Metallogr.* 2010. V. 109. No. 2. P. 130.

Synthesis of transition metal coatings in the presence of arabinogalactan

S. V. Stolyar^{a, b, c}, L. A. Chekanova^a, E. V. Cheremiskina^{c, *}, R. N. Yaroslavtsev^{a, b}, O. P. Taran^{c, d}, V. S. Borovkova^{c, d}, Yu. N. Malyar^{c, d}, D. S. Neznakhin^e, S. V. Komogortsev^{a, c}

^a Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Krasnoyarsk, Russia

^b Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Krasnoyarsk, Russia

^c Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

^d Institute of Chemistry and Chemical Technology, Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Krasnoyarsk, Russia

^e Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

*e-mail: elenacheremiskina@yandex.ru

Carbon-containing transition metal coatings (Fe, Co, Ni) were prepared by electroless deposition in the presence of arabinogalactan. The crystal structure and chemical composition of the coatings have been determined. The methods of magnetometry and X-ray diffraction showed that carbon is not included in the crystal lattice of the metal but is present in the form of graphite inclusions. The process of degradation of arabinogalactan in an alkaline medium on the surface of a galvanic pair has been investigated.

УДК 537.632.5

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ НА ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$

© 2022 г. А. Н. Юрасов^{1, *}, М. М. Яшин², Е. А. Ганьшина³, И. В. Гладышев¹,
В. В. Гаршин³, Е. С. Каназакова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

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

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

*E-mail: alexey_yurasov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Исследованы спектральные зависимости экваториального эффекта Керра (ЭЭК) в магнитных нанокompозитах $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$. Проведено моделирование ЭЭК с учетом размерных эффектов и логнормального распределения гранул нанокompозита по размерам. Моделирование спектральных зависимостей ЭЭК проводилось в рамках метода эффективной среды методом симметризованного приближения Максвелла–Гарнетта (СМГ). Показано влияние размерных эффектов и распределения частиц по размерам на различные свойства исследуемого нанокompозита.

DOI: 10.31857/S0367676522050295

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и исследование физических принципов создания новых и совершенствования традиционных приборов твердотельной электроники, радиоэлектронных компонентов, изделий микро- и нанoeлектроники, приборов на квантовых эффектах, а также исследования оптических и магнитооптических свойств различных наноструктур в настоящее время является весьма актуальным [1, 2]. Важным примером современных наноструктур являются нанокompозиты. Под нанокompозитом в общем смысле понимается многокомпонентный твердый материал, в котором хотя бы один из компонентов в одном, двух или трех измерениях имеет размеры, не превышающие 100 нм.

Подобные материалы обладают сильными нелинейными электрическими, оптическими и магнитооптическими свойствами. Данные свойства существенно зависят от структуры исследуемых материалов, в частности от содержания металлических частиц, их размеров, расположения и т.д. В подобных структурах возможно существенное усиление таких эффектов как: туннельное магнитосопротивление, экваториальный эффект Керра (ЭЭК), аномальный эффект Холла и др.

[3–5]. Данные эффекты представляют, как фундаментальный, так и практический интерес в широкой области применения современной электроники, авиатехники, роботостроения и т.д. [6–8].

Для нас наибольший интерес представляют нанокompозиты, состоящие из наноразмерных ферромагнитных частиц, помещенных в диэлектрическую матрицу.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Исследование магнитооптических свойств различных структур берет свое начало с 1845 г., и связано с открытием Фарадеем первого магнитооптического эффекта. При этом эффект Фарадея обусловлен круговым дупреломлением. Таким образом, наблюдается поворот плоскости поляризации и появление эллиптичности линейно поляризованного света.

Другим примером магнитооптического эффекта является эффект Керра. В зависимости от геометрии поляризации он подразделяется на: экваториальный, полярный и меридиональный. При этом, полярный и меридиональный эффекты Керра заключаются в том, что происходит

вращение плоскости поляризации и возникает эллиптическая поляризация отраженного от магнетика линейно-поляризованного электромагнитного излучения. Данные эффекты являются родственными к эффекту Фарадея.

ЭЭК состоит в изменении интенсивности и сдвиге фазы линейно-поляризованного света, отраженного магнитным веществом. Для более точного описания нанокмполитов в рамках теории эффективной среды необходимо учитывать вклад квазиклассических размерных эффектов [9–11].

Согласно теории эффективной среды нанокмполит заменяется средой с эффективными свойствами ϵ_{eff} . В простейшем случае для изотропной среды тензоры диэлектрической (ТДП) ϵ и μ магнитной проницаемости могут быть записаны в виде:

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon & i\gamma & 0 \\ -i\gamma & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix},$$

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} \mu & i\mu' & 0 \\ -i\mu' & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu \end{pmatrix},$$

где $\gamma = \gamma_1 - i\gamma_2$ и $\mu' = \mu'_1 - i\mu'_2$ – недиагональные компоненты; $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$, $\epsilon_2 = 2nk$, где n – индекс рефракции, k – индекс экстинкции, а $\mu = \mu_1 - i\mu_2$ – магнитная проницаемости среды. Знание всех компонент тензоров позволяет бесконтактным способом рассчитать различные эффекты в наноструктурах, а также исследовать зонную структуру образца.

Стоит отметить, что диагональные компоненты ТДП ϵ отвечают за оптические свойства, а недиагональные γ – за магнитооптические свойства. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что магнитооптические методы исследования позволяют получить более полную информацию о исследуемых структурах, чем оптические.

Экваториальный эффект Керра также является бесконтактным методом исследования наноструктур, его величина определяется выражением:

$$\rho_{\omega} = (A\gamma_1 + B\gamma_2) \frac{2 \sin 2\varphi}{A^2 + B^2};$$

где $A = \epsilon_2(2\epsilon_1 \cos^2 \varphi - 1)$, $B = \cos^2 \varphi(\epsilon_2^2 - \epsilon_1^2 + 1) + \epsilon_1 - 1$, φ – угол падения света.

В настоящее время опубликовано достаточное количество работ, посвященных исследованию различных наноструктур и размерным эффектам в них, но при этом пока еще мало работ, где учитывается влияние распределения по размерам гранул в нанокмполитах на оптические и магнитооптические спектры [12, 13].

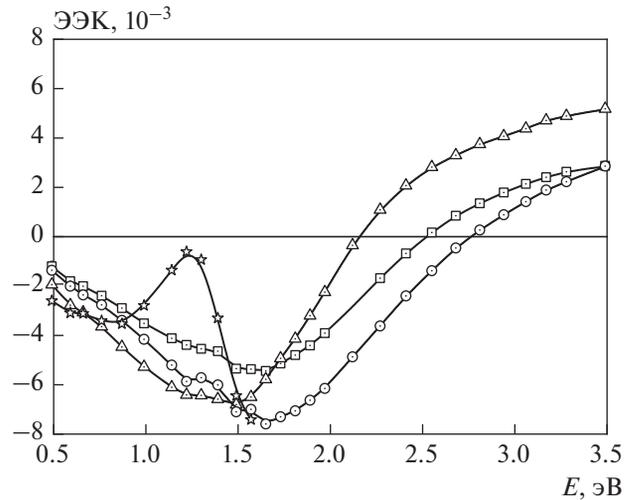


Рис. 1. Спектральные зависимости экваториального эффекта Керра для нанокмполитов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ при различной концентрации x : при $x = 0.0594$ – квадратики, 0.0798 – круги, 0.3201 – звездочки и 0.1024 – треугольники.

В результате эксперимента, описанного в работе [14], были получены спектральные зависимости ЭЭК исследуемых наноструктурных образцов с различными объемными концентрациями магнитной компоненты – x (рис. 1).

Исходя из полученных данных (рис. 1) можно утверждать, что порог перколяции в рассматриваемой системе лежит в области $x \approx 0.5$. Именно при таких концентрациях металлической компоненты можно говорить о ферромагнитных нанокмполитах, а при низких концентрациях правильнее говорить о суперпарамагнетизме.

Важной задачей в изучении различных свойств наноструктур является учет влияния распределения гранул по размерам нанокмполитов. Исходя из имеющихся экспериментальных данных [15] известно, что распределение изучаемых нанокмполитных пленок ферромагнитного сплава $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$:

$$f(r) = \frac{1}{\sigma r \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln r - \bar{r})^2}{2\sigma^2}},$$

где σ – среднее квадратическое отклонение логнормального распределения, $\bar{r} = \ln(r) - \frac{\sigma^2}{2}$, где $\langle r \rangle$ – математическое ожидание, соответствующее оптимальному среднему размеру гранул. При этом, с учетом логнормального распределения, были получены следующие параметры для исследуемого нанокмполита при $x = 0.1024$: $\langle r \rangle = 2.49$ нм и $\sigma = 0.2$.

Затем были рассчитаны спектры магнитооптического экваториального эффекта Керра (ЭЭК) в рамках метода эффективной среды – симметризованного приближения Максвелла–Гарнетта [4] с учетом логнормального распределения гранул по размерам и квазиклассического размерного

эффекта, а затем проведено сопоставление расчетных спектров с экспериментальными данными спектров ЭЭК (рис. 2).

В рамках приближения СМГ полагаются вероятностные характеристики $\varepsilon_{eff} \equiv \varepsilon^{PS}$:

$$P_A \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon^{PS})(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0) + x(2\varepsilon_0 + \varepsilon^{PS})(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{(\varepsilon_0 + 2\varepsilon^{PS})(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0) + 2x(\varepsilon_0 - \varepsilon^{PS})(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)} + \\ + P_B \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon^{PS})(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1) + (1-x)(2\varepsilon_1 + \varepsilon^{PS})(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon^{PS})(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1) + 2(1-x)(\varepsilon_1 - \varepsilon^{PS})(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)} = 0,$$

где P_A и P_B – вероятности присутствия частиц типа (А) и типа (Б) [4].

$$P_A = \frac{u_1}{u_1 + u_2}; \quad P_B = \frac{u_2}{u_1 + u_2}; \\ u_1 = \left(1 - x^{\frac{1}{3}}\right)^3; \quad u_2 = 1 - \left(1 - x^{\frac{1}{3}}\right)^3$$

С учетом форм-фактора L_j для двух типов частиц:

$$P_A \frac{\varepsilon_A^{MG} - \varepsilon^{PS}}{\varepsilon^{PS} + \frac{1}{2}(1 - L_A)(\varepsilon_A^{MG} - \varepsilon^{PS})} + \\ + P_B \frac{\varepsilon_B^{MG} - \varepsilon^{PS}}{\varepsilon^{EMA} + \frac{1}{2}(1 - L_B)(\varepsilon_B^{MG} - \varepsilon^{PS})} = 0,$$

получившееся выражение преобразуется в квадратное уравнение:

$$\varepsilon^{PS} = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\theta}}{2\theta}.$$

При этом

$$\alpha = -\frac{1}{2}(P_B(1 + L_A) + P_A(1 + L_B)), \\ \beta = \frac{1}{2}P_A(\varepsilon_A^{MG}(L_B + 1) + \varepsilon_B^{MG}(L_B - 1)) + \\ + \frac{1}{2}P_B(\varepsilon_A^{MG}(L_A + 1) + \varepsilon_B^{MG}(L_A - 1)), \\ \theta = \frac{1}{2}\varepsilon_A^{MG}\varepsilon_B^{MG}(P_A(1 - L_B) + P_B(1 - L_A)).$$

Тензор диэлектрической проницаемости (ТДП) эффективной среды ищется в виде:

$$\varepsilon_{eff} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^{eff} & i\gamma_{eff} & 0 \\ -i\gamma_{eff} & \varepsilon_{xx}^{eff} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{xx}^{eff} \end{pmatrix}.$$

Запишем аналогичные соотношения для недиагональных компонент ТДП γ :

$$\gamma^{PS} = \frac{\gamma_A^{MG} P_A \cdot \left[\varepsilon^{PS} + \frac{1}{2}(1 - L_B)(\varepsilon_B^{MG} - \varepsilon^{PS}) \right]^2 - \gamma_B^{MG} P_B \cdot \left[\varepsilon^{PS} + \frac{1}{2}(1 - L_A)(\varepsilon_A^{MG} - \varepsilon^{PS}) \right]^2}{P_A \cdot \left[\varepsilon^{PS} + \frac{1}{2}(1 - L_B)(\varepsilon_B^{MG} - \varepsilon^{PS}) \right]^2 - P_B \cdot \left[\varepsilon^{PS} + \frac{1}{2}(1 - L_A)(\varepsilon_A^{MG} - \varepsilon^{PS}) \right]^2}.$$

Вышеизложенное описание метода эффективной среды СМГ хорошо работает для широкого класса наноструктур. Тогда с учетом модели Друде–Лоренца [9]:

$$\varepsilon_{mod} = \varepsilon_{eff} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_{bulk})} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_{part})}, \\ \gamma_{mod} = \gamma_{eff} + \frac{4\pi\sigma_{xy}^{bulk}/\tau_{bulk}^2}{\omega(\omega + i/\tau_{bulk})^2} - \frac{4\pi\sigma_{xy}^{gr}/\tau_{part}^2}{\omega(\omega + i/\tau_{part})^2}.$$

При этом:

$$\frac{1}{\tau_{part}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{v_f}{r_0},$$

где v_f – скорость Ферми, r_0 – размер частиц наноконструкта, ω – частота света, ω_p – плазменная частота, $\sigma_{xy}^{bulk} = 4\pi M_s R_{bulk} / \rho_{bulk}^2$; $\sigma_{xy}^{gr} = 4\pi M_s R_{gr} / \rho_{gr}^2$, M_s – намагниченность насыщения; R_{gr} – коэффициент аномального эффекта Холла (АЭХ), τ_{gr} – время свободного пробега в грануле, ρ_{bulk} – удель-

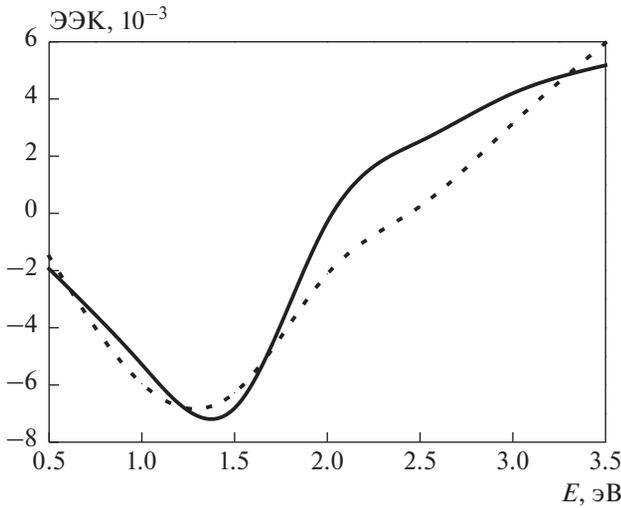


Рис. 2. Экспериментальные (сплошная линия) и расчетные спектры экваториального эффекта Керра образца нанокompозита $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ методом симметризованного приближения Максвелла–Гарнетта (точки).

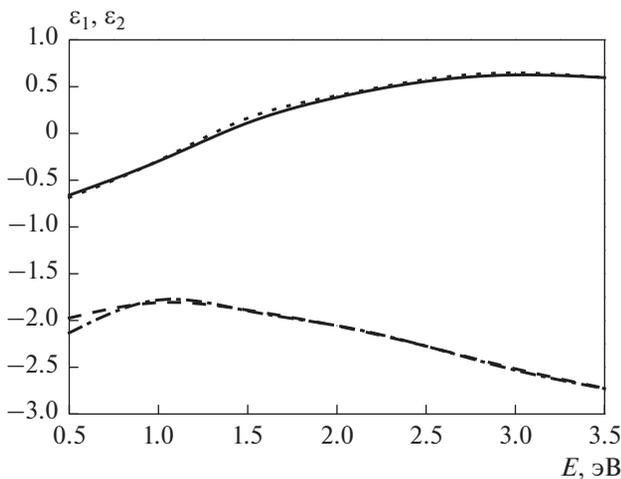


Рис. 3. Спектральные зависимости диагональных компонент ТДП с учетом (ϵ_1 – сплошная; ϵ_2 – пунктир) и без учета (ϵ_1 – точки; ϵ_2 – штрих-пунктир) логнормального распределения гранул нанокompозита $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ по размерам.

ное сопротивление массивного образца, ρ_{gr} – удельное сопротивление гранулы. Размер частиц оказывает влияние как на коэффициент аномального эффекта Холла, так и на удельное сопротивление. Последнее дается выражением $\rho_{gr} = \rho_{bulk}(1 + l/r_0)$ и влияние размерного эффекта на коэффициент аномального эффекта Холла гранул можно записать в виде:

$$R_{gr} = R_{bulk} + 0.2R_s \frac{l}{r_0} \left(1 + \frac{l}{r_0} \right),$$

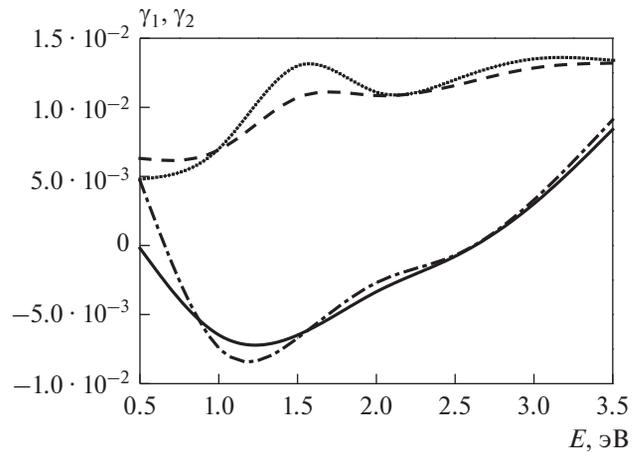


Рис. 4. Спектральные зависимости недиагональных компонент ТДП с учетом (γ_1 – сплошная; γ_2 – пунктир) и без учета (γ_1 – точки; γ_2 – штрих-пунктир) логнормального распределения гранул нанокompозита $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ по размерам.

где R_s – значение коэффициента аномального эффекта Холла материала поверхности гранул.

Как видно из данного рисунка, получено хорошее согласие модельных и экспериментальных результатов. Отметим, что при этом также учитывалось усреднение тензора диэлектрической проницаемости металлической компоненты с учетом логнормального распределения.

Важно отметить, что данный подход является универсальным для любых нанокompозитов и других наноструктур.

Рассмотрим теперь влияние логнормального распределения на оптические и магнитооптические свойства изучаемой наноструктуры. При этом известно, что диагональные компоненты тензора диэлектрической проницаемости ϵ отвечают за оптические свойства, а недиагональные γ – за магнитооптические свойства. Спектральные зависимости ϵ_1 и ϵ_2 представлены на рис. 3.

Как можно заметить из рис. 3, учет влияния распределения частиц по размерам на оптические свойства исследуемой наноструктуры незначительный.

Спектральные зависимости недиагональных компонент ТДП γ_1 и γ_2 представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, учет влияния распределения частиц по размерам на магнитооптические свойства нанокompозита вносит ощутимый вклад, особенно ближней ИК области спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим, что рассмотренный подход исследования справедлив для любых наноструктур. В связи с этим, результаты данной работы представляют

важный интерес для дальнейшего исследования различных свойств наноструктур и нахождения перспективных материалов с заданными свойствами, что представляет, как фундаментальный, так и практический интерес в широкой области применения, в первую очередь, для материалов современной электроники [16, 17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вызулин С.А., Горобинский А.В., Калинин Ю.Е. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 10. С. 1441; Vyuzulin S.A., Gorobinskii A.V., Kalinin Yu.E. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. 2010. V. 74. No. 10. P. 1380.
2. Ганьшина Е.А., Вашук М.В., Виноградов А.Н. и др. // ЖТТ. 2004. Т. 125. № 5. С. 1172.
3. Niklasson G.A., Granqvist C.G. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 3382.
4. Buravtsova V., Gan'shina E., Lebedeva E. et al. // Sol. State Phenom. 2011. V. 168–169. P. 533.
5. Hrabovský D., Caicedo J.M., Herranz G. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. No. 5. Art. No. 052401.
6. Lima E., Tanaka T., Toyoda I. // Prog. Electromagn. Res. M. 2018. V. 75. P. 141.
7. Tkacheva V.R. // Technic. Technol. Engin. 2016. No. 1. P. 37.
8. Medvedeva N.V., Ipatova O.M., Ivanov Yu.D. et al. // Nanobiotechnol. Nanomed. 2006. V. 52. No. 6. P. 529.
9. Юрасов А.Н., Яшин М.М. // Росс. технол. журн. 2020. Т. 8. № 5. С. 68.
10. Юрасов А.Н. // Росс. технол. вестн. 2016. Т. 4. № 1. С. 25.
11. Yashin M.M., Yurasov A.N., Ganshina E.A. et al. // Вестн. МГТУ им. Баумана. Сер. ест. науки. 2019. Т. 86. № 5. С. 63.
12. Фадеев Е., Блинов М., Гаршин В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 917; Fadeev E., Blinov M., Garshin V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 835.
13. Ohnuta H., Hono K., Onode H. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. No. 2. P. 817.
14. Алешников А.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. и др. // Персп. матер. 2012. № 5. С. 68.
15. Домашевская Э.П., Ивков С.А., Ситников А.В. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 2. С. 211.
16. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2016. 480 с.
17. Борискина Ю.В., Ерохин С.Г., Грановский А.Б. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 674.

Influence of particle size distribution on the optical and magneto-optical properties of $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ nanocomposites

A. N. Yurasov^{a,*}, M. M. Yashin^b, E. A. Ganshina^c, I. V. Gladyshev^a,
V. V. Garshin^c, E. S. Kanazakova^a

^a "MIREA – Russian Technological University", Moscow, Russia

^b Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

^c Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

*e-mail: alexey_yurasov@mail.ru

The spectral dependences of the transverse Kerr effect (TKE) in magnetic nanocomposites $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ have been investigated. The modeling of the TKE was carried out considering the size effects and the lognormal size distribution of the nanocomposite granules. The modeling of the spectral dependences of the TKE was carried out within the framework of the effective medium method by the method of the symmetrized Maxwell–Garnett approximation. The influence of size effects and particle size distribution on various properties of the nanocomposite under study is shown.

УДК 537.635

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ РЕЖИМОВ ПРЕЦЕССИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ДВУХСЛОЙНОЙ ФЕРРОМАГНИТНОЙ СТРУКТУРЕ

© 2022 г. И. Е. Абрамовский^{1, *}, В. С. Власов¹, Д. А. Плешев^{1, 2}, Л. Н. Котов¹, В. И. Щеглов³¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина”, Сыктывкар, Россия²Сыктывкарский лесной институт (филиал) федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования

“Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова”, Сыктывкар, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: abramowsk-ivan@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Рассмотрена прецессия второго порядка вектора намагниченности в двухслойной структуре, обладающей магнитной связью между слоями. Получены численные решения для динамики магнитной подсистемы двухслойной пленки. Построены прецессионные портреты движения векторов намагниченности в случае влияния внешних асимметричных полей и внутренних полей анизотропии на динамику намагниченности. Установлена связь константы межслойного взаимодействия с видом и характером параметрических портретов намагниченности.

DOI: 10.31857/S0367676522050027

ВВЕДЕНИЕ

В области современной физики в условиях ограниченности технического и лабораторного оснащения активно развивается область моделирования физических процессов различного уровня сложности. Одним из направлений данной отрасли является моделирование нелинейных магнитных эффектов, возникающих в тонкопленочных структурах, обладающих разнообразными свойствами. Наличие интереса по данной тематике объясняется тем, что физика данных структур весьма специфична и обладает уникальными свойствами, способными заинтересовать различные отрасли производства, а что особенно интересно — область вычислительной техники. Сугубо электронные устройства уже давно плавно отодвигаются на второй план, уступая место устройствам новых типов, таких как магнитно-резистивная память, спиновые процессоры, спиновые вентили и др. [1]. В основе работы этих устройств лежит нелинейная спиновая динамика в многослойных магнитных структурах. Часто работа таких устройств связана также со спин-ориентационными фазовыми переходами в планарных структурах [2, 3]. Наша работа посвящена анализу нелинейной динамики в двухслойной структуре. Анализ проводится на основе чис-

ленных методов и двухслойная пленка, рассмотренная в работе, может использоваться в качестве элементной базы для построения новых приборов для физических экспериментов таких как: датчики постоянных и переменных полей с высокой разрешающей способностью; высокоточные устройства измерения постоянных и переменных магнитных полей; точные приборы для стабилизации амплитуд полей [4].

Нами было проведено моделирование различных режимов магнитной динамики в условиях ориентационного перехода в намагниченной по нормали слоистой структуре, которые были описаны ранее в работах [5, 6] применительно к случаю одного ферритового слоя.

ГЕОМЕТРИЯ ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В работе исследуются магнитные колебания в намагниченной по нормали двухслойной структуре, которая помещена в переменное поляризованное по кругу магнитном поле \vec{h}_{xy} , плоскость поляризации которого совпадает с плоскостью пленки. Динамика намагниченности пленки описывается

уравнением Ландау–Лифшица с диссипативным членом в форме Гильберта:

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma [\vec{m} \times \vec{H}_e] + \alpha \left[\vec{m} \times \frac{\partial \vec{m}}{\partial t} \right], \quad (1)$$

где \vec{m} – единичный вектор намагниченности, γ – гиромагнитное отношение, \vec{H}_e – эффективное магнитное поле, α – параметр магнитной диссипации.

Внутреннее поле двухслойной ферромагнитной структуры можно представить в виде совокупности полей кубической анизотропии, описанных в работе [5], размагничивающих полей слоев пленки, задаваемых через компоненты тензора размагничивающих коэффициентов [7], а также поля взаимодействия слоев, пропорционального намагниченности соседнего слоя с константой взаимодействия J [8, 9].

Рассматривается пленка, которая может иметь кубическую анизотропию [100] или [110] либо [111] [5]. Ограничим рассмотрение первой константой кубической анизотропии, которую обозначим K . Будем считать вклад других констант в энергию анизотропии много меньшим, чем для первой константы анизотропии. Энергия анизотропии для первого и второго магнитного слоя записывалась в аналогичном виде. Для решения данной задачи используется декартова система координат, ось Oz которой перпендикулярна плоскости пленки. Циркулярно-поляризованное переменное магнитное поле \vec{h}_{xy} ориентировано в плоскости Oxy , а постоянное магнитное поле \vec{H}_0 направлено вдоль оси Oz . Кроме того в плоскости Oxy было ориентировано дополнительное слабое постоянное поле с компонентами H_{0x} , H_{0y} . Таким образом, для слоя ферромагнетика динамика намагниченности будет определяться тремя нелинейными обыкновенными дифференциальными уравнениями:

$$\frac{\partial m_{xi}}{\partial t} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha^2} [(m_{yi} + \alpha m_{xi} m_{zi}) H_{ezi} - (m_{zi} - \alpha m_{yi} m_{xi}) H_{eyi} - \alpha (m_{yi}^2 + m_{zi}^2) H_{exi}], \quad (2)$$

$$\frac{\partial m_{yi}}{\partial t} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha^2} [(m_{zi} + \alpha m_{yi} m_{xi}) H_{exi} - (m_{xi} - \alpha m_{zi} m_{yi}) H_{ezi} - \alpha (m_{zi}^2 + m_{xi}^2) H_{eyi}], \quad (3)$$

$$\frac{\partial m_{zi}}{\partial t} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha^2} [(m_{xi} + \alpha m_{zi} m_{yi}) H_{eyi} - (m_{yi} - \alpha m_{xi} m_{zi}) H_{exi} - \alpha (m_{xi}^2 + m_{yi}^2) H_{ezi}], \quad (4)$$

где i – номер слоя ($i = 1, 2$) и компоненты эффективных полей равны:

$$H_{exi} = h_x + H_{0x} + H_{int xi} + H_{axi}, \quad (5)$$

$$H_{eyi} = h_y + H_{0y} + H_{int yi} + H_{ayi}, \quad (6)$$

$$H_{ezi} = H_{0z} - 4\pi M_{0i} m_{zi} + H_{int zi} + H_{azi}, \quad (7)$$

где $H_{int ji}$ – j -компоненты полей взаимодействия соседних слоев ($j = x, y, z$), H_{axi} – j -компоненты полей кубической анизотропии, M_{0i} – намагниченность насыщения i -го слоя. j -Компоненты полей взаимодействия соседних слоев найдены по следующим формулам

$$H_{int j1} = -\frac{J}{M_{01}} m_{j2}, \quad (8)$$

$$H_{int j2} = -\frac{J}{M_{02}} m_{j1}, \quad (9)$$

где J – константа межслойного взаимодействия.

Параметры слоев в работе варьировались, типичные их значения были следующими: $H_{0z} = 265$ Э; параметр диссипации $\alpha = 0.2$; намагниченности насыщения слоев $M_{01} = \frac{280}{4\pi}$ Гс, $M_{02} = \frac{275}{4\pi}$ Гс; частота переменного магнитного поля $F_0 = 500$ МГц; амплитуда переменного магнитного поля $h_0 = 20$ Э; константа поля кубической анизотропии $K = 100$ эрг/см³.

Таким образом, в данной работе задача сводится к численному решению системы 6 нелинейных дифференциальных уравнений (2)–(4). Система решается с помощью программы Scilab встроенным стандартным решателем ode.

ОПИСАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Перейдем к описанию результатов численного решения задачи о магнитных колебаниях в пленке с двумя слоями ферромагнетика и тонкой немагнитной прослойкой между слоями, при приложении постоянного намагничивающего поля перпендикулярно слоям. В зависимости от величины константы взаимодействия слоев это могут быть системы с магнитостатическим [8] или обменным [9] типом связи между магнитными слоями. При моделировании учитывалось влияние слабых полей, приложенных в плоскости пленки, различных типов кубической анизотропии и величины константы взаимодействия между слоями на характер динамического поведения намагниченности в условиях, когда нормально намагничивающее постоянное поле по величине меньше поля насыщения слоев.

На рис. 1 показаны прецессионные портреты для компонент вектора намагниченности первого магнитного слоя m_{x1} , m_{y1} , полученные при разных значениях константы связи J между магнитными слоями. С увеличением константы межслойной связи J при относительно небольших ее значениях, прецессионный портрет претерпевает изменения, не изменяясь при этом кардинально. Сущ-

ность изменения состоит в том, что сгущение, возникающее под действием поля межслойного взаимодействия, перемещается вдоль большого кольца в направлении часовой стрелки при росте J . Также происходит увеличение угла прецессии для параметрических портретов на рис. 1, что называется на общей ширине кольца. В ходе анализа возникает предположение, что поле межслойной связи влияет на время полного оборота магнитных моментов (рис. 1). Смещение малого сгущения внутри кольца фазовой траектории намагниченности вызвано тем, что глубина потенциальной энергетической ямы, возникающей от минимума энергии анизотропии, увеличивается из-за взаимодействия между магнитными слоями.

В диапазоне значений $J = 200\text{--}250 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$ действия полей анизотропии и поля межслойной связи по порядку величины совпадают, что вызывает образование на портретах новых сгущений, которые, в свою очередь, в зависимости от значения J , могут накладываться со сгущениями поля анизотропии.

Начиная с $J = 300 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$ (рис. 1*в*, 1*г*), кольцо прецессии второго порядка испытывает морфологические изменения. Ширина кольца начинает заметно увеличиваться, общий вид плавно переходит к новой форме. Дальнейшее увеличение константы межслойной связи J снижает влияние поля анизотропии на динамику намагниченности, выраженность сгущений на параметрических портретах уменьшается. Наконец большой круг прецессии становится монотонно заполненным небольшими кольцами. Такое поведение вектора намагниченности характерно для $J = 800 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$: сгущения не проявляются, наблюдается равномерное заполнение большого круга прецессии малыми кольцами.

В ходе моделирования также было показано влияние различных факторов по отдельности на характер прецессии при постоянстве определенной совокупности условий. Для каждого изменяемого параметра была построена своя серия прецессионных портретов. Были подробно рассмотрены комбинации полей анизотропии и малых несимметричных полей при их совместном действии. Показано явление компенсации сгущений на прецессионном портрете, вызванное малыми несимметричными полями и полем кубической анизотропии [4].

В работе была выявлена зависимость характера нелинейного режима динамики намагниченности для пленок [111] от значения константы межслойного взаимодействия в случае небольшого значения константы анизотропии ($K = 7 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$) в присутствии постоянных несимметричных полей H_{0x} , H_{0y} , приложенных вдоль Ox и Oy (рис. 2). На рис. 2 мы можем наблюдать следующие ситуации. Для рис. 2*а* поля межслойного взаимодействия и поля анизотропии создают глубокий минимум

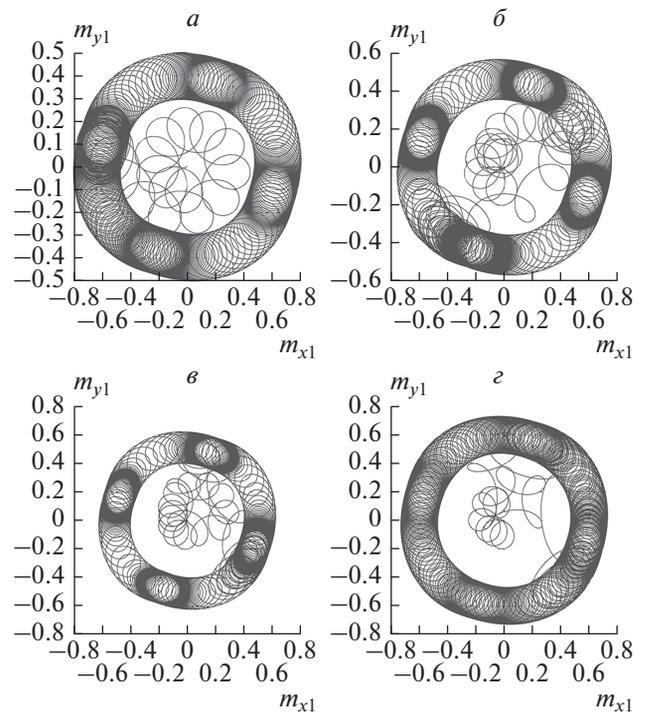


Рис. 1. Прецессионные портреты для 1-го слоя пленки при анизотропии типа [100] и изменении константы связи слоев: $J = 50$ (а); 180 (б); 300 (в); 600 $\text{эрг} \cdot \text{см}^{-3}$ (г).

потенциальной энергии в третьей четверти координатной плоскости, в которой вектор намагниченности окончательно застревает, что приводит к образованию малоамплитудной круговой прецессии [4]. На рис. 2*б* мы можем наблюдать промежуточное состояние: для слоя 1 минимум в третьей четверти является достаточно глубоким, чтобы вектор намагниченности не мог его покинуть, а для слоя 2 глубина потенциальной ямы достаточна, чтобы вызвать сильное сгущение на прецессионном портрете, но все-таки наблюдается прецессия положения равновесия. Для случая, показанного на рис. 2*в* и данной ориентации поля межслойного взаимодействия наблюдается прецессия положения равновесия в обоих слоях двухслойной ферромагнитной пленки.

Специфичность режима прецессии, показанного на рис. 2 при разных значениях константы межслойной связи J , может быть связана с тем, что вектор намагниченности для данного значения константы поля анизотропии ($K = 7 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$) находится в состоянии равновесия на грани устойчивости. Влияние поля анизотропии приводит к образованию минимумов потенциальной энергии, в которые вектор намагниченности периодически скатывается, проводя там значительное время. Влияние поля межслойного взаимодействия обладает схожей природой с одним существенным из-

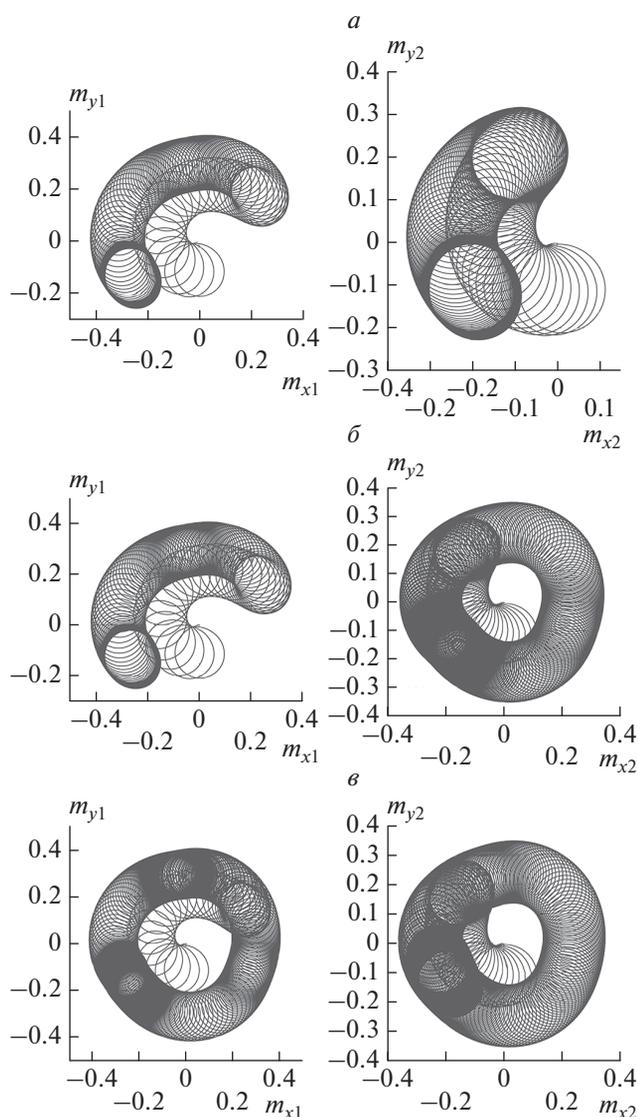


Рис. 2. Прецессионные портреты при анизотропии типа [111] под действием несимметричных полей $H_{0x} = -0.01$ Э, $H_{0y} = 0.01$ Э и изменении константы связи слоев: $J = -1$ (а); 0 эрг \cdot см $^{-3}$ (б); 1 эрг \cdot см $^{-3}$ (в). $K = 7$ эрг \cdot см $^{-3}$.

менением — количество локальных минимумов по большому кольцу прецессионного портрета сводится к существованию всего одного. Глубина данного минимума линейно зависит от константы поля межслойного взаимодействия J . Значения J и K являются сопоставимыми, в связи с чем можно утверждать о том, что и влияние полей межслойного взаимодействия и анизотропии будут одного порядка. Отрицательные значения константы J приводят к искажению и углублению минимумов энергии, связанных с полем анизотропии, поэтому прецессия второго порядка, скатываясь в такую

яму, вырождается в малоамплитудную круговую прецессию на рис. 2а.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построены прецессионные портреты для двухслойных магнитных структур с магнитостатическим типом связи между слоями для трех видов ориентации поля кубической анизотропии. Было выявлено существенное влияние поля анизотропии и поля межслойного взаимодействия на динамику намагниченности пленки. При больших значениях константы межслойной связи влияние поля анизотропии на прецессионные портреты уменьшается вплоть до его полной компенсации. Обнаружен особый режим прецессии намагниченности для ориентации поля анизотропии [111], в котором существование прецессии положения равновесия зависит от направления поля межслойной связи.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-20048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Claas A. // Eur. Phys. J. B. 2019. V. 92. Art. No. 120.
2. Власов В.С., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Радиотехн. и электрон. 2014. Т. 59. № 5. С. 482; Vlasov V.S., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. // J. Commun. Technol. Electron. 2014. V. 59. No. 5. P. 441.
3. Плешев Д.А., Асадуллин Ф.Ф., Оганезова Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 987; Pleshchev D.A., Asadullin F.F., Oganeyzova N.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 901.
4. Власов В.С., Котов Л.Н., Шавров В.Г. и др. // Радиотехн. и электрон. 2012. Т. 57. № 5. С. 516; Vlasov V.S., Kotov L.N., Shavrov V.G. et al. // J. Commun. Technol. Electron. 2012. V. 57. No. 5. P. 453.
5. Власов В.С., Кирушев М.С., Котов Л.Н. и др. // Радиотехн. и электрон. 2013. Т. 58. № 9. С. 857; Vlasov V.S., Kirushev M.S., Kotov L.N. et al. // J. Commun. Technol. Electron. 2013. V. 58. P. 847.
6. Власов В.С., Котов Л.Н., Липина Е.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 10. С. 1459; Vlasov V.S., Kotov L.N., Lipina E.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 10. P. 1255.
7. Besse V., Golov A.V., Vlasov V.S. et al. // JMMM. 2020. V. 502. Art. No. 166320.
8. Семенов Д.И., Шутый А.М. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 5. С. 877; Sementsov D.I., Shutiy A.M. // Phys. Solid State. 2003. V. 45. No. 5. P. 922.
9. Zhou J., Saha S., Luo Z. et al. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. No. 21. Art. No. 214434.

Investigation of nonlinear modes of magnetization in a two-layer ferromagnetic structure

I. E. Abramovski^{a, *}, V. S. Vlasov^a, D. A. Pleshev^{a, b}, L. N. Kotov^a, V. I. Shcheglov^c

^a Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russia

^b Syktyvkar Forest Institute (branch) of the St. Petersburg State Forestry Engineering University, Syktyvkar, Russia

^c Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**e-mail: abramowsk-ivan@mail.ru*

The second order magnetization vector precession in a two-layer magneto-coupling structure is considered. The numerical solutions for magnetic subsystem dynamics of the two-layer film are obtained. Parametric portraits of the magnetization vectors motions are obtained in the case of the action of a combination of external asymmetric fields and internal anisotropy fields on the magnetization dynamics. The influence of the layer interaction constant to the character of parametric magnetization portraits is defined.

УДК 537.632

СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОДИСКОВ α -Fe₂O₃-rGO

© 2022 г. А. В. Курилова^{1,*}, А. Э. Соколов², А. Л. Сухачев², О. С. Иванова², К. В. Богданов¹, М. А. Баранов¹, А. Ю. Дубовик¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

²Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

*E-mail: list.ru-00@inbox.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Выполнено комплексное исследование свойств гибридных структур из оксида железа и восстановленного оксида графена α -Fe₂O₃/rGO, синтезированных методом “мокрого смешивания”. Показано, что наночастицы гематита с относительно однородным распределением по размерам могут быть инкапсулированы в слоях графена, а способ подготовки прекурсора играет ключевую роль в формировании магнитооптических свойств гибридных структур α -Fe₂O₃/rGO.

DOI: 10.31857/S0367676522050155

ВВЕДЕНИЕ

Графен – гексагональная двумерная кристаллическая решетка из монослоя атомов углерода с sp^2 -гибридными орбиталями, соединенными посредством σ - и π -связей, наряду с большой поверхностной площадью обладает исключительной электро- и теплопроводностью, пластичностью и химической стабильностью, что обеспечивает незатухающий научный интерес к нему и поиск различного рода приложений [1, 2]. В начале 2000-х гг. появились работы показывающие, что графен может обладать еще и магнитными свойствами [3–5]. Большинство исследователей склоняется к тому, что данный материал может обладать ферромагнитным упорядочением, возникающем из-за индуцированных дефектами магнитных моментов, связанных ферромагнитным взаимодействием [5], или из-за хемосорбции водорода и т.д. Стоит отметить, что порожденные дефектами процессы крайне слабы и непредсказуемы, и наряду с ферромагнетизмом графен может проявлять суперпарамагнетизм, парамагнетизм, и антиферромагнетизм. Так, в работе [6] наличие на поверхности гидроксильных функциональных групп способствовало парамагнитному состоянию оксида графена. Одним из вариантов усиления магнитных свойств является комбинирование графена/графеноподобных структур с други-

ми материалами [7], или использование его в качестве функциональной матрицы [8].

В свою очередь, широко известный магнитный полупроводник α -Fe₂O₃, являющийся конечным продуктом термического преобразования разнообразных Fe²⁺ и Fe³⁺ соединений, наиболее термически стабильный полиморф оксида железа имеет множество потенциальных применений в медицине [9], поглотителях электромагнитных волн [10], системах хранения информации, высокоэффективных фотокатализаторах и прочее [11, 12]. Объединение восстановленного оксида графена (rGO) с наночастицами оксида железа α -Fe₂O₃, приводит к изменениям магнитных, оптических и магнитооптических свойств системы. И, несмотря на то, что ниже температуры Морина (T_M для гематита 250–260 К) спины ионов Fe³⁺ переориентируются к тригональной оси [11] и кристалл становится чистым антиферромагнетиком, это не мешает в раскрытии потенциала уже имеющихся композиций α -Fe₂O₃/rGO в качестве газовых сенсоров [13] электрохимических сенсоров [14], фильтров для очистки воды, фотокатализаторов [15], катодного материала для литий-ионных батарей [4] или анодного материала для натрий-ионных батарей [16] и прочие [17].

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию оптических и магнитно-оптиче-

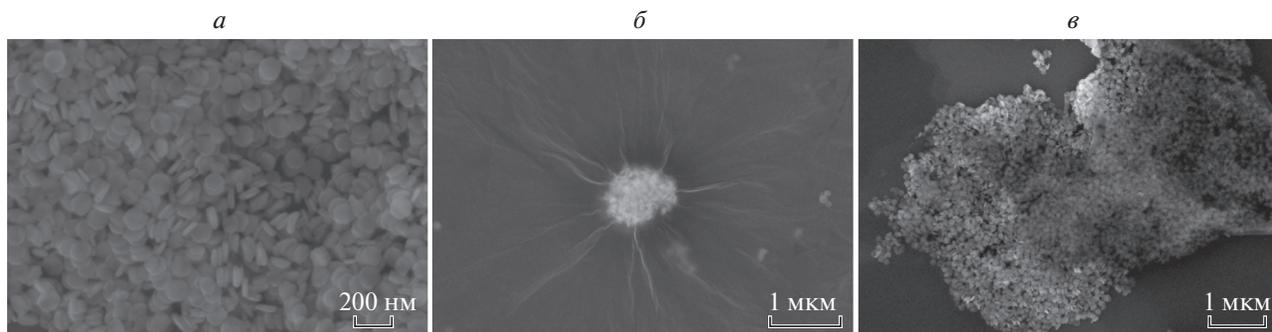


Рис. 1. СЭМ изображения нанодисков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а), композита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ (образец 1) (б), композита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ (образец 2) (в).

ских свойств наноструктур $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$, и получению информации о возможной природе магнитных свойств, как составных частей композита, так и системы в целом. Для анализа свойств использовались методы абсорбционной спектроскопии, рамановского комбинационного рассеяния, магнитного кругового дихроизма и сканирующей электронной микроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Получение гексагональных пластин $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Подробный синтез гексагональных пластин $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ описан в [18]. Порошок $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.28 г) и ацетата натрия (0.79 г) растворяли в этаноле (10.0 мл) и воде (0.7 мл) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После приобретения раствором красного цвета, смесь герметично закрыли в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при 180°C на 12 ч. После, охлажденный до комнатной температуры образец промывали дистиллированной водой и этанолом несколько раз.

Получение гибридной структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$

Синтез гибридной структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ проводили методом мокрого смешения, аналогично [19]. Для синтеза образца 1 использовали заранее растворенный в поли-натрий 4-стиролсульфонате порошок восстановленного оксида графена (Aldrich, Германия) с концентрацией 10 мг/мл, в массовом соотношении к нанопластинкам оксида железа 1 : 1. 40 мг нанопластин $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, растворенных в 10 мл этанола, интенсивно перемешивали с 4 мл rGO при 60°C в течение 3 ч.

При синтезе образца 2 был изменен объем растворителя и способ подготовки прекурсора. Смесь 20 мг нанопластин $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, растворенных в 1 мл этанола, и 20 мг порошка rGO (Aldrich, Германия) интенсивно перемешивали при 60°C в течение 3 ч.

Охлажденные до комнатной температуры и промытые несколько раз водой образцы хранили в этаноле при комнатной температуре.

Характеризация образцов

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Merlin (Zeiss, Oberkochen, Germany) был использован для визуализации размеров и формы образцов. Спектры оптического поглощения в спектральном диапазоне 300–800 нм измерены на спектрофотометре Shimadzu UV3600. Спектральные зависимости магнитного кругового дихроизма (МКД) измерялись с использованием модуляции поляризации светового луча в интервале 450–1000 нм, точность измерения угла поворота ± 0.2 мин, МКД $\pm 10^{-5}$. Внешнее магнитное поле было направлено вдоль светового луча, нормально поверхности образца. Точность измерения поля ± 20 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные гексагональные пластины $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляют собой наночастицы со средним диаметром 107 нм, толщиной ~ 26 нм с узким распределением по размерам (рис. 1а). Из рис. 1б, 1в видно, что при синтезе гибридных структур $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ покрытие графеном неоднородное (зонное), толщину которого трудно оценить данным методом, но в обоих случаях полупрозрачные листы графена хорошо различимы. При этом образец 1 образует полноценную структуру “ядро–оболочка”, где в качестве “ядра” участвует несколько сотен наночастиц гематита рис. 1б.

Наличие оксида графена в полученных образцах подтверждают пики D и G в спектрах рамановского/комбинационного рассеяния типичные для углеродных структур (рис. 2а). Сильный пик D около $1345\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ обусловлен шепчущей модой атомов углерода в дефектных кольцах C_6 , а G-пик около $1580\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ связан с растя-

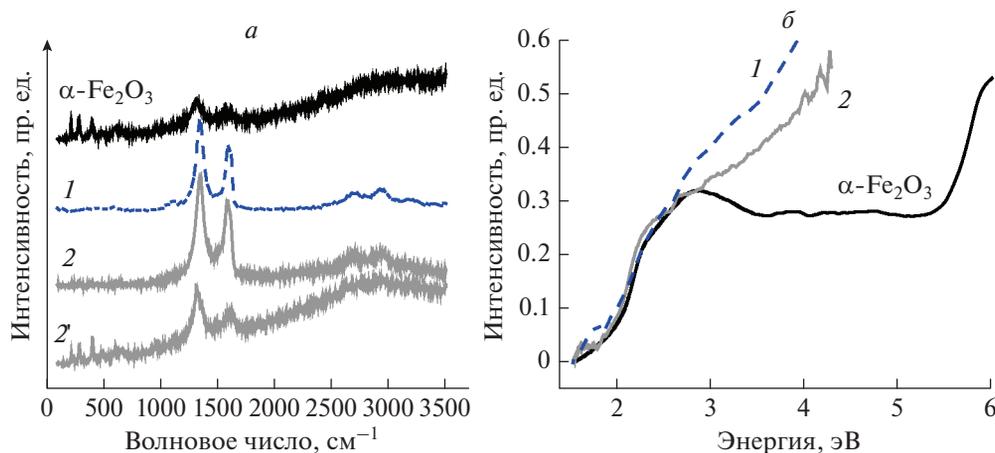


Рис. 2. Оптические спектры комбинационного рассеяния (а) и поглощения (б) нанодисков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образца 1 (кривые 1) и образца 2 (кривые 2 и 2').

жением связи sp^2 углеродных пар. Интенсивный 2D пик, возникший в образцах при $2665\text{--}2720\text{ см}^{-1}$, соответствует обертоны D пика [20, 21]. Также обнаружены переходы характерные для гематита: 223, 244, 293, 407, 612, 1324 см^{-1} . Сигнал при 656 см^{-1} свидетельствует о некотором наличии в образцах вюстита FeO. Яркие выраженные пики на 973 и 1628 см^{-1} относятся к растворителям. Наличие на рис. 2а двух спектров для образца 2 показывает неоднородность присутствия оксида графена на нанопластинках, то есть встречаются области с пренебрежимо малым сигналом от графена, и соответственно в одной точке графен лег, в другой его нет.

На рис. 2б приведены спектры оптического поглощения. Видно, что нанопластинки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладают характерными для этой фазы полосами

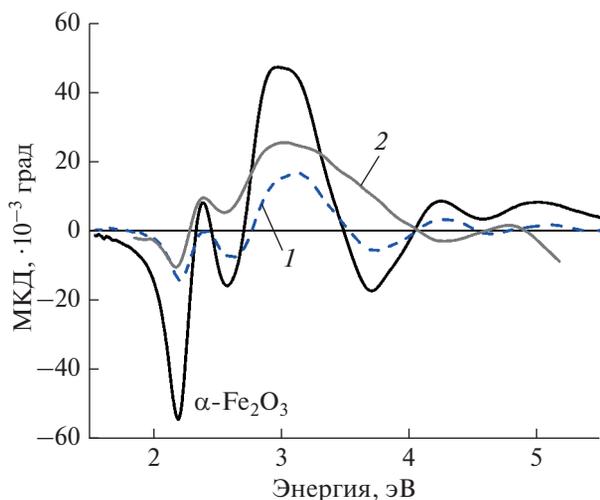


Рис. 3. Спектры МКД нанодисков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре, измеренные в поле 1.5 Тл.

поглощения, и по форме спектр совпадает со спектром коэффициента поглощения монокристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приведенного в [22]. Спектры поглощения образцов 1 и 2, в отличие от исходного “ядра”, продолжают демонстрировать рост величины поглощения в коротковолновой области спектра, скорее всего обусловленный потерей прозрачности от присутствия оксида графена. Вблизи 1.9 эВ (образец 1) и 1.6 эВ (образец 2) появляются дополнительные полосы, отсутствующие у исходных дисков, обусловленные наличием графена.

На рис. 3 приведен спектр МКД исходных пластинок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и образцов 1 и 2 при комнатной температуре. Спектр нанопластинок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подобен спектрам МКД, который наблюдался на наночастицах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [22], в экваториальном эффекте Керра массивного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при отражении от плоскости [111] в [23] и др. и является неоспоримым подтверждением состава нанопластинок – чистой фазы оксида железа – гематита. Характерной чертой гематита в спектрах МКД являются s-образный переход при 2.1–2.5 эВ. Стоит отметить, что хотя спектр МКД гематита и является узнаваемым, соотношение его особенностей с определенными электронными переходами до сих пор не однозначно и интерпретация спектров является не простой задачей, привлекающей внимание многих исследователей, использующих различные подходы для ее решения [22, 24–26]. Перекрывающиеся вклады многих переходов делают интерпретацию спектров оксидов железа неоднозначной.

Поскольку МКД наблюдается в области поглощения и, как правило, в нем отсутствует вклад немагнитной компоненты среды, то по изменению спектра МКД возможно проследить различные изменения в магнитном состоянии. Спектры МКД гематита и образца 1 (рис. 3) практически по-

вторяют друг друга по форме, значительно снижается величина сигнала и наблюдается незначительное относительное перераспределение интенсивности полос. Спектр же образца 2 отличается от первых двух случаев, показывая сильное влияние графена на магнитное состояние, а соответственно на электронные переходы. Традиционно определенные типы переходов соотносятся с определенными интервалами энергий и изменения в МКД спектре в случае образца 2 показывают сильное влияние оксида графена на переходы с переносом заряда (3.1–4.96 эВ) и не затрагивает парные возбуждения (2.07–3.1 эВ) и более слабые переходы, обусловленные расщеплением в кристаллическом поле (1.39–2.07 эВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены структурные, оптические и магнитооптические исследования свойств гибридных структур α -Fe₂O₃/rGO, синтезированных методом “мокрого смешивания”. Показано, что наночастицы гематита с относительно однородным распределением по размерам могут быть инкапсулированы в слоях графена. При этом способ подготовки прекурсора при синтезе играет ключевую роль как на формирование “среды обитания” нанодисков α -Fe₂O₃, так и на магнитооптические свойства гибридных структур α -Fe₂O₃/rGO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов С.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 1. С. 19; Glazov S.Y. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 1. P. 12.
2. Шестериков А.В., Прохоров А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 413; Shesterikov A.V., Prokhorov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 319.
3. Yazyev O.V. // Rep. Prog. Phys. 2010. V. 73. No. 5. Art. No. 056501.
4. Chen D., Quan H., Liang J. and Guo L. // Nanoscale. 2013. V. 5. No. 20. P. 9684.
5. Sarkar S.K., Raul K.K., Pradhan S.S. et al. // Physics E. Low-dimens. Syst. Nanostruct. 2014. V. 64. P. 78.
6. Kim S-W., Kim H-K., Lee K. et al. // Carbon. 2019. V.142. P. 373.
7. Кочервинский В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 2. С. 184; Kochervinskii V.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 2. P. 144.
8. Rajaura R.S., Sharma V., Ronin R.S. et al. // Mater. Res. Exp. 2017. V. 4. No. 2. Art. No. 025401.
9. Lunin A.V., Lizunova A.A., Mochalova E.N. et al. // Molecules. 2020. V. 25. No. 8. P. 1984.
10. Guo C.Y., Xia F.Y., Wang Z. et al. // J. Alloys Compounds. 2015. V. 631. P. 183.
11. Sharma P., Dhiman S., Kumari S. et al. // Mater. Res. Exp. 2019. V. 6. No. 9. Art. No. 095072.
12. Panikar A.S., Pan S.L., Gupta A // Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc. 2013. V. 245. Art. No. 438-COLL.
13. Guo L.L., Kou X.Y., Ding M.D. et al. // Sens. Actuators B. Chem. 2017. V. 244. P. 233.
14. Mathew G., Dey P., Das R. et al. // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 115. P. 53.
15. Satheesh M., Paloly A.R., Sagar C. K. et al. // Phys. Stat. Sol. A. 2018. V. 215. No. 2. Art. No. 1700705.
16. Modafferi V., Triolo C., Fiore M. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. No. 8. P. 1588.
17. Lawal A.T. // Biosens. Bioelectron. 2019. V. 141. Art. No. 111384.
18. Chen L., Yang X.F., Chen J.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. No. 18. P. 8411.
19. Mufida R.Y., Kusumawati D.H. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1491. Art. No. 012059.
20. Lyubutin I.S., Baskakov A.O., Starchikov S.S. et al. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 219. P. 411.
21. Клименко И.В., Лобанов А.В., Трусова Е.А., Щеголихин А.Н. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 74.
22. Ivantsov R., Ivanova O., Zharkov S. et al. // JMMM. 2020. V. 498. Art. No. 166208.
23. Krinchik G.S., Khrebtov A.P., Askochenskii A.A., Zubov V.E. // ZhETF. 1973. V. 17. No. 9. P. 466.
24. FontijnW.F.J., Zaag P.J., Feiner L.F. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 5100.
25. Piccinin S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 2957.
26. Pisarev R.V., Moskvina A.S., Kalashnikova A.M., Rasising Th. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. Art. No. 235128.

Synthesis, magnetic and magneto-optical properties antiferromagnetic α -Fe₂O₃-rGO nanodisks

A. V. Kurilova^{a,*}, A. E. Sokolov^b, A. L. Sukhachev^b, O. S. Ivanova^b, K. V. Bogdanov^a,
M. A. Baranov^a, A. Yu. Dubavik^a

^a National Research University ITMO, Saint-Petersburg, Russia

^b Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Krasnoyarsk, Russia

*e-mail: list.ru-00@inbox.ru

The creation and complex study of the properties of hybrid structures α -Fe₂O₃/rGO, synthesized by the method of “wet mixing” is described. It is shown that hematite nanoparticles with a relatively uniform size distribution can be encapsulated in graphene layers; the precursor preparation method plays a key role in the formation of the magneto-optical properties of α -Fe₂O₃/rGO hybrid structures.

УДК 537.622.4

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТОВЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2022 г. А. В. Чжан^{1, *}, С. А. Подорожняк², С. А. Громилов³, Г. С. Патрин^{2, 4}, Ж. М. Мороз⁵¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Красноярский государственный аграрный университет”, Красноярск, Россия²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия³Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия⁴Институт 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, Россия⁵Красноярский институт железнодорожного транспорта – филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Иркутский государственный университет путей сообщения”, Красноярск, Россия

*E-mail: avchz@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Установлена взаимосвязь между размерами кристаллитов Со и коэрцитивными и анизотропными свойствами пленок Со–Р, полученных методом химического осаждения. Показано, что возникновение наведенной анизотропии пленок полученных в области низких рН (от 7.2 до 8.7) связано с размерными эффектами, вследствие которых происходит модификация кристаллической решетки Со от гранецентрированной кубической в гексагональную плотноупакованную в процессе роста пленки в магнитном поле.

DOI: 10.31857/S0367676522050040

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес представляют технологии, которые позволяют обнаружить новые свойства различных материалов для практического применения за счет проявления размерных эффектов [1–3]. И в этом направлении несомненный интерес представляет химическая технология получения магнитных пленок, основанная на реакциях восстановления металлов из водных растворов без использования внешнего источника электрического тока [4]. Химическое осаждение может применяться для выращивания наноструктур или наноразмерных пленок (в т.ч. многослойных) на поверхностях сложных форм [5] и порошках. Данная технология позволяет относительно просто изменять кристаллическую структуру пленок путем изменения состава растворов, из которых происходит восстановление ионов металла. Это особым образом проявляется в пленках Со–Р, полученных химическим осаждением, в которых

изменение рН растворов приводит к качественному изменению магнитных характеристик образцов [6].

Помимо интересных магнитных свойств, кобальт-фосфорные пленки также обладают обещающими свойствами в качестве перспективного электрокаталитического покрытия электродов при синтезе водорода электролизом [7–9], что становится особенно актуальным для развития зеленой энергетики. Кобальтовые пленки также рассматриваются в качестве эффективной замены хромовым покрытиям в силу более простой организации технологического процесса [10].

Целью настоящей работы является определение взаимосвязи между размерами кристаллитов Со и анизотропными свойствами пленок Со–Р в области рН от 7.2 до 8.7, где наблюдается возникновение гранецентрированной плотноупакованной (ГПУ) фазы Со.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые образцы в виде тонких пленок толщиной ~ 300 нм получены химическим восстановлением Со из водных растворов на основе сульфата кобальта, содержащих цитрат натрия в качестве комплексообразователя, гипофосфит натрия в качестве восстановителя и карбонат натрия в качестве щелочного реагента [11]. Величина рН рабочего раствора определялась при комнатной температуре с помощью измерителя кислотности рН-150МИ. Осаждение пленок состава Со–Р производилось на подложки из покровного стекла, подвергнутые процедурам сенсибилизации и активации в водных растворах хлорида олова и хлорида палладия соответственно. Рабочий раствор разогревался на водяной бане до температуры $\sim 100^\circ\text{C}$. Осаждение производилось в постоянном магнитном поле, приложенном в плоскости пленки, располагавшейся вертикально. Магнитное поле с напряженностью $H \sim 2.5$ кЭ в области расположения подложки создавалось парой постоянных магнитов, объединенных магнитопроводом из трансформаторного железа. Состав и толщина пленок определялись при помощи мощью рентгено-флуоресцентного спектрометра S4 Pioneer.

Съемка дифрактограмм проведена на дифрактометре BrukerDUO по методике, описанной в работе [12]. Константа наведенной магнитной анизотропии K_U определялась посредством анализа кривых вращательного момента, полученных при комнатной температуре на вращательном анизометре в магнитном поле $H \sim 10$ кЭ приложенном в плоскости пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки Со–Р, полученные при разной кислотности рабочих растворов, могут существенно отличаться размерами кристаллитов кобальта, что отражается на морфологии поверхности. При этом средний размер зерна монотонным образом уменьшается с ростом величины рН раствора [13].

Типичный вид поверхности и электронно-микроскопические снимки структуры пленок Со–Р, полученных при низких рН < 8.5 представлен на рис. 1а; их электронограмма, показанная на вставке, указывает на ГПУ структуру таких образцов.

На рис. 1в показан типичный вид поверхности пленок, полученных при высоких рН ≥ 9 , электронограмма таких образцов отражает аморфную структуру.

Более подробную информацию о структуре исследуемых образцов можно получить из анализа дифрактограмм. Расшифровка дифрактограмм высококоэрцитивных образцов, полученных при

низких рН, также указывает на присутствие ГПУ Со (рис. 1б), в то время как дифрактограммы образцов, полученных при высоких рН, (рис. 1г), отражают наличие гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решетки Со.

Как известно, образование той или иной фазовой модификации в частицах Со может обуславливаться размерными эффектами, а именно различием свободной энергии частицы в ГЦК или ГПУ в зависимости от размера частицы. Свободную энергию частицы можно представить в виде суммы объемной и поверхностной составляющих:

$$W = W_V + W_S. \quad (1)$$

Экспериментальные данные, а также теоретические оценки свободной энергии для частиц Со разных фаз [14, 15] позволяют установить, что в мелких частицах Со с линейными размерами меньшими 20 нм значение свободной энергии в ГЦК фазе меньше, чем в ГПУ, что вызывает преобладание кубической фазы. Напротив, в крупных частицах (свыше 40 нм) относительный вклад поверхностной энергии становится меньше в ГПУ фазе, что приводит к преобладанию этой фазы. В промежуточной области (от 20 до 40 нм) наблюдается смесь этих фаз.

Такие особенности частиц Со хорошо объясняют трансформацию кристаллической структуры пленок Со–Р при изменении рН растворов. Типичные размеры кристаллитов в исследуемых пленках, полученных при низких рН, составляют ~ 70 нм и выше. Для таких частиц Со стабильной является гексагональная фаза, что наблюдается экспериментально по высоким значениям коэрцитивной силы [11]. Рост рН приводит к уменьшению размеров частиц Со, вследствие чего гексагональная фаза становится неустойчивой, и атомы Со укладываются в структуры по типу ГЦК в ближайшем окружении.

Помимо этого, конкурирующие факторы в образовании различных модификаций фаз Со, по всей видимости, проявляются и в процессе роста пленок при низких показателях кислотности растворов. Как показано ранее [16], формирование пленки Со–Р при химическом осаждении осуществляется по островковому типу, а вследствие малых размеров отдельных кристаллитов на начальном этапе осаждения преобладающей является ГЦК фаза. Но с ростом толщины пленки, что сопровождается увеличением сплошности за счет роста и слияния кристаллитов Со, создаются условия для появления ГПУ фазы.

Как известно, укладка атомов в базовой плоскости ГПУ, определяемой осью c , соответствует укладке атомов ГЦК с кристаллографическим направлением типа [111] [17]. В отсутствие внешнего магнитного поля из-за влияния размагничиваю-

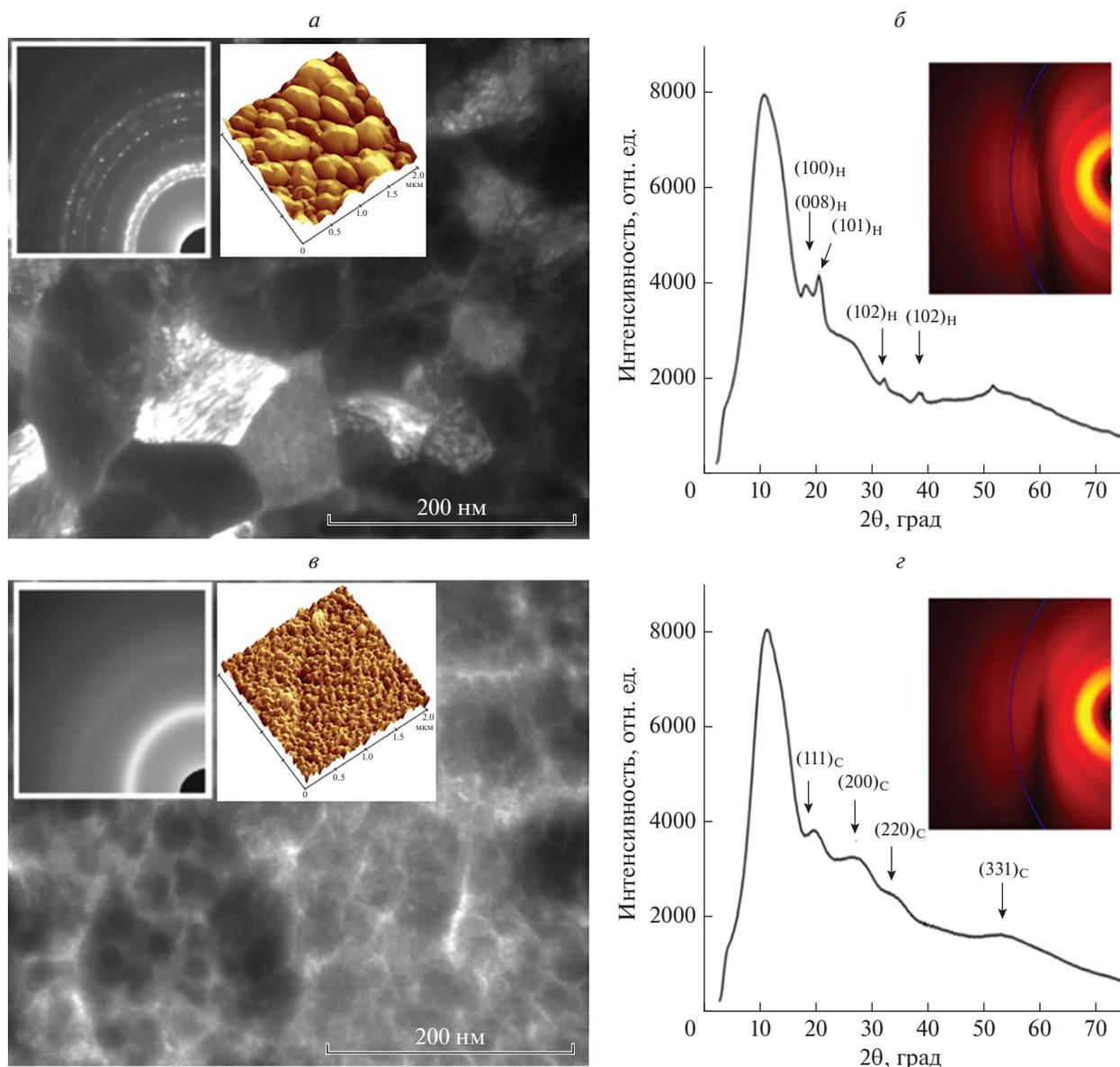


Рис. 1. Изображения электронной дифракции, а также атомно-силовой и электронной микроскопии (*а, в*) и дифрактограммы высокоанизотропной (*б*) и низкоанизотропной (*з*) пленок Co–P, полученных при pH < 8.5 (*а, б*) и при pH ≥ 9 (*в, з*).

шего фактора легкие оси отдельных кристаллитов ГПУ Co укладываются в плоскость пленки. Вследствие случайности ориентаций ГЦК плоскостей, в плоскости пленки ориентация оси *c* ГПУ Co будет равновероятна по всем направлениям, что приводит к магнитной изотропности пленок. Однако, наложение магнитного поля в плоскости пленки создает преимущественное условие роста тех кристаллитов, легкая ось которых направлена близко к направлению приложенного поля, что приводит к образованию наведенной магнитной анизотропии. Схема такой перестройки структуры Co

из ГЦК в ГПУ при росте пленки в магнитном поле показана на рис. 2.

Используя расчет, приведенный в [18] для поликристаллического Co, энергия наведенной магнитной анизотропии в случае тонкой пленки при наложении внешнего магнитного поля в ее плоскости будет определяться выражением:

$$W_{in} = (0.434K_1 + 0.299K_2) \cos^2 \theta + 0.293 \cos^4 \theta, \quad (2)$$

где θ – угол между легкой осью и направлением магнитного поля, K_1 и K_2 – первая и вторая константы анизотропии ГПУ Co.

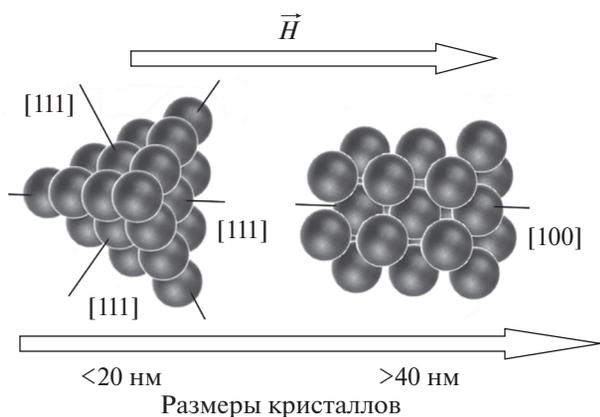


Рис. 2. Ориентация базовой плоскости ГПУ Со при росте пленки в магнитном поле.

Механический момент $L(\theta)$, действующий на пленку со стороны магнитного поля, определяемый как:

$$L(\theta) = -\frac{dW_{in}}{d\theta} \quad (3)$$

будет равен:

$$L(\theta) = (0.434K_1 + 0.592K_2) \sin 2\theta + 0.147 \sin 4\theta. \quad (4)$$

На рис. 3 показана теоретическая кривая $L(\theta)$ (штриховая линия), полученная при известных значениях K_1 и K_2 ГПУ кобальта, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными (указаны точками). Это подтверждает описанный выше механизм формирования наведенной анизотропии в исследуемых пленках, связанный с возникновением ГПУ фазы кобальта из ГЦК фазы в процессе роста пленки в магнитном поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты показывают, что образование пленок Со–Р с различной кристаллической структурой при химическом осаждении обуславливается размерными эффектами, а именно различием в свободной энергии частиц Со ГПУ и ГЦК фаз. Показано также, что размерные эффекты в исследованных пленках проявляются в процессе роста при низких показателях кислотности растворов. На начальном этапе осаждения пленки, которое осуществляется по островковому типу, вследствие малых размеров кристаллитов Со, преобладающей является ГЦК фаза. Но с ростом толщины пленки, что сопровождается увеличением сплошности пленки за счет роста и слияния кристаллитов Со, создаются условия для появления ГПУ фазы.

Данное заключение подтверждается угловой зависимостью вращательного момента и наведенной

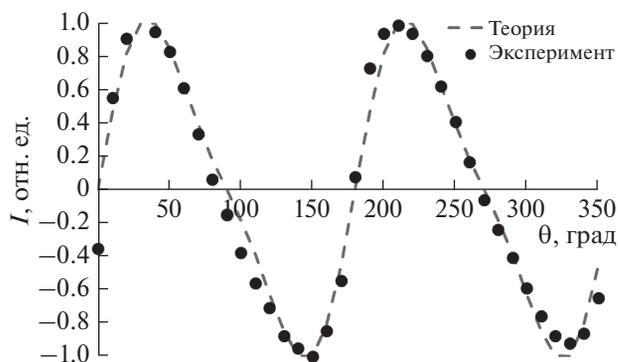


Рис. 3. Угловая зависимость вращательного момента высокоанизотропной пленки Со–Р.

анизотропии пленок Со–Р, полученных в магнитном поле при низких кислотностях растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 1222.
2. Гусев А.И. // *УФН.* Т. 168. С. 53.
3. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. // *Неорг. матер.* 2002. Т. 38. С. 1287.
4. Glenn O.M., Juan B.H. *Electroless plating: fundamentals and applications.* Orlando: Elsevier, 1990. 401 p.
5. Muench F. // *ChemElectroChem.* 2021. V. 8. P. 2993.
6. Чжан А.В., Патрушева Т.Н., Подорожняк С.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 6. С. 762; *Chzhan A.V., Patrusheva T.N., Podorozhnyak S.A. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2016. V. 80. No. 6. P. 692.
7. Sumboja A., An T., Goh H.Y. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. No. 18. Art. No. 15673.
8. Scaranto J., Idriss H. // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 737. Art. No. 100008.
9. Zunhang Lv, Kaihang Wang, Yingying Si et al. // *Green Energy Environ.* 2022. V. 7. No. 1. P. 75.
10. Safavi M.S., Walsh F.C. // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 422. Art. No. 127564.
11. Чжан А.В., Подорожняк С.А., Мальцев В.К. и др. // *ФТТ.* 2021. № 1. С. 43; *Chzhan A.V., Podorozhnyak S.A., Mal'tsev V.K. et al.* // *Phys. Sol. State.* 2021. V. 63. No. 1. P. 42.
12. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 372. P. 79.
13. Chzhan A.V., Podorozhnyak S.A., Zharkov S.M. et al. // *JMMM.* 2021. V. 537. Art. No. 168129.
14. Kitakami O., Sato H., Shimada Y. et al. // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. No. 21. Art. No. 13849.
15. Sato H., Kitakami O., Sakurai T. et al. // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. P. 1858.
16. Чжан А.В., Патрин Г.С., Купарисов С.Я. и др. // *ФММ.* 2010. Т. 109. № 6. С. 1.
17. Васильев Д.М. *Физическая кристаллография.* М.: Металлургия, 1972. 280 с.
18. Sambongi T., Mitui T. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1963. V. 18. No. 9. P. 1253.

Influence of size effects on the crystalline structure and magnetic properties of cobalt films obtained by chemical deposition

A. V. Chzhan^{a, *}, S. A. Podorozhnyak^b, S. A. Gromilov^c, G. S. Patrin^{b, d}, J. M. Moroz^e

^a *Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^b *Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

^c *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

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

^e *Irkutsk State Transport University, Krasnoyarsk, 660028 Russia*

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

The relationship between the sizes of Co crystallites and the coercivity and anisotropic properties of Co–P films obtained by electroless plating has been established. It is shown that the appearance of induced anisotropy of films obtained in the low pH range (from 7.2 to 8.7) is associated with size effects, due to which the crystallographic phases of Co are modified from fcc to hcp during film growth in a magnetic field.

УДК 537.874.76:678.073

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/Mn–Zn ФЕРРИТ–ШПИНЕЛЬ

© 2022 г. В. Г. Костишин¹, Р. И. Шакирзянов¹ *, И. М. Исаев¹,
В. К. Олицкий¹, А. Р. Каюмова¹, Д. В. Салогуб¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*E-mail: shakirzyanoff.rafael@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Исследованы электрофизические свойства композитов состава поливиниловый спирт/Mn–Zn феррит в области частот 0.05–7 ГГц. Установлено, что значения комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей определяются концентрацией феррита. Показано, что композиты с массовой долей феррита 0.2, 0.4 могут использоваться в качестве радиопоглощающих материалов; с массовой долей 0.6, 0.8 – качестве радиоэкранирующих материалов.

DOI: 10.31857/S036767652205012X

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в области беспроводной передачи информации (спутниковая и сотовая связь) приводит к увеличению количества источников электромагнитного излучения (ЭМИ) и плотности потока излучения. Повсеместное использование ЭМИ также обуславливает рост уровня электромагнитного фона. Данный антропогенный фактор классифицируют как один из видов загрязнения окружающей среды (электромагнитное загрязнение) [1] и в мировом научном сообществе обсуждается вопрос о решении проблем электромагнитной экологии. В частности, изучается потенциальный вред не термального воздействия постоянного облучения ЭМИ на улицах городов, жилых помещениях, промышленных зонах на здоровье людей [2, 3]. В качестве решения проблем электромагнитной совместимости и безопасности могут активно применяться радиопоглощающие материалы (РПМ) и радиоэкранирующие материалы (РЭМ) на основе полимеров [4–9]. РПМ могут уменьшать амплитуду отраженных от поверхностей электромагнитных волн, в то время как РЭМ полностью изолируют от ЭМИ ограниченное пространство. При создании РПМ и РЭМ большое внимание уделяется изучению спектров электрофизических характеристик материалов: комплексной диэлектрической проницаемости, комплексной магнитной проницаемости, электрической проводимости. Знание особенностей спектров электрофизических характеристик дает представление о процессах по-

ляризации и перемагничивания, диэлектрических и магнитных резонансов в материале, от которых зависит поглощение ЭМИ.

В качестве матрицы и связующего в данном исследовании был выбран поливиниловый спирт (ПВС), который является полукристаллическим полимером с высоким значением диэлектрической проницаемости [10]. ПВС также является биосовместимым материалом, что важно для разработки гражданских РПМ и РЭМ. Проведенные ранее исследования радиопоглощающих свойств композитов на основе ПВС показали, что композиты ПВС/восстановленный оксид графена/карбонильное железо имеют отличные радиопоглощающие характеристики в микроволновом диапазоне (коэффициент отражения на металлической пластине $R_f = -35$ дБ на частоте 12 ГГц и полоса поглощения Δf (ниже -10 дБ) ~ 8 ГГц), которые обусловлены магнитными потерями и диэлектрическими потерями в оксиде графена [11]. Композиты ПВС/углерод/Fe [12, 13], также имеют высокие потери в диапазоне частот 4–8 ГГц с коэффициентом $R_f \sim -(20-30)$ дБ. Радиоэкранирующим материалом является полимерный композит с нанодисками гексаферрита бария и сажей, внедренными в матрицу ПВС [14]. Полученные материалы демонстрируют ослабление электромагнитных волн на 99.5% на всех частотах 8–18 ГГц с преобладающими диэлектрическими и магнитными потерями. В качестве магнитных наполнителей в полимерных РПМ часто используются Mn–

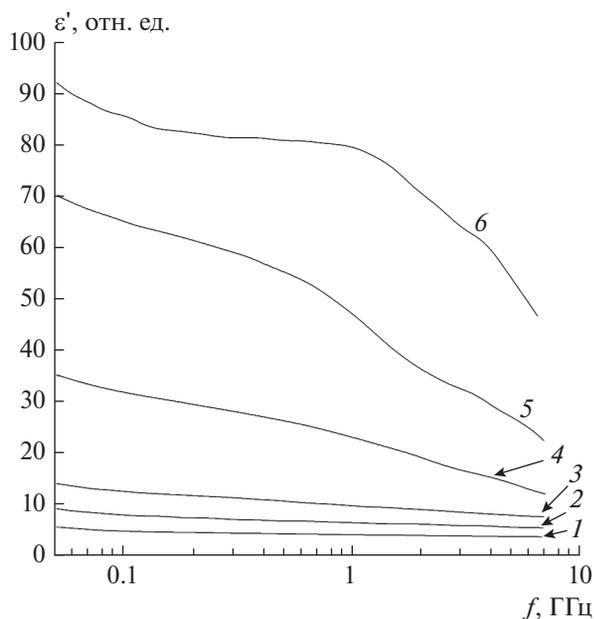


Рис. 1. Спектры действительной части диэлектрической проницаемости полученных композитов: 1 – ПВХ; 2 – композит с $C_m = 0.2$; 3 – композит с $C_m = 0.4$; 4 – композит с $C_m = 0.6$; 5 – композит с $C_m = 0.8$; 6 – керамическое кольцо феррита 2000НМ.

Zn, Li–Mn–Zn и Ni–Zn ферриты со структурой шпинели. Такие композиты имеют выраженные радиопоглощающие свойства в радиочастотном и микроволновом диапазонах из-за наличия резонансов доменных границ (РДГ) и естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) [15–19].

Таким образом, работа посвящена изучению спектров электрофизических характеристик композитов состава ПВХ/Мn–Zn феррит–шпинель с разной концентрацией магнитной фазы и радиопоглощающих свойств полученных композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы получали прессованием с нагревом смесей порошков полимера и феррита. Порошок ПВХ марки 16/1 (размер частиц < 100 мкм) смешивался в фарфоровой ступке с гранулированным порошком феррита марки 2000НМ (химическая формула $Mn_{0.58}Zn_{0.26}Fe_{0.16}Fe_2O_4$, размер гранул 100–200 мкм). Далее, полученная смесь загружалась в прессформу с резистивным нагревателем и нагревалась до температуры 190°C при давлении 100 МПа. После выдержки при вышеуказанных температуре и давлении в течение 5 мин прессформа охлаждалась до комнатной температуры. Образец получался в виде кольца с внешним диаметром 16 мм, внутренним диаметром 7 мм и высотой 6 мм для измерения в коаксиальном волноводе, который был соединен с векторным

анализатором цепей Rohde & Schwartz ZVL-13. По вышеописанной методике были получены композиты с массовой долей феррита $C_m = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* , комплексной магнитной проницаемости μ^* измерялись по методике Никельсона–Росса–Вира [20]. Для сравнения электрофизических свойств композитов с исходными компонентами также были использованы кольцевой образец ПВХ, полученный термопрессованием, и ферритовое керамическое кольцо 2000НМ с аналогичным химическим составом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

До описания особенностей полученных спектров электрофизических параметров и радиопоглощающих свойств стоит отметить, что Мn–Zn феррит марки 2000НМ – это магнитомягкий материал с электрическими свойствами близкими к полупроводниковым [21, 22]. При приложении переменного напряжения протекание тока в ферритовой керамике возможно из-за процессов поляризации на границе раздела проводящее зерна/межзеренная граница. Высокая проводимость кристаллических зерен обусловлена наличием ионов $[Fe^{2+}]$ или комплексов $[Me^{2+}Fe^{3+}]$ в октаэдрических позициях [23]. Между ионами и комплексами ионов электропроводность осуществляется по прыжковому механизму. В Мn–Zn ферритах возможно наличие ионов Мn, Fe разной валентности, причем в случае Мn степени окисления могут быть от 2+ до 4+. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости композитов в частотах 0.1–7 ГГц показывают (рис. 1а), что с увеличением концентрации включений в композите значения ϵ' значительно изменяются. Помимо этого, для массовых долей 0.6, 0.8 и спеченного кольца феррита наблюдается выраженная дисперсия диэлектрической проницаемости. Высокочастотная дисперсия не совсем типична для спектров диэлектрической проницаемости феррошпинелей. Можно предположить, что дисперсия связана с вышеописанным механизмом электропроводности ферритов: если частота перескоков совпадает с частотой внешней электромагнитной волны, то диэлектрические потери возрастают и вид спектра становится релаксационным. При массовых долях 0.2, 0.4 дисперсия не обнаружена. Вид кривых может определяться основным вкладом в диэлектрическую проницаемость от Мn–Zn феррита, т.к. при $C_m = 0.6$ превышен порог электрической перколяции, при котором появляется канал для протекания тока. С другой стороны, подобный вид спектра может определяться также влиянием скин-эффекта, при котором тол-

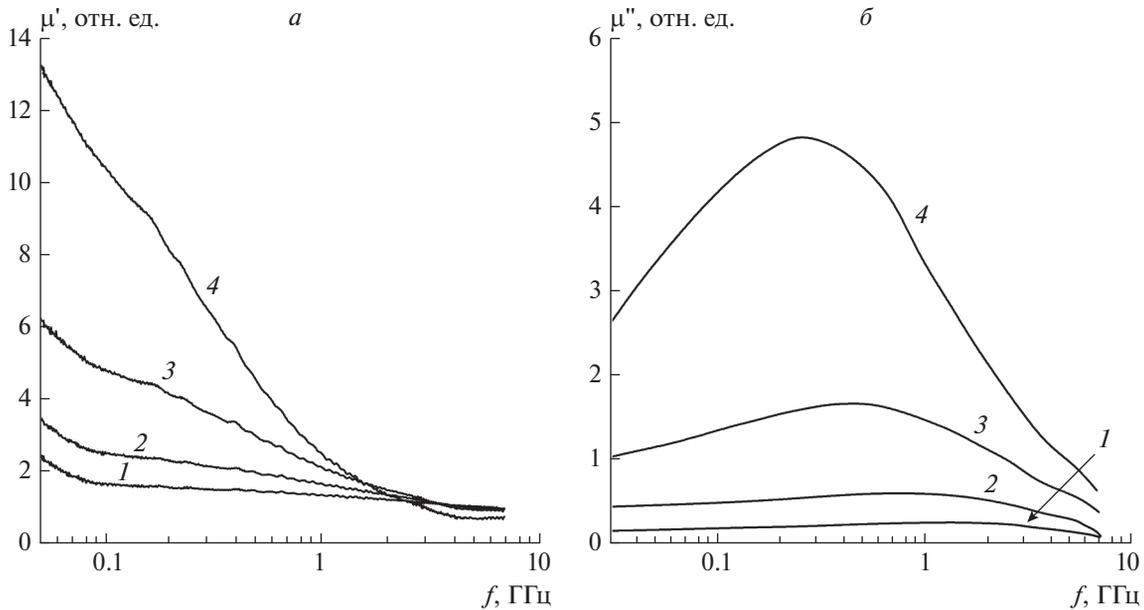


Рис. 2. Спектры комплексной магнитной проницаемости полученных композитов: действительная часть (а), мнимая часть (б); 1 – композит с $C_m = 0.2$; 2 – композит с $C_m = 0.4$; 3 – композит с $C_m = 0.6$; 4 – композит с $C_m = 0.8$.

щина образца превосходит толщину скин-слоя в композите [24].

Спектры магнитной проницаемости также показывают, что с увеличением концентрации феррита магнитная проницаемость возрастает. Можно видеть, что в области частот 0.1–1 ГГц спектры магнитной проницаемости характеризуются выраженной дисперсией, связанной с РДГ и ЕФМР. Особенностью полученных спектров является смещение частотной области дисперсии для концентрированных композитов в область низких частот. Смещение частоты дисперсии можно объяснить, если учесть, что частота ЕФМР прямо пропорциональна эффективному полю внутри композита и описывается формулой $f_r = H_{eff} / 4\pi M_s$ [25]. Эффективное поле H_{eff} в композитах изменяется из-за увеличения поля размагничивающих факторов [26]. При наличии внутреннего размагничивающего фактора (магнитной поляризации диполей из-за наличия полимерных прослоек между частицами) процесс вращения вектора намагниченности затрудняется, что вызывает снижение значения комплексной магнитной проницаемости и смещение частотной области дисперсии. Как и в случае диэлектрической проницаемости, вид спектра магнитной проницаемости может изменяться под действием скин-эффекта. Как сообщается в статье [27], скин-эффект и вихревые токи могут уширять пик $\mu''(f)$ и смещать его положение в более низкочастотную область.

Для подтверждения гипотезы о ключевом вкладе процесса ЕФМР в сдвиг дисперсной области

была произведена подгонка экспериментальных спектров уравнением (1) [28]:

$$\mu^* = 1 + \frac{\omega_d^2 \chi_d}{\omega_d^2 + \omega^2 + i\omega\beta} + \frac{\chi_s}{1 + i\frac{\omega}{\omega_r}}, \quad (1)$$

где ω_d – круговая частота, $\omega_d = 2\pi f_d$, РДГ, χ_d – магнитная восприимчивость для движения доменных границ, ω_r – круговая частота, $\omega_r = 2\pi f_r$, ЕФМР (релаксационный механизм), χ_s – магнитная восприимчивость для гиромангнитного вращения спина, β – коэффициент затухания движения доменных границ, f – частота ЭМИ.

Результаты подгонки представлены в табл. 1. Видно, что частота ЕФМР сдвигается в области низких частот с уменьшением массовой доли феррита в композите. Сдвиг частоты дисперсии в высокие частоты с изменением массовой доли феррита можно качественно объяснить законом Сноэка [29]:

$$(\mu_s - 1)f_r^2 = (\gamma 4\pi M_s)^2, \quad (2)$$

Таблица 1. Значения параметров подгонки спектров $\mu''(f)$ по формуле (1)

C_m	χ_s	f_r , ГГц	χ_d	f_d , ГГц	$\beta \cdot 10^{-8}, c^{-1}$
0.2	0.52	1.39	0.38	0.34	13.1
0.4	1.23	1.09	0.99	0.27	10.3
0.6	3.02	0.88	2.66	0.29	7.76
0.8	8.10	0.54	7.20	0.22	4.50

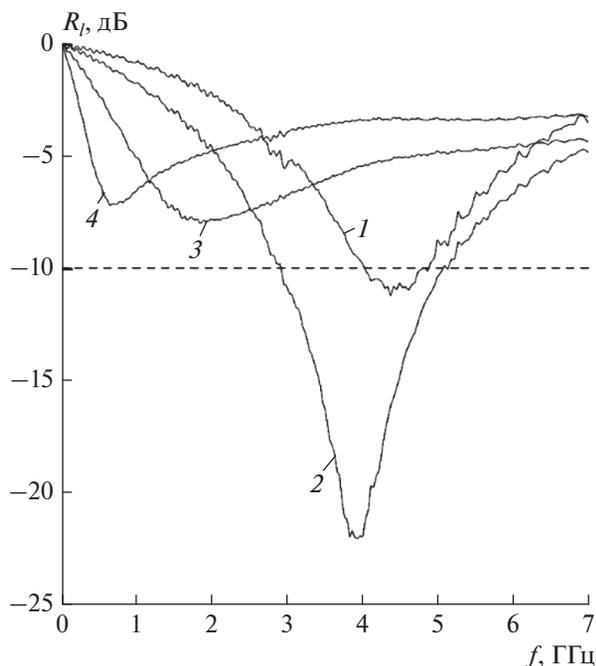


Рис. 3. Спектры коэффициента отражения от металлической пластины для полученных композитов при толщине 6 мм: 1 – композит с $C_m = 0.2$; 2 – композит с $C_m = 0.4$; 3 – композит с $C_m = 0.6$; 4 – композит с $C_m = 0.8$.

где μ_s – статическая магнитная проницаемость композита, M_s – намагниченность насыщения включений из ферромагнетика, γ – гиромагнитное соотношение.

При выполнении этого закона с уменьшением статической магнитной проницаемости в композите квадрат резонансной частоты (частоты отсечки) в магнетике должен возрастать, чтобы равенство выполнялось.

Для характеристики радиопоглощающих свойств композитов измерялся коэффициент отражения на металлической пластине R_l (рис. 3). Анализ радиопоглощающих свойств также про-

водился с учетом расчетных значений импеданса образца Z_{in} (3) и интерференционной толщины t_m (5), которые рассчитывались по формулам:

$$Z_{in} = Z_0 \left(\frac{\mu^*}{\epsilon^*} \right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{th} \left[i \left(\frac{2\pi f h}{c} \right) (\mu^* \epsilon^*)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3)$$

$$R_l = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|, \quad (4)$$

$$t_m = c / 4 f_m \sqrt{|\mu^* \epsilon^*|}, \quad (5)$$

где Z_{in} – волновой импеданс на образце, Z_0 – характеристический импеданс свободного пространства, h – толщина поглотителя, f_m – частотное положение пика коэффициента отражения, c – скорость света.

Из рис. 3 видно, что наименьшим значением коэффициента отражения характеризуется образец с $C_m = 0.4$. Также можно видеть, что с увеличением концентрации минимум коэффициента отражения смещается в сторону низких частот, что коррелирует со сдвигом частоты ЕФМР. Через рассмотрение расчетных значений импеданса образца Z_{in} и интерференционной толщины можно сказать t_m , что высокое поглощение обусловлено выполнением условия согласования импедансов или равенству единице нормализованного импеданса. Также было обнаружено, что высокое поглощение наблюдается в случае, когда помимо согласования импедансов, расчетное значение интерференционной толщины совпадает с реальной толщиной образца.

У образцов с массовыми долями 0.6 и 0.8 значение коэффициента отражения при толщине 6 мм значительно выше, чем у образцов с 0.2 и 0.4. Как видно из табл. 2 для этих образцов не выполняется условие согласования импедансов. Однако, в этих композитах обнаружены выраженные радиоэкранирующие свойства. Радиоэкранирующие материалы характеризуются эффективностью экранирования SE_T . При $SE_T > 10$ дБ эффективность экранирования состоит из двух слагаемых – экра-

Таблица 2. Сравнение положение пика поглощения f_m , минимального значения коэффициента отражения $R_l(\min)$, отношения импедансов Z_{in}/Z_0 , интерференционной толщины t_m , ширины поглощения на уровне -10 дБ Δf для композитов с различной массовой долей феррита

C_m	h , мм	f_m , ГГц	$R_l(\min)$, дБ	Z_{in}/Z_0	t_m , мм	Δf , ГГц
0.2	6.00	5.66	-11.50	1.90	6.50	–
0.4	6.00	4.42	-22.26	0.87	6.10	2.30
0.6	6.00	1.68	-7.89	0.56	6.40	–
0.8	6.00	0.63	-8.07	0.54	7.20	–

Таблица 3. Сравнение значений эффективности отражения SE_T , SE_R , SE_A при частотах 2, 5, 7 ГГц с тангенсами потерь $\text{tg} \delta_\mu$, $\text{tg} \delta_\epsilon$ и проводимостью σ

C_m	f , ГГц	SE_T , дБ	SE_R , дБ	SE_A , дБ	$\text{tg} \delta_\mu$	$\text{tg} \delta_\epsilon$	σ , См/м
0.6	2	-10.26	-2.11	-8.15	0.76	0.48	0.92
	5	-14.67	-1.76	-12.91	0.69	0.4	1.06
	7	-15.87	-1.34	-14.53	0.41	0.38	1.1
0.8	2	-16.66	-2.39	-14.27	1.58	0.50	1.1
	5	-23.77	-2.74	-21.03	1.41	0.45	3.0
	7	-25.86	-2.46	-23.42	0.91	0.41	4.5

нирования за счет отражения SE_R и экранирования за счет поглощения SE_A [30]:

$$SE_T = SE_R + SE_A, \tag{6}$$

которые записываются как

$$SE_R = 10 \lg(1 - R), \tag{7}$$

$$SE_A = 10 \lg(T/(1 - R)), \tag{8}$$

где R – коэффициент отражения в отн. ед., T – коэффициент прохождения в отн. ед.

Эффективность экранирования SE_T для композитов с массовой долей 0.6 и 0.8, в дБ в диапазоне частот 1–7 ГГц составляет менее – 10 дБ. Стоит отметить, что эффективность экранирования за счет отражения $|SE_R|$ меньше, чем эффективность экранирования $|SE_A|$. Это говорит о высоком поглощении ЭМИ в композите. Значения SE_T , SE_R , SE_A для композитов с массовой долей феррита 0.6 и 0.8 при частотах 2, 5, 7 ГГц представлены в табл. 3. Можно заключить, что экранирование в полученных образцах обусловлено высоким поглощением, связанным с высокими магнитными и диэлектрическими потерями, а также потерями на вихревые токи. Из таблицы 3 видно, что тангенс диэлектрических потерь $\text{tg} \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ и тангенс магнитных потерь $\text{tg} \delta_\mu = \mu''/\mu'$ возрастают с увеличением доли феррита и имеют относительно высокое значение, что обуславливает высокие потери электромагнитного излучения при прохождении через материал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термопрессования смеси порошков получены композиты состава полимер ПВС/феррит 2000 НМ. С помощью измеренных спектров диэлектрической и магнитной проницаемостей, а также коэффициента прохождения и коэффициента отражения на металлической пластине установлено, что в рассматриваемом диапазоне частот изменение концентрации феррита приводит к увеличению диэлектрической и магнитной проницаемостей. Измеренные спектры $\mu'(f)$, $\mu''(f)$ имеют дис-

персию, обусловленную процессами естественного ферромагнитного резонанса и резонанса доменных границ. Также не исключается влияние на вид спектров вихревых токов и скин-эффекта. Вышеперечисленные процессы вносят основной вклад в поглощение в полученных композитах. Наибольшими потерями, измеренными с помощью коэффициента отражения на металлической пластине, характеризуются композиты с массовой долей феррита 0.4, а радиоэкранирующими свойствами характеризуются композиты с массовой долей 0.6, 0.8. Таким образом, полученные композиты могут использоваться как радиопоглощающие, так и как радиоэкранирующие материалы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00694).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сподобаев Ю.М., Кубанов В.П.* Основы электромагнитной экологии. М.: Радио и связь, 2000.
2. *Hamzany Y., Feinmesser R., Shpitzer T. et al.* // ARS. 2013. V. 18. P. 622.
3. *Naо Y.H., Zhao L., Peng R.Y.* // Biomed. Environ. Sci. 2018. V. 31. No. 1. P. 57.
4. *Kumar D., Moharana A., Kumar A.* // Mater. Today Chem. 2020. V. 17. Art. No. 100346.
5. *Михайлин Ю.А.* Специальные полимерные композиционные материалы. СПб: Изд-во “Научные основы технологии”, 2009.
6. *Yakushko E.V., Kozhitov L.V., Muratov D.G. et al.* // Russ. Phys. J. 2021. V. 63. No. 12. P. 2226.
7. *Шакирзянов Р.И., Костишин В.Г., Морченко А.Т. и др.* // Журн. неорг. хим. 2020. Т. 65. № 6. С. 758; *Shakirzyanov R.I., Kostishyn V.G., Morchenko A.T. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. No. 6. P. 829.
8. *Кочервинский В.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 2. С. 184; *Kochervinskii V.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 2. P. 144.
9. *Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Каликинцева Д.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 9. С. 1322; *Vyzulin S.A., Buz'ko V.Y., Kalikintseva D.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 9. P. 1019.

10. *Aslam M., Kalyar M.A., Raza Z.A.* // Polym. Engin. Sci. 2018. V. 58. P. 2119.
11. *Zhang Q., Liu C., Wu Z. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 479. P. 337.
12. *Lahsmin Y.K., Heryanto H., Ilyas S. et al.* // Opt. Mater. 2021. V. 111. Art. No. 110639.
13. *Abdullah B., Ilyas S., Tahir D.* // J. Nanomater. 2018. V. 2018. Art. No. 9823263.
14. *Kumar S., Datt G., Kumar A.S., Abhyankar A.C.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. Art. No. 164901.
15. *Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б. и др.* // Завод. лаб. Диагн. матер. 2021. Т. 87. № 1. С. 30.
16. *Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б., Исаев И.М.* // Росс. технол. журн. 2020. Т. 8. № 6(38). С. 87.
17. *Исаев И.М., Костишин В.Г., Коровушкин В.В. и др.* // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 9. С. 1376.
18. *Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г. и др.* // Изв. вузов. Матер. электрон. техн. 2010. Т. 4. С. 18.
19. *Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Каликинцева Д.А., Мирошниченко Е.Л.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 1. С. 118; *Yuzulin S.A., Buz'ko V.Y., Kalikintseva D.A., Miroshnichenko E.L.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 1. P. 105.
20. *Handoko E., Mangasi A. M., Iwan S. et al.* // MATEC Web. Conf. 2018. V. 197. Art. No. 02007.
21. *Ravinder D., Latha K.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 6118.
22. *Mathur P., Thakur A., Singh M.* // Int. J. Mod. Phys. B. 2009. V. 23. No. 11. P. 2523.
23. *Rahman M.T., Vargas M., Ramana C.V.* // J. Alloys Compounds. 2014. V. 617. P. 547.
24. *Bobrovskii S.Y., Garanov V.A., Naboko A.S. et al.* // EPJ Web Conf. 2018. V. 185. Art. No. 02002.
25. *Babayan V., Kazantseva N.E., Moučka R. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. No. 2. P. 161.
26. *Moučka R., Lopatin A.V., Kazantseva N.E. et al.* // J. Mater. Sci. 2008. V. 42. P. 9480.
27. *Wu Y., Han M., Tang Z., Deng L.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. Art. No. 163902.
28. *Tsutaoka T., Kasagi T., Hatakeyama K.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. Art. No. 053909.
29. *Lagarkov A. N., Rozanov K.N.* // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. No. 14. P. 2082.
30. *Saini M., Shukla R., Kumar A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 491. P. 165549.

Electrophysical characteristics of the magnetic polymer polyvinyl alcohol/Mn–Zn ferrite composites

**V. G. Kostishyn^a, R. I. Shakirzyanov^{a,*}, I. M. Isaev^a, V. K. Olitsky^a,
A. R. Kayumova^a, D. V. Salogub^a**

^a *National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia*

^{*}*e-mail: shakirzyanoff.rafael@yandex.ru*

We consider the electrophysical properties of composites of the composition polyvinyl alcohol/Mn–Zn ferrite in the frequency range 0.05–7 GHz. It was found that the values of the complex permittivity and permeability are determined by the ferrite concentration. It is shown that composites with a mass fraction of ferrite 0.2, 0.4 can be used as radio-absorbing materials; with a mass fraction of 0.6, 0.8 — as radio-shielding materials.

УДК 537.63:537.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ МАГНИТНОЙ И УПРУГОЙ ПОДСИСТЕМ ПЛЕНКИ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ В РЕЖИМЕ АМПЛИТУДНОЙ МОДУЛЯЦИИ

© 2022 г. Д. А. Плешев^{1, 2, *}, Ф. Ф. Асадуллин¹, И. А. Чупров²,
В. С. Власов², Л. Н. Котов², В. И. Щеглов³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина”, Сыктывкар, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук”, Москва, Россия
*E-mail: dpleshev@gmail.com

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Рассмотрены колебания намагниченности и упругие колебания в пленке железо-иттриевого граната. Приведены параметрические портреты колебаний намагниченности и развертки во времени упругих колебаний, их спектры, а также зависимости от глубины модуляции и амплитуды напряженности переменного поля. Определены условия эффективного детектирования колебаний внешнего магнитного поля.

DOI: 10.31857/S0367676522050192

ВВЕДЕНИЕ

Использование магнитоотрицательных преобразователей для возбуждения колебаний в СВЧ диапазоне используется в различных областях техники: от дефектоскопии до ультразвуковой техники обработки информации [1–3]. Особый интерес исследователей вызывает возбуждение колебаний намагниченности мощным импульсом фемтосекундного лазера за счет магнитоупругих свойств магнитной пленки [4–6]. При этом значительное внимание уделяется вопросу регистрации таких волн и выделению данных из СВЧ сигнала. Реализация детектирования принимаемого СВЧ сигнала на магнитоотрицательном преобразователе может быть реализована за счет резонансных магнитоакустических свойств пленок в линейном и нелинейном режимах возбуждения.

В связи с высокой добротностью широкое применение получили магнитоотрицательные СВЧ преобразователи на основе железо-иттриевого граната (ЖИГ), используемые для построения генераторов гиперзвука и линий задержки [6]. Однако при этом на спектре преобразуемого сигнала возникает широкополосный шум за счет параметрического возбуждения обменных спиновых волн, которого можно избежать, используя для преоб-

разователя геометрию нормально намагниченной тонкой пластины. Это также позволит увеличить угол раскрытия конуса прецессии намагниченности и мощность возбуждаемых гиперзвуковых колебаний [6–8].

Программная работа [8], несмотря на детальную проработку процесса детектирования модулированных магнитных полей на упругой подсистеме магнитной пленки, оставила много вопросов для дальнейшего исследования.

В нашей работе исследуются зависимости динамики вектора намагниченности и упругого смещения от глубины модуляции и амплитуды напряженности переменного амплитудно-модулированного магнитного поля.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Объектом исследования служит магнитоупругая ферритовая пленка с кубической кристаллографической симметрией, помещенная во внешнее постоянное подмагничивающее и переменное магнитные поля. Пленка имеет толщину d . Оси декартовой системы координат Ox , Oy и Oz , применяемой для решения задачи, направлены вдоль кристаллографических осей [100], [010] и

[001]. Плоскость пленки совпадает с плоскостью Oxy . Постоянное магнитное поле \vec{H} ориентировано в положительном направлении оси Oz , а амплитудно-модулированное переменное магнитное поле \vec{h}_0 направлено параллельно оси Ox .

Полная свободная энергия магнитного слоя U в поле $\vec{H} = \{h_x; h_y; H_0\}$ будет состоять из магнитной, упругой и магнитоупругой энергий:

$$U = -M_0 h_x m_x - M_0 h_y m_y - M_0 H_0 m_z + 2\pi M_0^2 m_z^2 + \frac{1}{2} c_{11} (u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + c_{12} (u_{xx} u_{yy} + u_{yy} u_{zz} + u_{zz} u_{xx}) + 2c_{44} (u_{xy}^2 + u_{yz}^2 + u_{zx}^2) + B_1 (m_x^2 u_{xx} + m_y^2 u_{yy} + m_z^2 u_{zz}) + 2B_2 (m_x m_y u_{xy} + m_y m_z u_{yz} + m_z m_x u_{zx}), \quad (1)$$

где $\vec{m} = \vec{M}/M_0$ – нормализованный вектор намагниченности, M_0 – намагниченность насыщения пленки, u_{ij} – компоненты тензора деформации, c_{11} , c_{12} , c_{44} – константы (модули) упругости, B_1 , B_2 – константы магнитоупругого взаимодействия.

Использование уравнения движения для намагниченности и упругих колебаний, получаемых из уравнения (1), проблематично в силу большого объема и сложности вычислений. Задачу можно упростить, введя два предположения:

- намагниченность в объеме пленки однородна;
- продольные колебания вдоль оси Oz с намагниченностью не связаны, т.е. $u_z = 0$.

Исходными уравнениями системы являются уравнение Ландау–Лифшица–Гильберта и уравнение для компонент вектора упругих смещений $u_{x,y}$:

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma [\vec{m} \times \vec{H}_{eff}] + \alpha \left[\vec{m} \times \frac{\partial \vec{m}}{\partial t} \right], \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 u_{x,y}}{\partial t^2} = -2\beta \frac{\partial u_{x,y}}{\partial t} + \frac{c_{44}}{\rho} \frac{\partial^2 u_{x,y}}{\partial z^2}, \quad (3)$$

где γ – гиромангнитное отношение, \vec{H}_{eff} – эффективное магнитное поле, ρ – плотность материала пленки.

Граничные условия на поверхности пленки выглядят следующим образом:

$$c_{44} \frac{\partial u_{x,y}}{\partial z} \Big|_{z=\pm d/2} = -B_2 m_{x,y} m_z. \quad (4)$$

Сильная нелинейность задачи и необходимость эффективной накачки магнитной и упругой подсистем требуют для возбуждения колебаний намагниченности и упругого смещения использования линейно-поляризованного переменного поля [10, 11]. Поэтому амплитудная модуляция для

внешнего переменного магнитного поля вводится в виде:

$$h_x = h_{0x} [1 + A_m \sin(2\pi f_m t)] \sin(2\pi f_0 t), \quad (5)$$

где A_m – коэффициент (глубина) модуляции, f_m – частота модуляции, f_0 – несущая частота переменного поля [12].

Полученная система уравнений, определяющая динамику вектора намагниченности и упругих колебаний, решается при помощи метода Рунге–Кутты–Фельберга 7–8 порядка.

При численном решении брались следующие параметры материала слоя ЖИГ [8, 10, 13]: намагниченность насыщения пленки $M_0 = 139.26$ Гс; магнитоупругая константа $B_2 = 6.96 \cdot 10^6$ эрг · см⁻³; модуль упругости $c_{44} = 7.64 \cdot 10^{11}$ эрг · см⁻³; плотность $\rho = 5.17$ г · см⁻³. Значение констант магнитной и упругой диссипации взяты равными:

$\alpha = 0.02$ и $\beta = 2 \cdot 10^8$ с⁻¹. Эти значения больше реальных, но позволяют процессам релаксации колебаний магнитной и упругой подсистем завершиться за более короткое время. Напряженность постоянного магнитного поля $H_0 = 2750$ Э, а переменного амплитудно-модулированного магнитного поля была $h_{0x} = (0-2) \cdot 10^3$ Э. Частота ФМР пленки ЖИГ в постоянном поле \vec{H}_0 равна несущей частоте амплитудно-модулированного переменного поля $f_0 = 2.8 \cdot 10^9$ Гц, а частота модуляции равна частоте акустического резонанса для пленки толщиной $d = 6.865$ мкм и составляет – $f_m = 2.8 \cdot 10^8$ Гц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При амплитуде напряженности переменного поля, не превышающего $h_{0x} \leq 10$ Э, колебания вектора намагниченности пленки происходят в линейном режиме, колебания упругого смещения следуют за колебаниями намагниченности в квазистационарном режиме. В таком режиме возбуждения магнитной и упругой подсистем величина коэффициента модуляции не оказывает существенного влияния на динамику колебаний намагниченности и упругого смещения. Отличие развития колебаний магнитной и упругой подсистем сводится к тому, что амплитуда колебаний вектора намагниченности монотонно возрастает в диапазоне значений коэффициента модуляции от $A_m = 0.1$ до $A_m = 1$ при шаге 0.1 в пределах 0.003–0.004 величины нормированного вектора намагниченности, а величина упругого смещения в пределах $(7-8) \cdot 10^{-12}$ см.

Увеличение напряженности переменного магнитного поля больше $h_{0x} > 10$ Э приводит к тому,

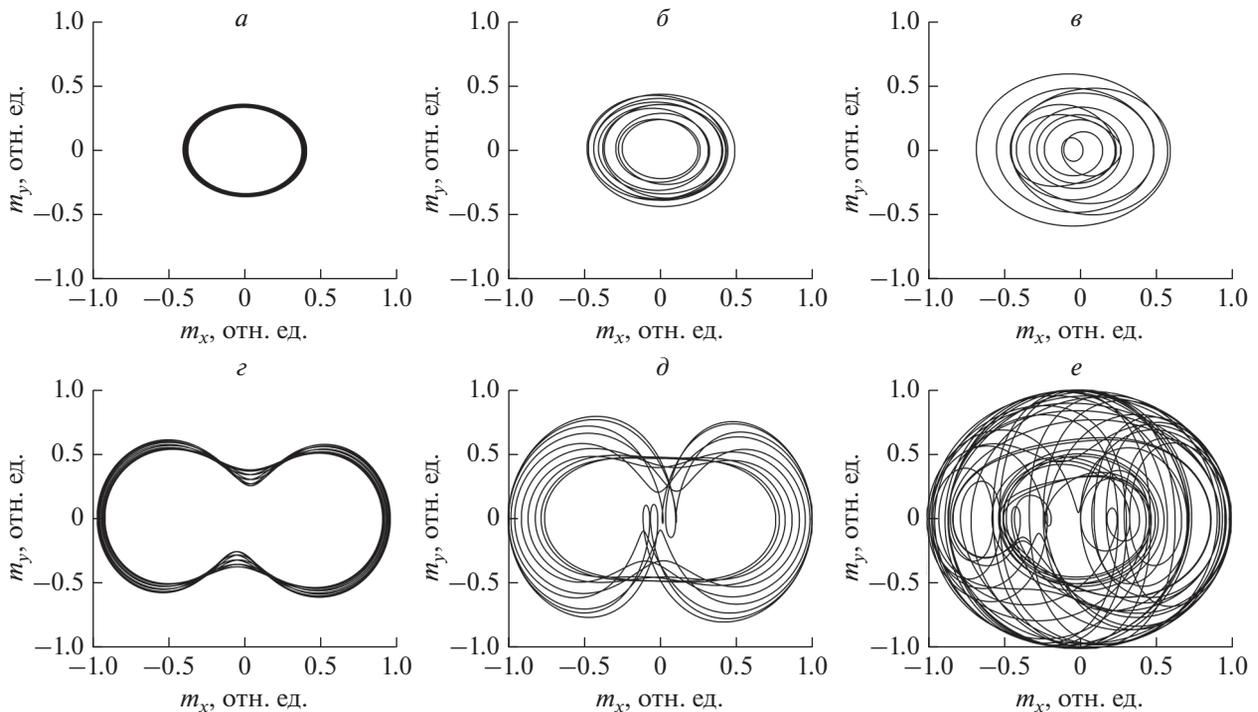


Рис. 1. Параметрические портреты колебаний вектора намагниченности при амплитуде переменного магнитного поля: $h_{0x} = 100$ (а, б, в) и 1500 Э (г, д, е); при глубине модуляции: $A_m = 0.1$ (а, д), 0.5 (б, е), 1 (в, е).

что магнитоупругая система переходит в нелинейный режим возбуждения.

При коэффициенте амплитудной модуляции $A_m < 0.1$ траектории движения вектора намагниченности накладываются друг на друга как показано на рис. 1а, образуя правильную окружность. Однако уже при глубине модуляции $A_m \approx 0.2$ и больше, центры окружностей траекторий вектора намагниченности начинают растягиваться вдоль оси абсцисс Ox , а параметрический портрет приобретает сложную по структуре эллипсоидальную форму (рис. 1б, 1в). Необходимо отметить, что увеличение глубины модуляции приводит к монотонному росту угла раскрытия прецессии вектора намагниченности, что можно объяснить ударным возбуждением магнитоупругой подсистемы, как показано в работе [14]. При этом механизм ударного возбуждения реализуется с каждым цугом модулированных колебаний, т. к. длительность последнего соответствует по порядку времени релаксации магнитной подсистемы.

При амплитуде напряженности $h_{0x} > 700$ Э и коэффициенте модуляции $A_m < 0.8$ конец вектора намагниченности движется по эллипсоидальной траектории, на которой по оси Oy образуется горловина (рис. 1г). При этом компонента вектора намагниченности m_z осциллирует на несущей частоте с биениями, соответствующими частоте модуляции f_m .

Дальнейшее увеличение амплитуды напряженности переменного магнитного поля приводят к тому, что края горловины формируют перетяжку, как показано на рис. 1д. Необходимо указать, что напряженность переменного магнитного поля, соответствующая смыканию горловины и образованию перетяжки, монотонно убывает с ростом коэффициента модуляции. Так при $A_m \approx 0.1$ величина напряженности поля образования перетяжки $h_{0x} \approx 1900$ Э, а при $A_m \approx 1$ горловина смыкается при достижении полем значения $h_{0x} \approx 1000$ Э (рис. 2а).

При глубине амплитудной модуляции $A_m > 0.8$ и значениях амплитуды напряженности переменного поля $h_{0x} > 1000$ Э угол развертки конуса прецессии вектора намагниченности достигает 90° вдоль оси Ox , что снижает глубину модуляции для колебаний компонент намагниченности и приводит к росту амплитуды колебаний упругого смещения, за счет эффективной накачки упругой подсистемы (рис. 2б, 2в).

При глубине амплитудной модуляции $A_m \rightarrow 1$ и значениях напряженности переменного поля $h_{0x} \approx 1500$ – 2000 Э колебания компонент вектора намагниченности становятся квазигармонического характера (рис. 1е).

Анализ амплитудно-частотных характеристик колебаний намагниченности позволяет подтвердить квазигармонический характер колебаний

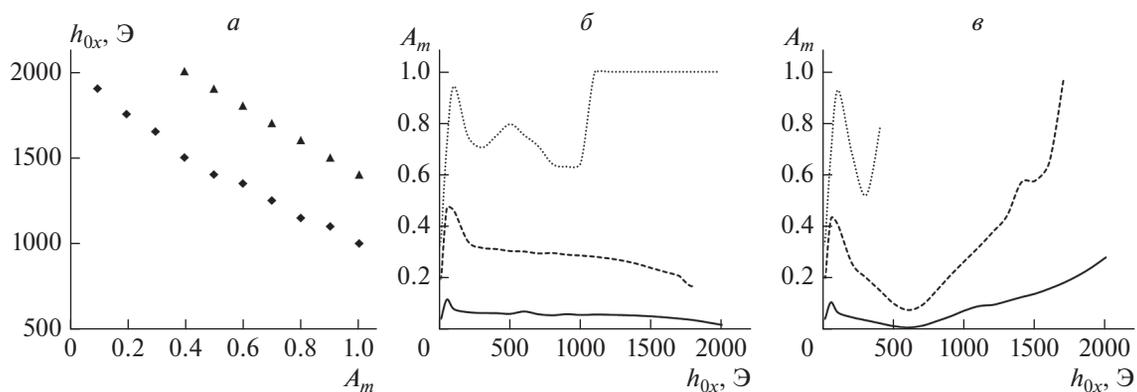


Рис. 2. Зависимость динамики намагниченности от напряженности переменного поля (*a*): ромб – граница образования перетяжки; треугольник – граница перехода в квазигармонический режим. Зависимость глубины модуляции компоненты намагниченности m_x (*b*) и упругого смещения u_x (*v*) от коэффициента амплитудной модуляции переменного поля: $A_m = 0.1$ – сплошная линия, $A_m = 0.5$ – штриховая линия и $A_m = 1$ – пунктирная линия.

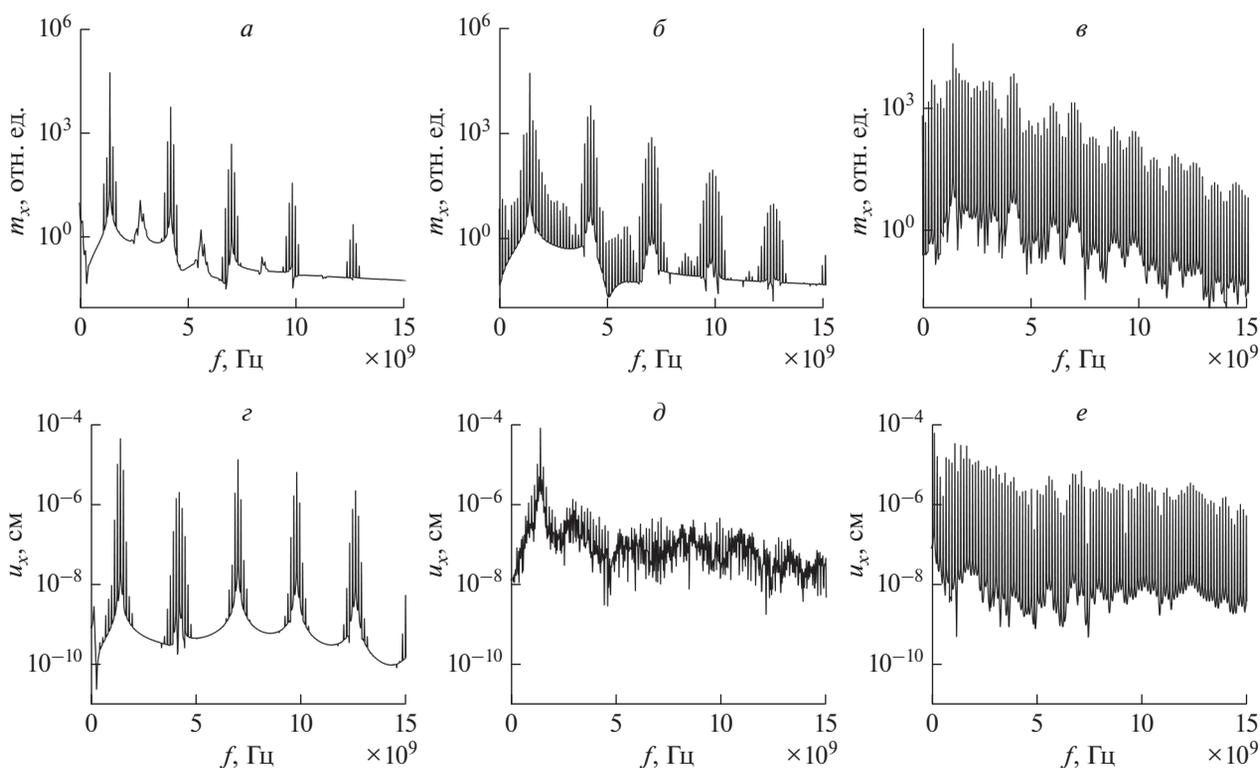


Рис. 3. Амплитудно-частотные характеристики колебаний намагниченности (*a*, *б*, *в*) и упругого смещения (*z*, *д*, *e*) при глубине модуляции переменного магнитного поля: $A_m = 0.1$ (*a*, *д*), 0.5 (*б*, *z*), 1 (*в*, *e*).

намагниченности. Из рис. 3а–3в видно, что с ростом глубины модуляции динамика магнитной подсистемы обогащается сателлитными частотами, обусловленными как возникновением комбинационных частот, так и взаимодействием магнитной и упругой подсистем. При этом на рис. 3в представлен спектр колебаний намагниченности, обогащенный значительным количеством сател-

литных составляющих и соответствующий возбуждению квазигармонических колебаний при $A_m = 1$, что коррелирует с зависимостью на рис. 2а.

На рис. 2б показана зависимость глубины модуляции колебаний вектора намагниченности от напряженности переменного поля и глубины его модуляции. Данная зависимость позволяет утверждать, что диапазон значения напряженности пе-

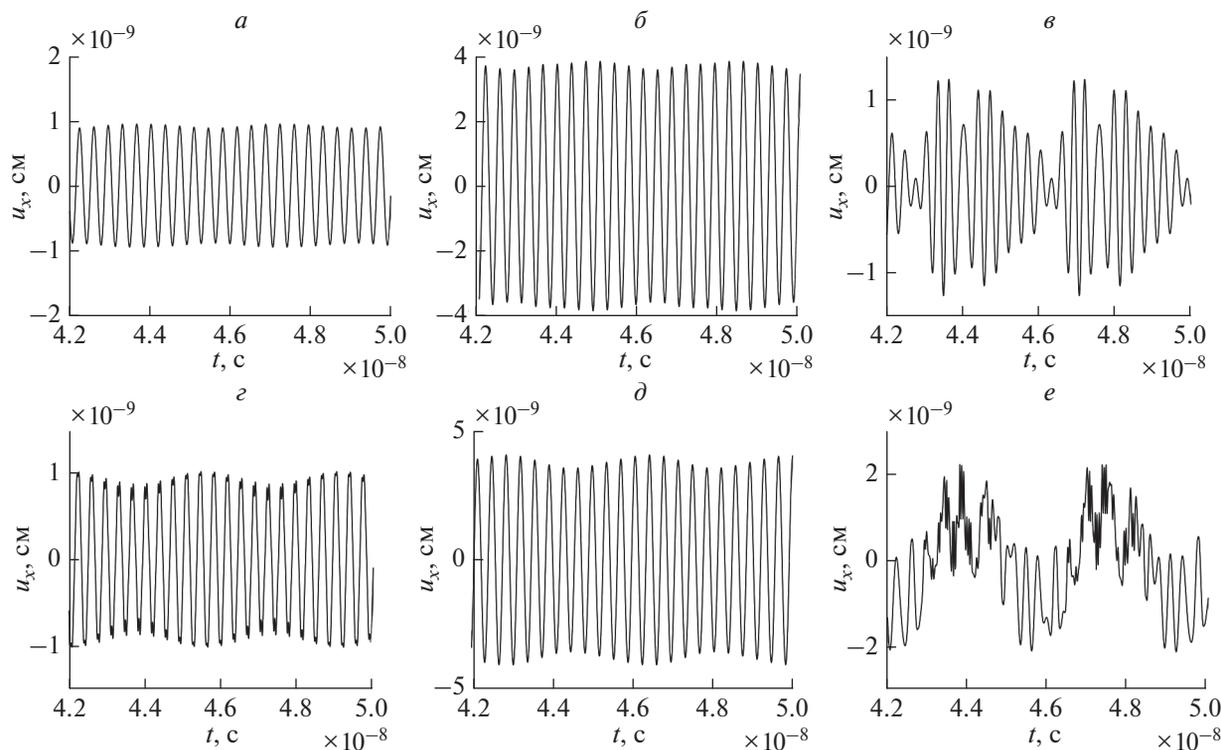


Рис. 4. Развертка во времени колебаний компоненты упругого смещения u_x при амплитуде напряженности переменного поля: $h_{0x} = 100$ (а, б, в) и 1500 Э (з, д, е); при глубине модуляции: $A_m = 0.1$ (а, д), 0.5 (б, з), 1 (в, е).

ременного поля, соответствующий переходу в нелинейный режим $10 \leq h_{0x} \leq 100$ Э, является наиболее эффективным, т.к. глубина модуляции колебаний намагниченности равна глубине модуляции возмущающего поля. Также отметим, что колебания намагниченности при $A_m = 0.5$ и $h_{0x} > 1800$ Э нельзя отнести к модулированным колебаниям (рис. 2б, штриховая линия). Они представляют собой гармонически осциллирующее с частотой модуляции положение равновесия вектора намагниченности, траектория которого служит нулевой линией для колебаний вектора намагниченности в виде малых колец на несущей частоте переменного поля, аналогично режиму прецессии положения равновесия без охвата центра [15, 16]. Подобная динамика вектора намагниченности характерна для насыщения как магнитной, так и упругой подсистем, когда их взаимное влияние друг на друга является доминирующим фактором.

Перейдем к рассмотрению динамики упругой подсистемы. Рисунок 2в показывает, что модуляция колебаний упругого смещения, аналогично колебаниям намагниченности, наиболее эффективна при переходе в нелинейный режим, которому соответствуют значения напряженности переменного магнитного поля $10 \leq h_{0x} \leq 100$ Э. Минимум глубины модуляции колебаний упругого смещения, наблюдающийся при значениях на-

пряженности переменного поля $500 < h_{0x} < 600$ Э, обусловлен насыщением упругой подсистемы и выходом колебаний компоненты упругого смещения u_x на максимальные амплитуды, что и продемонстрировано на развертках по времени колебаний упругого смещения для $A_m = 0.1$ и $A_m = 0.5$, представленных на рис. 4а, 4б.

Дальнейший рост напряженности переменного поля $h_{0x} > 1000$ Э приводит глубину модуляции колебаний упругого смещения к соответствию с коэффициентом модуляции переменного поля (рис. 2в, рис. 4з, 4д).

При значениях коэффициента модуляции $A_m \approx 1$ уже при напряженности поля $h_{0x} > 500$ Э происходят значительные изменения в характере колебаний упругого смещения, увеличивается глубина модуляции (рис. 4в, 4е) и возбуждается широкий спектр спутанных составляющих (рис. 3е). При этом осевая линия колебаний на несущей частоте переменного амплитудно-модулированного магнитного поля осциллирует синхронно с сигналом модуляции по гармонической траектории. Таким образом, в подобном режиме детектирование колебаний на частоте модуляции представляется возможным только в случае значений амплитуд напряженности переменного магнитного поля более 500 Э.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены колебания намагниченности в пленке ЖИГ, помещенной в линейно-поляризованное амплитудно-модулированное переменное магнитное поле. В качестве главного предмета рассмотрения избрано выявление особенностей зависимостей динамики магнитной и упругой подсистем пленки от напряженности и глубины модуляции переменного магнитного поля.

Определены зависимости глубины модуляции колебаний намагниченности от глубины и напряженности амплитудно-модулированного переменного магнитного поля. Выявлено, что при детектировании амплитудно-модулированного сигнала на основе резонансных магнитоакустических свойств пленки значение глубины модуляции $A_m \rightarrow 1$ положительно влияет на выделение составляющей сигнала на частоте модуляции, но может привести при определенных условиях к возникновению квазигармонических колебаний. При $A_m \rightarrow 0$ процесс детектирования более стабилен, т.к. возбуждается меньшее количество спутных составляющих спектра, но реализация детектирования требует больших значений амплитуды напряженности переменного поля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-20048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biswas A.K., Bandyopadhyay S., Atulasimha J. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. No. 23. P. 2403.
2. Кукучи Е. Ультразвуковые преобразователи. М.: Мир, 1972. 424 с.
3. Comstock R.L., LeCraw R.C. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. No. 10. P. 3022.
4. Yang W.-G., Schmidt H. // Appl. Phys. Rev. 2021. V. 8. No. 2. Art. No. 021304.
5. Walowski J., Münzenberg M. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. No. 14. Art. No. 140901.
6. Семенов Д.И., Шутый А.М. // УФН. 2007. Т. 177. № 8. С. 831; Sementsov D.I., Shuty A.M. // Phys. Usp. 2007. V. 50. No. 8. P. 793.
7. Suhl H. // J. Chem. Phys. 1957. V. 1. No. 4. P. 209.
8. Власов В.С., Плешев Д.А., Шауров В.Г., Щеглов В.И. // Журн. радиоэлектрон. 2019. № 3. С. 8.
9. Власов В.С., Котов Л.Н., Шауров В.Г., Щеглов В.И. // Радиотехн. электрон. 2009. Т. 54. № 7. С. 863.
10. Чупров И.А., Асадуллин Ф.Ф., Плешев Д.А. и др. // Челябинск. физ.-мат. журн. 2021. Т. 6. № 2. С. 237.
11. Плешев Д.А., Асадуллин Ф.Ф., Оганезова Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 987; Pleshev D.A., Asadullin F.F., Oganезова N.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 901.
12. Гоноровский И.С. Основы радиотехники. М.: Связьиздат, 1957. 727 с.
13. Asadullin F.F., Pleshev D.A., Vlasov V.S. et al. // EPJ Web Conf. 2018. V. 185. Art. No. 02017.
14. Плешев Д.А., Котов Л.Н., Власов В.С., Щеглов В.И. Преобразование частоты при акустическом резонансе в ферритах. Сыктывкар: СГУ им. Питирима Сорокина, 2019. 157 с.
15. Kirushev M.S., Vlasov V.S., Pleshev D.A. et al. // Solid State Phenom. 2015. V. 233/234. P. 73.
16. Asadullin F.F., Poleshikov S.M., Pleshev D.A. et al. // J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2017. V. 10. No. 1. P. 36.

Study of the yttrium iron garnet film magnetic and elastic subsystems dynamics of the yield film during the magnetic field detection in the amplitude modulation mode

D. A. Pleshev^{a, b, *}, F. F. Asadullin^a, I. A. Chuprov^b, V. S. Vlasov^b, L. N. Kotov^b, V. I. Shcheglov^c

^a Saint Petersburg State Forestry University, St. Petersburg, 194021 Russia

^b Syktyvkar State University, Syktyvkar, 167001 Russia

^c Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

*e-mail: dpleshev@gmail.com

Oscillations of magnetization and elastic oscillations in a YIG film are considered. Parametric portraits of oscillations of the magnetization vector, time sweeps of elastic oscillations, as well as their amplitude-frequency characteristics at different modulation depths and ac magnetic field strengths are presented. The dependences of the dynamics of oscillations of magnetization and elastic displacements of a magnetic film on the depth of amplitude modulation of the external field are investigated. The conditions for effective detection of oscillations of an external magnetic field are determined.

УДК 538.91

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

© 2022 г. А. В. Рыбаков¹, Д. Ю. Матвеев¹, А. Ф. Алыкова^{1, 2, 3, 4, *},
О. М. Алыкова¹, В. В. Смирнов^{1, 5}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Астраханский государственный университет”, Астрахань, Россия

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

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

⁵Каспийский институт морского и речного транспорта имени генерал-адмирала Ф.М. Апраксина – филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Волжский государственный университет водного транспорта”, Астрахань, Россия

*E-mail: olga-alykova@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Исследовано влияние продолжительности и температуры ферритизации высокодисперсных порошков на размеры и морфологию получаемых частиц стронциевых ферритов. Разработан режим синтеза гексагонального феррита W-типа, при котором происходит минимизации размеров частиц. Установлено, что такое влияние объясняется образованием различных фаз, ростом кристаллов и агрегаций.

DOI: 10.31857/S0367676522050209

ВВЕДЕНИЕ

В работе Смита и Вейна [1], ставшей классической, описана кристаллическая структура гексагонального феррита W-типа. Являясь сложной, она может быть представлена в виде комбинаций R-блока и S-блока по оси кристалла C, являющейся гексагональной. Общая структура выглядит как $RSSR * S * S *$, где R имеет состав $BaFe_6O_{11}$, а шпиль S – блок состава Fe_6O_8 . Под символом “*” понимается поворот на π радиан вокруг гексагональной оси. Всего в работе выделено 6 типов гексагональных ферритов вида $W(A_2Me_2Fe_{16}O_{27})$, $M(AFe_{12}O_{19})$, $U(A_4Me_2Fe_{36}O_{60})$, $Z(A_3Me_2Fe_{24}O_{41})$, $Y(A_2Me_2Fe_{12}O_{22})$ и $X(A_2Me_2Fe_{28}O_{46})$, где в качестве A могут включаться двухвалентные переходные металлы, а также Ba, Sr, La [6–10]. Гексагональные ферриты получают с использованием различных способов синтеза, таких как химическое соосаждение [4, 5], низкотемпературное горение [6], золь-гель [7], механическое легирование [8, 9], механическая активация [10], твердофазная реакция [11], микроэмульсия и обратная микроэмульсия [12, 13].

Целью настоящей работы является разработка рекомендаций того или иного технологического процесса получения ферритов W-типа для их использования в заданной области. Основанием для этого являются результаты анализа зависимости морфологии и геометрических размеров частиц гексагональных ферритов W-типа, проведенного как по литературным данным, так и по результатам собственных исследований [12–18] образцов, полученных с применением криохимической технологии, от условий проведения техпроцессов. Анализ морфологии и геометрических размеров частиц гексагональных ферритов W-типа, проведенный в рамках настоящей работы как по литературным данным, так и на основании результатов собственных исследований [12–18], позволяет рекомендовать тот или иной техпроцесс для использования в определенных областях, критичных, например, к узкому распределению по размерам (постоянные магниты) или требовательных к повторяемости и правильности их формы (микроэлектромеханические устройства).

В работе [17] показано влияние формы и размера частиц прекурсора Fe_3O_4 на конечную форму частиц гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$. Были

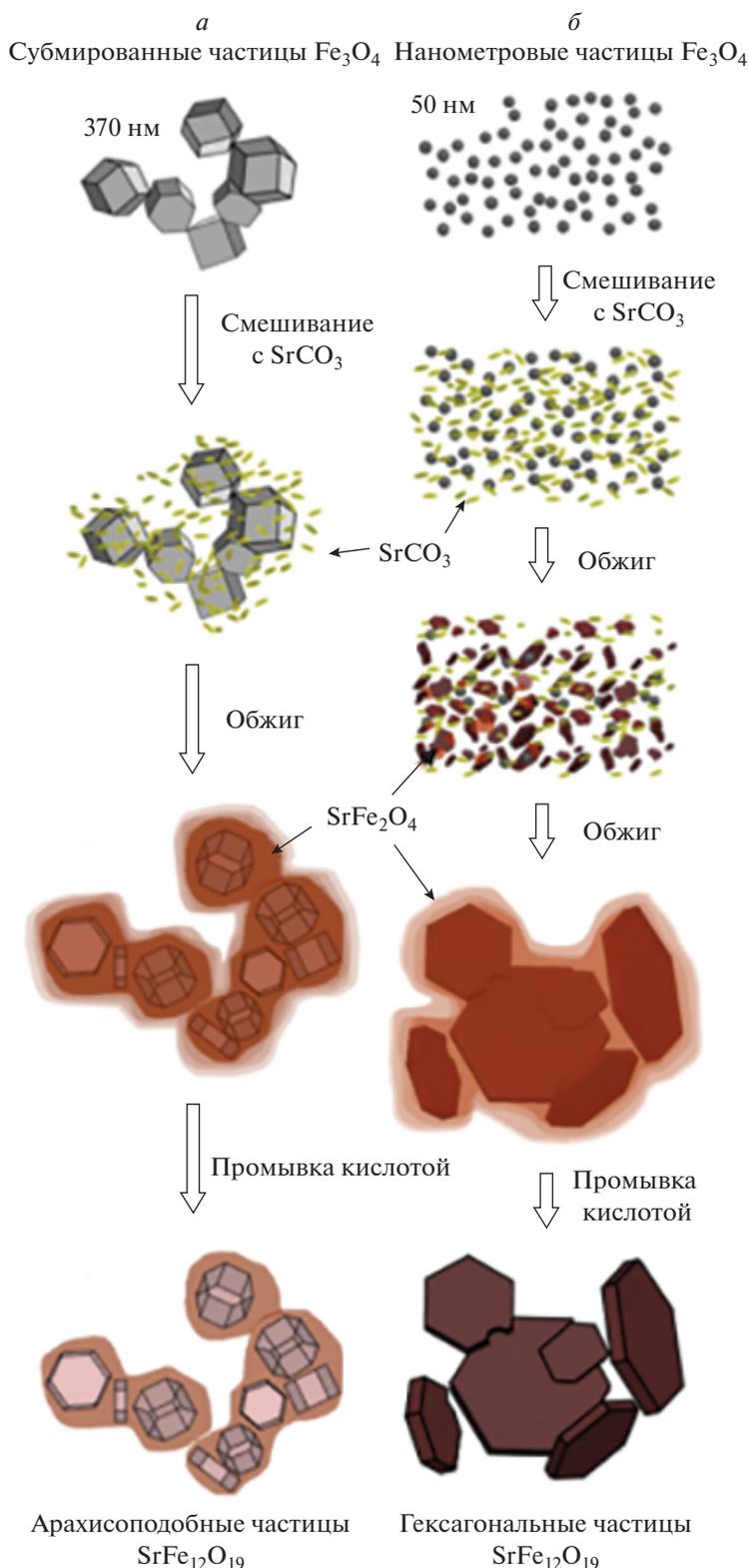


Рис. 1. Влияние размеров прекурсора на морфологию частиц гексагонального феррита стронция М-типа.

получены частицы двух типов: арахисоподобной формы и в виде гексагональных пластинок. Подробная схема синтеза показана на рис. 1.

Для анализа влияния условий ферритизации на форму и морфологию частиц были использованы микрофотографии образцов гексагональ-

ных ферритов W-типа различного состава, синтезированные несколькими способами при разных значениях температуры данные собраны из работ [2, 4, 7, 11]. В работе [7–11, 20, 21] приведены электронные микрофотографии порошка гексаферрита бария M-типа, микрофотографии частиц гексагонального феррита бария W-типа, микрофотографии образцов гексаферрита $BaZn_{1.1}Co_{0.9}Fe_{16}O_{27}$, синтезированного на основе стекол SiO_2 и чистого W-гексаферрита бария. Общими особенностями рассматриваемых в этих работах методов являются хорошо определяемое влияние методов синтеза, условий протекания реакций введения дополнительных пластификаторов на морфологию частиц и влияние температуры синтеза и дополнительных стадий обработки исходных компонентов на форму и размеры частиц.

В работе [21] представлены СЭМ-изображения образцов $Ba_{1-x}Nd_xCo_2Fe_{16}O_{27}$ ($x = 0.00–0.25$). Все ферриты имели шестиугольную форму, являющуюся лучшей формой, по мнению авторов, для микроволнового поглощающего агента. Более того, зерно было меньше, более совершенным и однородным для ферритов, легированных Nd^{3+} (средний размер зерна 0.5–1 мкм), чем у чистого феррита (средний размер зерна 2–3 мкм). Это может быть связано с ионами Nd^{3+} , которые были легированы в феррите. Искажение решетки эффективно подавляло аномалии роста зерен. Этот результат хорошо согласуется с данными рентгенографии, значения (c) которых уменьшаются с увеличением содержания замещения Nd^{3+} , что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки [19].

В работе [21] представлены электронные микрофотографии частиц, синтезированных золь-гель методом и ферритизированных при температуре 950°C в обычном режиме, при добавлении пластификаторов, в виде микроэмульсии. Заметно, что при использовании подхода с микроэмульсиями морфология частиц сильно изменяется, и они лучше отделены друг от друга.

Низкотемпературные синтезы наноразмерных эффективно радиопоглощающих ферритов имеют техноэкономическое преимущество, так как не требуют длительного отжига при высокой температуре для формирования фазы феррита [22].

Одним из перспективных применений магнитных микро- и наночастиц является манипулирование микрообъектами, находящимися внутри организма, при помощи внешнего магнитного поля. Для построения такого рода объектов все чаще используются аддитивные 3D-технологии, позволяющие, например, путем лазерной двухфотонной полимеризации магнитных коллоидов создавать магнитные микротурбины или спиральные пружины с характерными размерами 10–30 микрометров. В качестве альтернативного пути рассматривается

многослойная струйная печать водных коллоидов [23], позволяющая создавать объекты с заданными магнитными свойствами. В этом случае строительным элементом является слой наночастиц с зафиксированной с помощью магнитного поля ориентацией легких осей анизотропии. В работе [24] проведен синтез коллоидного такого раствора магнитных наночастиц.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Для получения исследуемых образцов была использована криохимическая технология. К основным технологическим фазам криохимических методов получения порошков солей в качестве целевого продукта относятся:

- приготовление раствора;
- распыление (диспергирование) раствора на отдельные капли;
- замораживание капель в твердые гранулы (кристаллизация);
- удаление растворителя из гранул сублимацией, криоэкстракцией, криоосаждением;
- десублимация растворителя.

В случае получения оксидов, например, для ферритных композиций дополнительно проводят следующие технологические операции:

- дегидратация и термическое разложение;
- подготовка ферритных композиций (измельчение, классификация, смешивание);
- формование и спекание ферритных композиций [9].

Для получения ферритовых порошков было решено использовать криохимическую технологию. Для получения дисперсного порошка необходимо задерживать рост кристаллов, либо введением дополнительных добавок, либо уменьшением температуры и продолжительности отжига.

Криообработка жидких сред, растворов и коллоидов может использоваться для ограничения роста и агломерации образующихся частиц, для стабилизации их поверхности и, таким образом, для получения дискретных частиц заданного размера, которые имеют несколько нанометров в диаметре в форме кластеров или кристаллиты с почти идеальной решеткой. Было показано, что при криообработке коллоида азотом образующиеся наночастицы, имеющие высокую поверхностную энергию, характеризуются низкой степенью агрегации из-за быстро движущегося образования поверхности частицы [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки результатов модифицированной криотехнологии использовались методы сканирующей электронной микроскопии высокого разре-

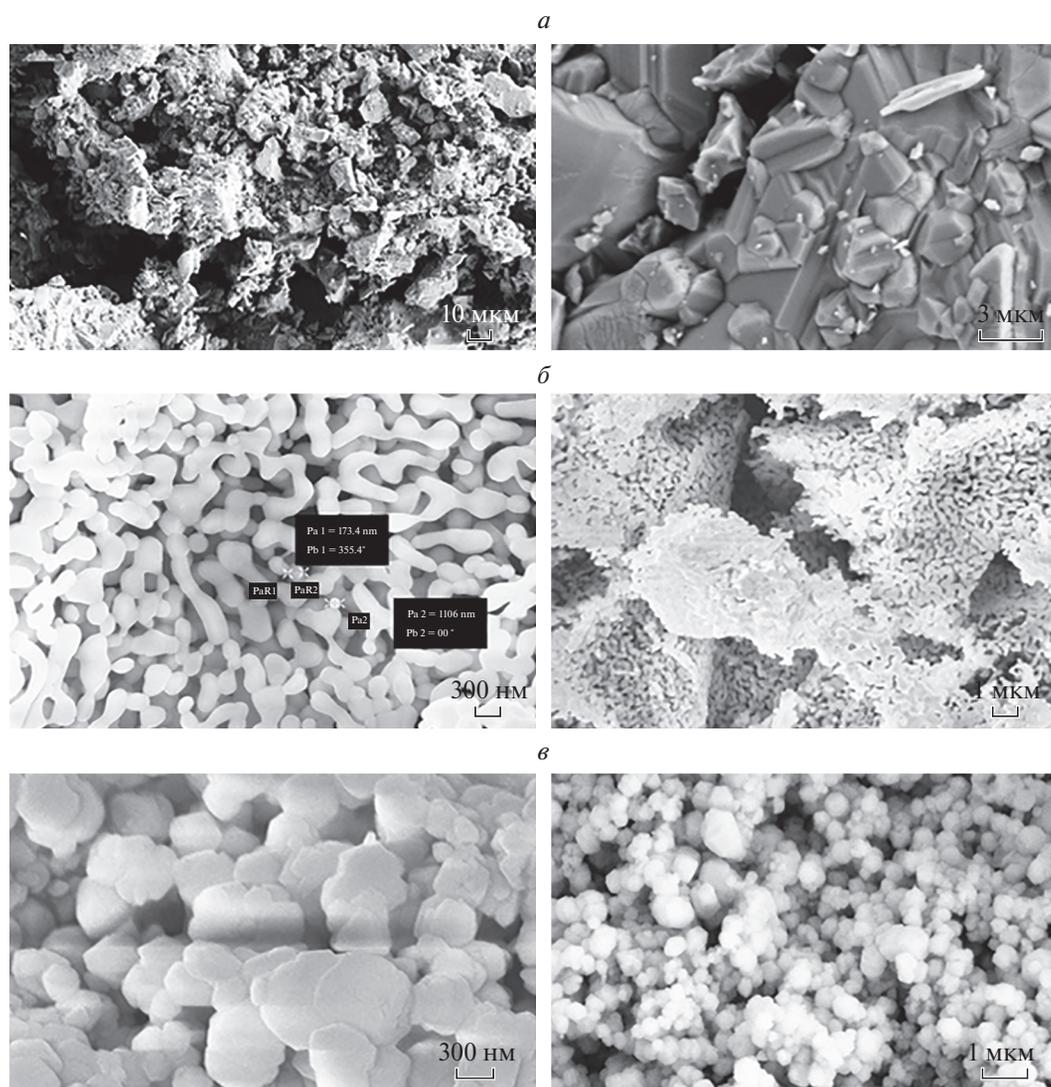


Рис. 2. Микрофотографии порошка гексаферрита W-типа, полученного при 1100°C в течение 10 ч (а), при 1200°C в течение 10 ч (б), при 1300°C в течение 10 ч (в).

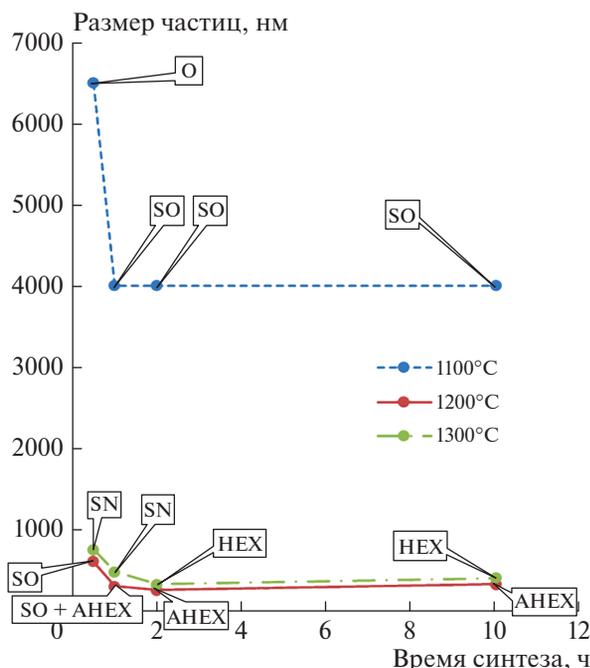
шения, реализованные на микроскопе SUPRA 50VP с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford) (рис. 2). На рис. 2 показаны микрофотографии порошка гексаферрита W-типа, полученного при 1100°C в течение 10 ч (а), при 1200°C в течение 10 ч (б), при 1300°C в течение 10 ч (в). Анализ микрофотографий, выполненных с различным увеличением, позволяет утверждать, что проведение синтеза по криохимической технологии, позволяет получить частицы ферритового порошка, размеры которых колеблются от 30 мкм до 300 нм. Использование дополнительных компонентов в синтезе, в частности раствор нитратов поливинилового спирта, позволяет снизить разброс геометрических размеров.

Полученные в результате синтеза частицы гексагональных ферритов возможно классифицировать по морфологии следующим образом: (O) – оскольчатая (в образце преобладают разделенные осколки сложной формы с большим разбросом по размерам), (SO) – слоистая оскольчатая (преобладают осколки сложной формы, склеенные между собой и расположенные слоями), (SO + ANEX) – слоистая оскольчатая с включениями арахисоподобных частиц, (ANEX) – арахисоподобная с кластерами сросшихся гексагональных частиц, (SN) – сросшиеся пластинки неправильной формы, (HEX) – гексагональные разделенные пластинки. Данные о режимах, соответствующих образованию частиц разной формы сведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализа морфологии и размеров частиц порошка гексаферрита

Температура ферритизации, °С	Продолжительность ферритизации	Диапазон размеров частиц, нм	Морфология частиц
1100	30 мин	3000–10000	(O) – оскольчатая
	1 ч	3000–5000	(SO) – оскольчатая слоистая
	2 ч	3000–5000	(SO) – оскольчатая слоистая
	10 ч	3000–5000	(SO) – оскольчатая слоистая
1200	30 мин	500–700	(SO) – оскольчатая слоистая
	1 ч	200–400	(SO + АНЕХ) – слоистая оскольчатая с включениями арахисоподобных частиц
	2 ч	150–350	(АНЕХ) – арахисоподобная с кластерами сросшихся гексагональных частиц
	10 ч	250–400	(АНЕХ) – арахисоподобная с кластерами сросшихся гексагональных частиц
1300	30 мин	500–1000	(SN) – сросшиеся пластинки неправильной формы
	1 ч	350–700	(SN) – сросшиеся пластинки неправильной формы
	2 ч	250–400	(HEX) – гексагональные разделенные пластинки
	10 ч	300–500	(HEX) – гексагональные разделенные пластинки

Для наглядного отображения зависимости морфологии и размеров частиц порошка от условий синтеза результаты экспериментов объединены на графике (рис. 3).

**Рис. 3.** График зависимости морфологии и размеров частиц порошка от условий синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие подходы к оценке качества используемых порошков гексагонального феррита W-типа в конкретных технологиях, рекомендуют использовать порошки с минимальной дисперсией и минимальным геометрическим размером частиц. Необходимый результат может быть достигнут при следующих условиях: температура синтеза около 1200°C, длительность синтеза – около 2 ч.

В целом на морфологию и геометрические размеры частиц гексагональных ферритов влияют не только температура и время синтеза, но и процессы, связанные с агломерацией частиц порошка, образованием различных фаз, и процессами роста микроструктур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smit J., Wijn H.P.J. Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications. Eindhoven: Philips Technical Library, 1959. 150 p.
2. Ogasawara T., Oliveira M.A.S. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 217. P. 147.
3. Janasi S.R., Emura M., Landgraf F.J.G., Rodrigues D. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 238. P.168.
4. Huang J., Zhuang H., Li W. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 256. P. 390.
5. Zhong W., Ding W.P., Zhang N. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 168. P. 196.
6. Ding J., Maurice D., Miao W.F. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 150. P. 417.

7. *Mendoza-Suarez G., Malutes-Aquino J.A., Escalante-Garcia J.I. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. V. 223. P. 55.
8. *Subrt J., Tlaskal J.* // *Solid State Ion.* 1993. V. 63–65. P. 110.
9. *Harberer F., Kockel A.* // *IEEE Trans. Mag.* 1976. V. 13. P. 983.
10. *Makovec D., Kosak A., Znidarsic A., Drofenik M.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. V. 289. P. 32.
11. *Kosak A., Makovec D., Drofenik M.* // *Phys. Stat. Sol. C.* 2004. V. 1. No. 12. P. 3521.
12. *Булатов М.Ф., Рыбаков А.В.* // *Прикасп. журн. упр. и высок. технол.* 2012. № 2. С. 108.
13. *Рыбаков А.В., Булатов М.Ф., Шамышев А.К.* // *Естественные науки.* 2012. № 2. С. 210.
14. *Булатов М.Ф., Рыбаков А.В.* // *Естественные науки.* 2012. № 2. С. 206.
15. *Булатов М.Ф., Рыбаков А.В.* // *Вестн. Таджик. техн. ун-та.* 2012. № 1. С. 139.
16. *Bulaniy M.F., Vorovsky V.Yu., Kovalenko A.V.* // *J. Nano-Electron. Phys.* 2017. V. 9. No. 3. Art. No. 03036.
17. *Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И.* // *Вестн. МГУ. Сер. хим.* 2018. Т. 59. № 5. С. 384.
18. *Kostishin V.G., Chitanov D.N., Nalagin A.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. No. 3. С. 279.
19. *Park J., Hong Y.-K., Lee W. et al.* // *Electron. Mater. Lett.* 2016. V. 12. No. 1. P. 100.
20. *Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Похолок К.В. и др.* // *ФТТ.* 2021. Т. 63. № 10. С. 1496.
21. *Jijing X., Haifeng Z., Hongying L. et al.* // *J. Alloys Compounds.* 2010. V. 490. No. 1–2. P. 552.
22. *Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Каликинцева Д.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2018. Т. 82. № 11. С. 1590; *Yuzulin S.A., Buz'ko V.Y., Kalikintseva D.A. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2018. V. 82. No. 11. P. 1451.
23. *Tiberto P., Barrera G., Celegato F. et al.* // *Eur. Phys. J. B.* 2013. V. 86. P. 173.
24. *Габбасов Р.Р., Юреня А.Ю., Черепанов В.М. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2017. Т. 81. № 7. С. 868; *Gabbasov R.R., Yurenya A.Y., Cherepanov V.M. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2017. V. 81. No. 7. P. 784.
25. *Shlyakhtin O.A., Tretyakov Y.D.* // *J. Mater. Chem.* 1999. V. 9. P. 19.

Features of the morphology of hexagonal ferrite particles under various synthesis conditions

A. V. Rybakov^a, D. Yu. Matveev^a, A. F. Alykova^{a, b, c, d, *}, O. M. Alykova^a, V. V. Smirnov^{a, e}

^a *Astrakhan state University, Astrakhan, 414056 Russia*

^b *National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

^c *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^d *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^e *Caspian Institute of Sea and River Transport, Volga State University of Water Transport, Astrakhan, 414000 Russia*

**e-mail: olga-alykova@mail.ru*

The results of studying the effect of the duration and temperature of ferritization of highly dispersed powders on the size and morphology of the obtained particles of strontium ferrites are presented. This influence is explained by the formation of various phases, crystal growth and agglomeration of small particles. The modes of synthesis of W-type hexagonal ferrite, at which the particle size is minimized, are given.

УДК 537.624

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ НА ДИНАМИКУ КОЛЕБАНИЙ ВЕКТОРА НАМАГНИЧЕННОСТИ В МАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ

© 2022 г. В. Н. Шапоров¹, *, Л. Н. Котов¹, В. С. Власов¹¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина”, Сыктывкар, Россия

*E-mail: shaporov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Изучено влияние магнитной анизотропии на временные, частотные и полевые зависимости колебаний вектора намагниченности в магнитных пленках, возникающих под действием переменного магнитного поля. Показано, что при наличии магнитной анизотропии, переориентация вектора намагниченности в пленках между двумя взаимно перпендикулярными осями легкого намагничивания, может сопровождаться нелинейными колебаниями с наличием бифуркаций.

DOI: 10.31857/S0367676522050234

ВВЕДЕНИЕ

Железоиттриевый гранат удобно использовать для моделирования физических процессов, поскольку его параметры широко известны, и имеют самую узкую ширину линии ферромагнитного резонанса среди магнетиков, и, соответственно, малые магнитные потери. Кроме того, значение полей анизотропии в железоиттриевом гранате такие, что позволяют при относительно небольшом по амплитуде переменным полем, переориентировать вектор намагниченности с одной оси легкого намагничивания на другую, особенно когда одна из осей легкого намагничивания перпендикулярна плоскости пленок. При перпендикулярной ориентации вектора намагниченности к плоскости пленки изменения температуры и внутренние напряжения существенно меньше влияют на его динамику [1], поэтому ими можно пренебречь при расчетах. В железоиттриевом гранате при изменении температуры первая K_1 и вторая K_2 константы магнитной кристаллической анизотропии могут изменяться в широких пределах, что позволяет сильно менять магнитную динамику колебаний. В настоящей работе исследованы режимы колебаний вектора намагниченности в магнитных пленках с наличием и отсутствием магнитной кристаллической анизотропии.

ОПИСАНИЕ УРАВНЕНИЙ МАГНИТНОЙ ДИНАМИКИ

Для расчетов амплитуд колебаний вектора намагниченности, возникающих под действием пе-

ременного магнитного поля, были взяты параметры и характеристики железоиттриевого граната. При решении уравнений считалось, что одна из кристаллографических осей легкого намагничивания перпендикулярна к плоскости пленки. Внешнее постоянное магнитное поле также направлено перпендикулярно плоскости, а переменное поле имеет круговую поляризацию, при этом плоскость вращения вектора переменного поля совпадает с плоскостью пленки. Декартова система координат выбрана так, что ось z , кристаллографическая ось [001], и постоянное магнитное поле \vec{H} перпендикулярны к плоскости пленки (рис. 1).

Компоненты и ориентация вектора намагниченности в пленке определялись из решения уравнения Ландау–Лифшица, в котором затухание магнитных колебаний учитывалось с помощью релаксационного члена в форме Гильберта [2, 3]

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma [\vec{m} \times \vec{H}_e] + \alpha \left[\vec{m} \times \frac{\partial \vec{m}}{\partial t} \right], \quad (1)$$

где \vec{H}_e – эффективное магнитное поле, действующее на вектор намагниченности, \vec{m} – единичный вектор намагниченности пленки, γ – гиромагнитное отношение материала пленки, α – параметр магнитной диссипации. Энергия ферромагнетика U включает в себя энергию внешнего поля U_z , энергию размагничивающего поля U_d и энергию магнитной анизотропии пленки U_a :

$$U = U_z + U_d + U_a. \quad (2)$$

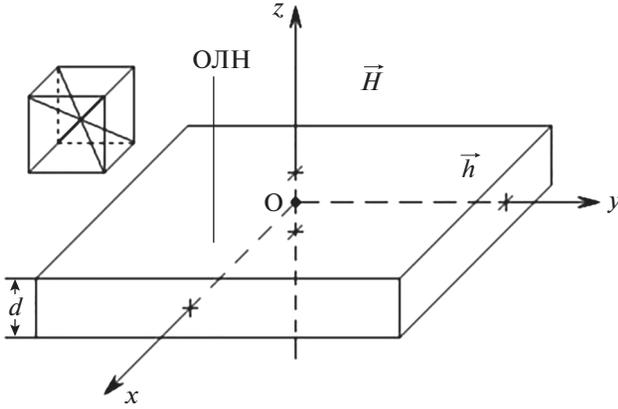


Рис. 1. Геометрия векторов постоянного \vec{H} и переменного \vec{h} магнитных полей и оси легкого намагничивания пленки (ОЛН).

Энергия U_Z вектора намагниченности \vec{M} во внешнем поле \vec{H} , энергия U_d для тонкой пленки, в выбранной системе координат, определялись выражениями:

$$U_Z = -\vec{M} \cdot \vec{H}_{ex} = -M_s \vec{m} \cdot (\vec{H} + \vec{h}_z), \quad (3)$$

$$U_d = -\frac{1}{2} \vec{M} \cdot \vec{H}_d = -\frac{1}{2} M_s \vec{m} \cdot (-4\pi M_s \vec{m} \hat{N}) = 2\pi M_s^2 m_z^2, \quad (4)$$

$$\hat{N} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где M_s — намагниченность насыщения, \vec{H}_{ex} — внешнее магнитное поле, \vec{H}_d — размагничивающее поле, \hat{N} — тензор размагничивающих коэффициентов для перпендикулярно намагниченной тонкой пленки [4], m_z — проекция единичного вектора намагниченности на ось z , \vec{H} — внешнее постоянное магнитное поле (перпендикулярно плоскости пленки), \vec{h} — внешнее переменное магнитное поле (лежит в плоскости пленки). Для магнитных кубических кристаллов плотность энергии магнитной анизотропии выбиралась в следующем виде [2]:

$$U_a = K_1 (m_x^2 m_y^2 + m_x^2 m_z^2 + m_y^2 m_z^2) + K_2 (m_x^2 m_y^2 m_z^2). \quad (6)$$

Минимизация энергии магнитной анизотропии (6) показывает, что в магнитном кубическом кристалле есть шесть направлений, соответствующих осям легкого намагничивания, четыре из которых параллельны плоскости пленки [3]. Проекция эффективного поля \vec{H}_e на оси координат можно найти из выражения для полной энергии магнетика во внешних магнитных полях

$$H_{ek} = -\frac{1}{M_s} \frac{\partial U}{\partial m_k}, \quad k = \{x, y, z\}, \quad (7)$$

где H_{ek} , m_k — проекции вектора эффективного поля и единичного вектора намагниченности на координатные оси. Подставляя (2)–(6) в (7), получим выражения для компонент эффективного поля

$$H_{ex} = h_x(t) + H_{ax}, \quad H_{ey} = h_y(t) + H_{ay}, \quad (8)$$

$$H_{ez} = H - 4\pi M_s m_z + H_{az},$$

где H_{ax} , H_{ay} , H_{az} — проекции вектора поля анизотропии \vec{H}_a на оси координат:

$$H_{ax} = -\frac{1}{M_s} \frac{\partial U_a}{\partial m_x} = -\frac{1}{M_s} \left[2m_x (K_1 (m_y^2 + m_z^2) + K_2 m_y^2 m_z^2) \right],$$

$$H_{ay} = -\frac{1}{M_s} \frac{\partial U_a}{\partial m_y} = -\frac{1}{M_s} \left[2m_y (K_1 (m_z^2 + m_x^2) + K_2 m_z^2 m_x^2) \right], \quad (9)$$

$$H_{az} = -\frac{1}{M_s} \frac{\partial U_a}{\partial m_z} = -\frac{1}{M_s} \left[2m_z (K_1 (m_x^2 + m_y^2) + K_2 m_x^2 m_y^2) \right].$$

Векторное уравнение (1) в координатном выражении может быть приведено к виду:

$$\frac{\partial m_x}{\partial t} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha^2} \left[(m_y + \alpha m_x m_z) H_{ez} - (m_z - \alpha m_y m_x) H_{ey} - \alpha (m_y^2 + m_z^2) H_{ex} \right],$$

$$\frac{\partial m_y}{\partial t} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha^2} \times \left[(m_z + \alpha m_y m_x) H_{ex} - (m_x - \alpha m_z m_y) H_{ez} - \alpha (m_z^2 + m_x^2) H_{ey} \right], \quad (10)$$

$$\frac{\partial m_z}{\partial t} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha^2} \left[(m_x + \alpha m_z m_y) H_{ey} - (m_y - \alpha m_x m_z) H_{ex} - \alpha (m_x^2 + m_y^2) H_{ez} \right].$$

Система уравнений (10) решалась относительно компонент вектора намагниченности m_x , m_y , m_z с использованием метода Дормана–Принса 8-го

порядка с контролем погрешности интегрирования. Энергия магнитной кристаллической анизотропии была учтена в виде выражения (6), а эф-

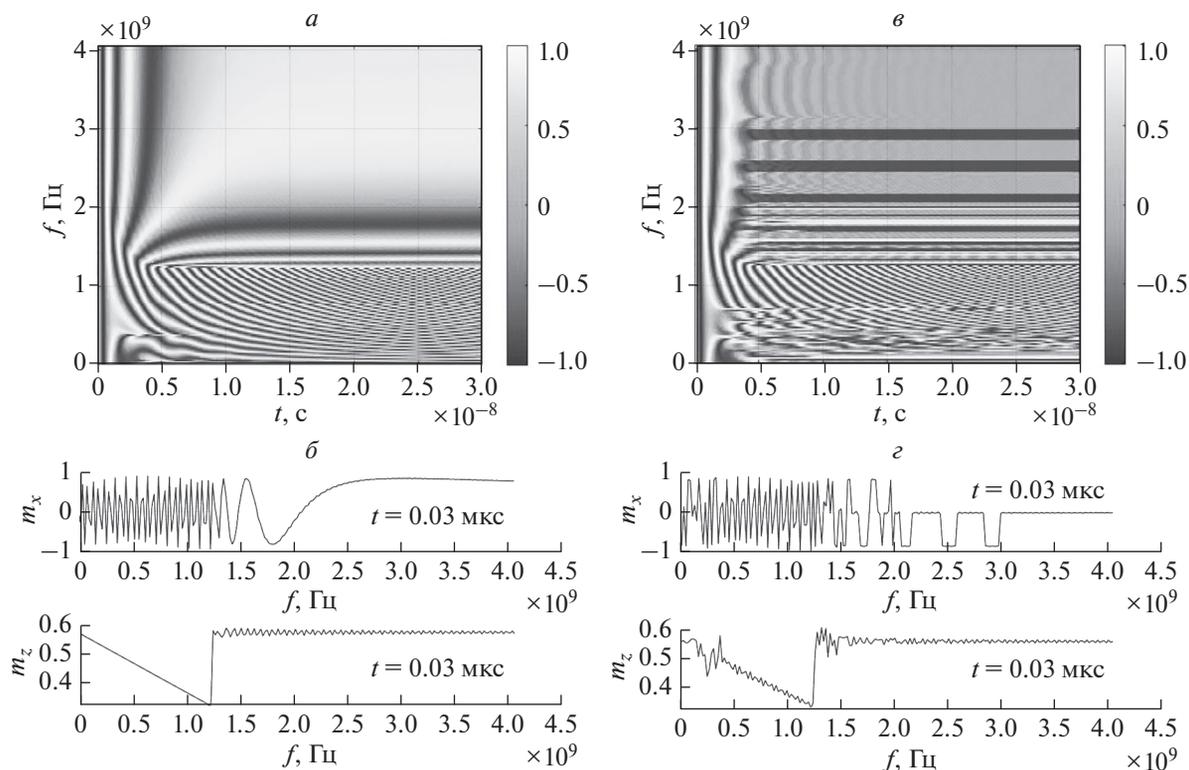


Рис. 2. Временные зависимости компоненты m_x в диапазоне частот 0.01–4 ГГц и частотные зависимости m_x , m_z в момент времени $t = 0.03$ мкс без учета (*а, б*) и с учетом (*в, г*) магнитной анизотропии $H = 1000$ Э, $h = 10$ Э, $\alpha = 0.01$. Слева от рисунков по вертикальной оси приведены значения m_x в градусах цвета.

фективное магнитное поле рассчитано из выражений (8) и (9). Расчеты компонент вектора намагниченности проводились для частот внешнего поля от 0.1 до 4 ГГц. Постоянное магнитное поле варьировалось от 0 до 3000 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ АНАЛИЗ

В результате численных решений системы уравнений (10) были получены временные зависимости компоненты m_x в диапазоне частот от 0.1 до 4 ГГц, рассчитанные с учетом полей анизотропии H_a , и при их отсутствии (рис. 2). При отсутствии поля анизотропии H_a , внешнее постоянное магнитное поле компенсируется размагничивающим полем пленки вплоть до поля насыщения. В этом случае, до частоты ориентационного перехода (~ 1.2 ГГц при $H = 1000$ Э) вектор намагниченности вращается в плоскости пленки с частотой переменного поля. На данной частоте из-за наличия нелинейности системы происходит ориентационный переход, при этом вектор намагниченности замедляет вращение и, с ростом частоты, переориентируется в некоторое равновесное положение, совпадающее с осью легкого намагничивания. Конечное значение компонент m_x , m_y

меняется плавно с ростом частоты, поскольку в этом случае, в плоскости пленки энергия не зависит от направления (рис. 2*а* и 2*б*). В случае, когда $U_a \neq 0$, минимум полной энергии имеет место при нескольких пространственно разнесенных устойчивых положениях, в которых может останавливаться вектор намагниченности. Выше частоты ориентационного перехода, при значениях внешнего поля $0 < H < 4\pi M_s$, которое компенсируется полем диполь-дипольного взаимодействия пленки, проекции вектора намагниченности на плоскость пленки ориентируются вдоль направлений осей легкого намагничивания [100] и [010], а образовавшаяся дискретность пространственных минимумов энергии приводит к образованию частотных щелей с резкими границами (рис. 2*в* и 2*г*). Расчеты положения вектора намагниченности в конечный момент времени, соответствующим ее установившимся колебаниям, без действия полей анизотропии, показывают, что при постоянном поле, не превышающем поле насыщения (~ 1750 Э для железо-иттриевого граната), наблюдается обычный ферромагнитный резонанс. Ниже поля насыщения, но выше некоторой критической частоты, соответствующей ориентационному переходу [5], вектор намагниченности колеблется вокруг некоторого положе-

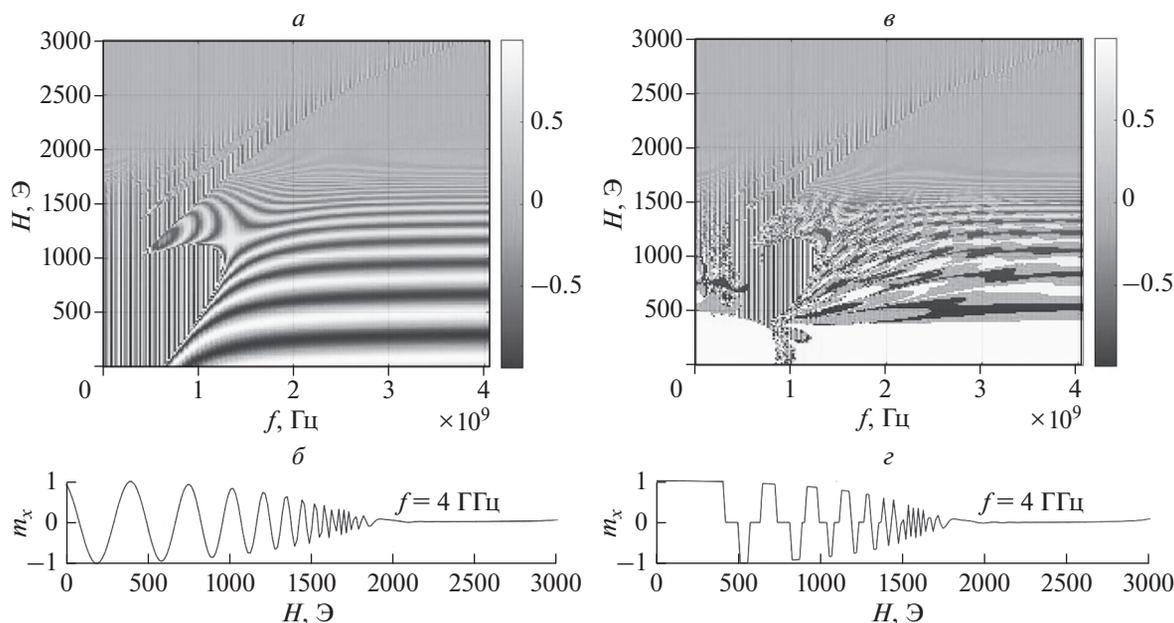


Рис. 3. Частотные и полевые зависимости компоненты m_x в моменты времени $t = 0.03$ мкс, и зависимости компоненты m_x от поля H при $t = 0.03$ мкс на частоте $f = 4$ ГГц без учета (*а, б*) и с учетом (*в, з*) магнитной анизотропии. $h = 10$ Э, $\alpha = 0.01$. Слева от рисунков по вертикальной оси приведены значения m_x в градациях цвета.

ния, которое плавно изменяется с ростом постоянного магнитного поля. При учете поля анизотропии вектор намагниченности принимает только четыре равновесных положения, в которые он переходит скачками, фиксируясь в одном из возможных минимумов энергии, создаваемых магнитной анизотропией кубической решетки кристалла.

На рис. 3 показаны результаты расчета компоненты $m_x(f, H)$, как функции частоты переменного поля f и величины внешнего постоянного магнитного поля H . Монотонные зависимости компонент вектора намагниченности (рис. 3*а*) при изменении констант анизотропии, принимают бифуркационный характер, где каждому скачку соответствует быстрый переход вектора намагниченности из одного устойчивого пространственного положения в другое. На графике это проявляется возникновением участков необычной конфигурации с большими производными (рис. 3*в*). На рис. 3*б* и 3*г* показаны зависимости $m_x(H)$ на частоте переменного поля $f = 4$ ГГц с учетом и без учета магнитной кристаллической анизотропии, соответственно. Подобные сложные режимы прецессии намагниченности ранее наблюдались в работах [6–9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено моделирование динамики колебаний вектора намагниченности магнитной пленки

с параметрами железоиттриевого граната при возбуждении пленки переменным магнитным полем с амплитудой 10 Э и частотой 0.1–4 ГГц. Переменное магнитное поле включается в начальный момент времени и действует на пленку до окончания численного эксперимента. При решениях уравнений предполагалось, что постоянное магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости пленки и варьировалось от 0 до 3 кЭ. В начальный момент времени вектор намагниченности был направлен перпендикулярно плоскости пленки. При расчетах компонент вектора намагниченности предполагалось, что плоскость вращения вектора переменного магнитного поля совпадает с плоскостью пленки. В результате анализа полученных результатов, было обнаружено, что при некоторых значениях констант магнитной анизотропии, и при условии, что постоянное магнитное поле, меньше поля насыщения пленки, возникает бифуркационный характер поведения вектора намагниченности. Резкие скачки на графиках движения вектора намагниченности объясняются быстрыми переходами между энергетически минимумами пленки, создаваемыми благодаря наличию магнитной кристаллической анизотропии. Особенно хорошо, наблюдаются, такие резкие скачки на частотах, превышающих частоты ориентационного перехода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-20048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балбашов А.М., Червоненкис А.Я. Магнитные материалы для микроэлектроники. М.: Энергия, 1979. 217 с.
2. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 592 с.
3. Власов В.С., Котов Л.Н., Шавров В.Г. и др. // Радиотехн. и электрон. 2009. Т. 54. № 7. С. 874; Vlasov V.S., Kotov L.N., Shavrov V.G. et al. // J. Commun. Technol. Electron. 2009. V. 54. No. 7. P. 832.
4. Besse V., Golov A.V., Vlasov V.S. et al. // JMMM. 2020. V. 502. Art. No. 166320.
5. Шавров В.Г., Щеглов В.И. Ферромагнитный резонанс в условиях ориентационного перехода. М.: Физматлит, 2018. 560 с.
6. Шутый А.М., Семенцов Д.И. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 9. С. 1636; Shutuyi A.M., Sementsov D.I. // Phys. Solid State. 2007. V. 49. No. 9. P. 1715.
7. Ferona A.M., Camley R.E. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. Art. No. 104421.
8. Власов В.С., Котов Л.Н., Липина Е.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 10. С. 1459; Vlasov V.S., Kotov L.N., Lipina E.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 10. P. 1255.
9. Плешев Д.А., Асадуллин Ф.Ф., Оганезова Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 987; Pleshchev D.A., Asadullin F.F., Oganezova N.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 901.

The effect of magnetic anisotropy on vibration dynamics of magnetization vector in magnetic films

V. N. Shaporov^{a, *}, L. N. Kotov^a, V. S. Vlasov^a

^a Syktyvkar State University, Syktyvkar, 167001 Russia

*e-mail: shaporov@mail.ru

The effect of magnetic anisotropy on the time-domain, frequency and field dependences of oscillations of the magnetization vector in magnetic films, which arise under the action of an alternating magnetic field, has been studied. It is shown that in the presence of magnetic anisotropy, the reorientation of the magnetization vector in films between two mutually perpendicular axes of easy magnetization can be accompanied by non-linear oscillations with bifurcations.

ВАРИАЦИИ ФОНОВОГО ПОТОКА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ НА КАМЧАТКЕ

© 2022 г. Ю. В. Стенькин¹*, В. В. Алексеенко¹, Д. А. Кулешов¹, К. Р. Лёвочкин¹,
Е. О. Макаров², П. П. Фирстов², О. Б. Щеголев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт ядерных исследований Российской академии наук”, Москва, Россия

²Камчатский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки

“Федерального исследовательского центра “Единая геофизическая служба Российской академии наук”,
Петропавловск-Камчатский, Россия

*E-mail: stenkinyu@lebedev.ru

Поступила в редакцию 15.10.2021 г.

После доработки 05.11.2021 г.

Принята к публикации 22.11.2021 г.

В мае 2019 г. в Петропавловске-Камчатском начались измерения вариаций фонового потока тепловых нейтронов (установка “н-Камчатка”) с помощью разработанных в ИЯИ РАН электронно-нейтронных детекторов. Высокая сейсмичность района субдукции Южной Камчатки, определила выбор места для развертывания еще одной установки подобного типа, создаваемой нами глобальной сети подобных установок в различных географических и геологических условиях. Целью установки “н-Камчатка” является изучение корреляций динамики природного потока тепловых нейтронов с сейсмической активностью. Приведены результаты, полученные за 1.5 г. непрерывной работы установки.

DOI: 10.31857/S0367676522030243

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, природный поток нейтронов имеет два источника – космические лучи и естественная радиоактивность. На поверхности земли основной вклад дает первый источник, тогда как второй дает основной вклад в подземных измерениях, за счет распада альфа-активных ядер радиоактивных рядов урана и тория и образования нейтронов в (α, n)-реакциях на легких ядрах. Поскольку одним из промежуточных нуклидов уранового ряда является относительно долгоживущий инертный газ радон-222, то и генерация нейтронов вблизи детекторов и вариации их потока связаны с концентрацией этого газа в окружающем веществе. Природный поток тепловых нейтронов находится в динамическом равновесии с окружающей средой. Отсюда следует, что, изучая вариации тепловых нейтронов, можно судить и о состоянии среды в данный момент времени. Существующая много лет мировая сеть нейтронных мониторов (НМ) не пригодна для этой цели, поскольку мониторы регистрируют вторичные нейтроны, образованные при взаимодействии со свинцовой мишенью достаточно энергичных (более ~100 МэВ) адронов космических лучей внутри монитора. Нейтроны же, образованные естественной радиоактивностью, имеют энергию несколько МэВ и не регистрируются нейтронными мониторами. Тем более это относится к тепловым нейтронам с

энергией 0.025 эВ, для которых толстый внешний полиэтиленовый слой монитора является непреодолимым препятствием. Создавая НМ около 70 лет назад, физики как раз и ставили целью минимизировать влияние внешних погодных и прочих факторов, чтобы получить прибор для исследования космических лучей [1].

Создаваемая нами мировая сеть незранированных сцинтилляционных детекторов должна решать задачу обратную целям сети НМ, а именно, максимально экранироваться от влияния космических лучей и, изучая вариации природных потоков тепловых нейтронов, искать корреляции с различными геофизическими явлениями [2–7]. В апреле 2019 г. в рамках этой сети в Петропавловске-Камчатском была создана установка “н-Камчатка”.

УСТАНОВКА И ИЗМЕРЕНИЯ

Установка “н-Камчатка” в настоящий момент состоит из одного электронно-нейтронного детектора (эн-детектор) с возможностью расширения до 4, а также датчиков атмосферного давления, температуры и относительной влажности воздуха в помещении. Основой детектора является тонкий специализированный сцинтилляционный компаунд, состоящий из сплава неорганического сцинтиллятора ZnS(Ag) и оксида не-

обогащенного бора (B_2O_3), содержащего около 19% изотопа ^{10}B , имеющего большое сечение захвата тепловых нейтронов с образованием тяжелых сильно ионизирующих заряженных частиц: альфа-частицы и ядра 7Li , регистрируемых сцинтиллятором. Средняя толщина сцинтиллятора равна 50 мг/см^2 , а площадь — 0.35 м^2 . Сцинтиллятор просматривается одним фотоэлектронным умножителем с диаметром фотокатода 15 см. Сигнал, снимаемый с последнего динода ФЭУ, интегрируется с $\tau = 10 \text{ мкс}$ зарядо-чувствительным предусилителем, а затем оцифровывается 4-канальным, 10-битным АЦП (ADLINK PCI-9810) с шагом 50 нс. Следствием малой толщины сцинтиллятора является малый сигнал ($\sim 60 \text{ кЭВ}$ в сравнении с 2.3 МэВ от захвата нейтрона) от одиночных релятивистских заряженных частиц. Поскольку порог установлен на уровне около $150\text{--}200 \text{ кЭВ}$, то детектор не чувствителен к обычному фону от гамма- и бета-радиоактивности и имеет очень низкую для своей площади скорость счета, менее 1 с^{-1} . Наличие у сцинтиллятора нескольких временных констант, приводящее к разной скорости собирания заряда от релятивистских частиц и тяжелых медленно движущихся продуктов захвата нейтрона, а также применяемый нами анализ формы импульса, позволяют надежно выделять сигналы от захвата нейтрона. При этом фоновые, более быстрые, сигналы также считаются и анализируются. Как было показано ранее, эта компонента, называемая “заряженные”, чувствительна только к синхронному прохождению трех и более заряженных релятивистских частиц. Это могут быть широкие атмосферные ливни (для которых и был разработан эн-детектор), мюоны с сопровождением, а также наиболее интересный для вариационной задачи случай — бета распады дочерних ядер в цепочке распадов радона (особенно $Bi\text{-}214$ и $Pb\text{-}214$, дающих наиболее энергичные электроны и гамма-кванты в воздухе вблизи детектора, либо на его поверхности. Дело в том, что бета-распады сопровождаются, как правило, серией гамма-квантов с возбужденных уровней дочернего ядра. Гамма-кванты могут конвертировать в электроны, либо дать электрон-позитронную пару. В результате таких распадов через сцинтиллятор может пройти 3 и более электрона (позитрона) и дать регистрируемый сигнал в детекторе. Это проверялось ранее с помощью радиоактивных источников [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ

За время измерений не было сильных землетрясений вблизи установки, и не было отмечено значимых изменений в потоке тепловых нейтронов. Максимальное по magnitude землетрясение ($M = 6.4$) произошло 15.09.20 на расстоянии 330 км, с очагом на глубине 320 км. Мы не наблюдали при этом каких-либо значимых изменений ни в ней-

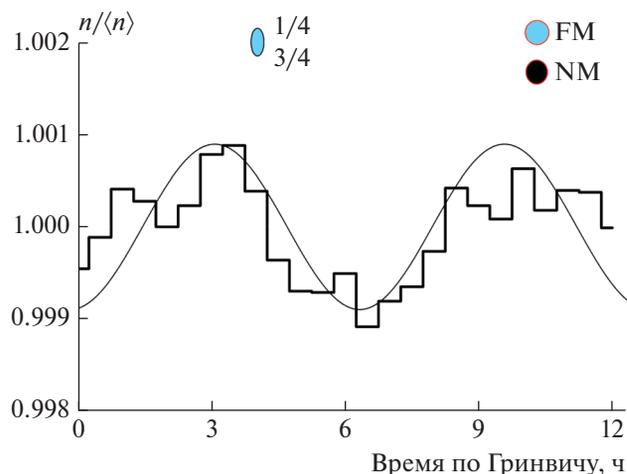


Рис. 1. Полусуточная приливная волна M2 в тепловых нейтронах. Гистограмма — сглаженные 3-часовым скользящим средним экспериментальные данные (после наложения эпох); синусоида — волна M4; кружки сверху показывают моменты верхней и нижней и кульминаций, а овал — моменты пересечения лунной горизонта.

тронном потоке, ни в “заряженных”, ни в концентрации подпочвенного радона. Тем не менее, проведенный Фурье анализ данных за 14–16 сентября выявил ряд значимых частотных пиков в миллигерцовом диапазоне ($0.3\text{--}8.0 \text{ мГц}$), совпадающих с собственными частотами Земли и их обертонами. Как минимум, 20 мод колебаний были активны в этот период и наибольшую амплитуду имели моды: ${}_0S_3$, ${}_0S_4$, ${}_0S_6$, ${}_0T_7$, ${}_0T_{14}$ и ряд других.

Неким тестовым явлением, позволяющим проверить отклик детекторов на геодинамические явления, являются приливные волны в земной коре, вызываемые периодическими гравитационными колебаниями системы Земля-Луна-Солнце. Приливные силы приводят к деформации земной коры, тем самым воздействуя на ее газо- и водопроницаемость, а значит вызывают вариации диффузии и эсхалации радона и находящихся в равновесии с ним нейтронов. Таким образом, мы можем использовать это явление для проверки чувствительности своих детекторов. На рис. 1 приведена полученная методом наложения эпох (за период с 00:00 04.05.2019 по 24:00 20.09.2020 с последующим трехчасовым усреднением скользящим средним) полусуточная лунно-приливная волна M2 ($T = 12 \text{ ч } 25 \text{ мин}$), т. е. вторая гармоника суточной волны M1. Отчетлива видна 4-я гармоника M4. Объяснение этому факту может быть следующим: наибольшая деформация земной коры под детектором происходит не только при верхней и нижней кульминации луны, но и когда она находится на горизонте, т. е. во время восхода и заката. Волна M4 наблюдалась ранее и в других наших детекторах.

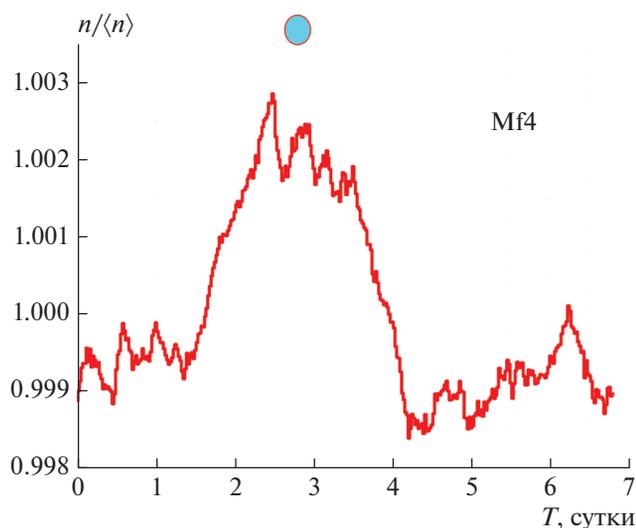


Рис. 2. 4-я гармоника драконической лунной волны Mf4 в тепловых нейтронах. Кривая – сглаженные 2-суточным скользящим средним экспериментальные данные (после наложения эпох); кружок сверху показывает моменты наивысшей, наинизшей и средней кульминаций.

Кроме того, на Камчатке наблюдается 4-я гармоника Mf4 лунного драконического месяца (Mf), определяющего период ($T = 27.212$ сут) между наивысшими кульминациями луны над горизонтом. Эта волна, полученная методом наложения эпох за 1.5 г. (точный период указан выше), т.е. наложением ~ 20 периодов при последующем усреднении двухсуточным скользящим средним, показана на рис. 2. И опять явно видна 4-я (около недельная) гармоника. Объяснение, по-видимому, схоже с приведенным выше: амплитуда приливной волны, а значит и диффузия радона зависят от высоты кульминации луны и при этом максимальное воздействие наблюдается не только в дни наивысшей кульминации, но и “наинизшей” и даже “средней”, когда луна пересекает плоскость эклиптики. Возможно, моменты пересечения эк-

липтики также дают усиление приливной волны, поскольку в эти дни Солнце, Земля и Луна оказываются в одной плоскости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первые 1.5 г. работы установки “н-Камчатка” не выявили значимых корреляций природного потока тепловых нейтронов с локальной сейсмической активностью. Возможная причина – отсутствие достаточно мощных землетрясений на Камчатке в этот период.

Обнаружены 4-е гармоники лунно-суточной и лунно-месячной приливных волн в природном потоке тепловых нейтронов, с амплитудами на уровне 0.001, что свидетельствует о высокой чувствительности эн-детектора и хорошей стабильности работы установки.

Работа выполнялась при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-02-0339а и № 20-05-00493а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hatton C.J.* // In: Progress in elementary particle and cosmic-ray physics. Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1971.
2. *Alekseenko V., Arneodo F., Bruno G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. Art. No. 125003.
3. *Алексеев В.В., Громушкин Д.М., Джзппуев Д.Д. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 5. С. 739; *Alekseenko V.V., Gromushkin D.M., Dzhappuev D.D. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 5. P. 682.
4. *Stenkin Y., Alekseenko V., Cai Z. et al.* // Pure Appl. Geophys. 2017. V. 174. P. 2763.
5. *Стенькин Ю.В., Алексеев В.В., Громушкин Д.М. и др.* // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. № 5. С. 845; *Stenkin Yu.V., Alekseenko V.V., Gromushkin D.M. et al.* // JETP. 2017. V. 124. No. 5. P. 718.
6. *Stenkin Yuri, Alekseenko Victor, Cai Zeyu et al.* // J. Environ. Radioact. 2019. V. 208–209. Art. No. 105981.
7. *Stenkin Yu.V., Alekseenko V.V., Dzhappuev D.D. et al.* // J. Environ. Radioact. 2020. V. 222. Art. No. 106335.

Thermal neutron background flux variations at Kamchatka

Yu. V. Stenkin^{a, *}, V. V. Alekseenko^a, D. A. Kuleshov^a, K. R. Levochkin^a, E. O. Makarov^b,
P. P. Firstov^b, O. B. Shchegolev^a

^a Institute for Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117312 Russia

^b Kamchatka Experimental and Methodical Seismological Department, Geophysical Survey of Russian Academy of Science, Petropavlovsk-Kamchatskiy, 683006 Russia

*e-mail: stenkinyv@lebedev.ru

Measurements of natural thermal neutron flux variations have been started at Petropavlovsk-Kamchatskiy in May 2019 with en-detector developed in INR RAS. High seismic activity of the South Kamchatka region was a reason to choose it for location of one more array (“n-Kamchatka”) belonging to our global net of such type arrays in different geological and geophysical conditions. The array aim is studying of natural thermal neutron flux correlation with the seismic activity. Some results of the first 1.5 year of the array running are presented here.