

06

Влияние полупроводниковых наноразмерных добавок на свойства энергоаккумулирующих фазовых материалов при облучении сильноточным электронным пучком

© Г.Г. Савенков,¹ В.А. Морозов,² В.А. Брагин,³ В.М. Кац,² А.А. Лукин²

¹ Концерн „Морское подводное оружие — Гидроприбор“,
194044 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия

³ Научно-исследовательский институт „Поиск“,
188162 Мурино, Ленинградская область, Россия
e-mail: sav-georgij@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 13 сентября 2012 г.)

Экспериментально исследована стойкость парафина с различной концентрацией нанопорошка меди с размерами частиц 50 и 100 nm к воздействию сильноточного электронного пучка наносекундной длительности. Показано, что размер наночастиц и их концентрация оказывают большое влияние на теплофизические характеристики и фазовый переход системы парафин–окись меди.

Введение

В настоящее время большой теоретический и практический интерес представляет исследование электро- и теплофизических свойств энергоаккумулирующих фазовых материалов — воска, парафина, стеарина и др., которые находят широкое практическое применение в современной электротехнике [1]. Особый интерес представляет изучение бинарных систем (композиционных материалов) на основе указанных материалов, в состав которых входят проводящие и полупроводящие добавки. Исследованию таких систем посвящены экспериментально-теоретические работы [1–4]. Однако эти работы имеют уклон в сторону оценки влияния только на электропроводные свойства в большей степени проводящих и в меньшей — полупроводящих добавок микронного размера. Во всех указанных работах уделено большое внимание электропроводящим свойствам композиционных материалов на пороге перколяции (вблизи значения критической объемной концентрации проводника или полупроводника).

Поскольку воск и парафин являются классическими диэлектриками, то большое значение для прикладной физики и ускорительной техники имеет изучение их поведения при импульсном облучении сильноточным электронным пучком (СЭП) наносекундной длительности [5] с точки зрения способности материалов выдерживать воздействие излучения вообще и, в частности, стойкости к электрическому пробою. Кроме того, эти материалы являются модельными при исследовании возможностей инициирования бризантных взрывчатых веществ [6] и позволяют создавать (учитывая их легкоплавкость) монолитные образцы с любыми порошковыми добавками, чья температура плавления существенно выше температур плавления воска и парафина [3]. И, наконец, необходимо учитывать перспективу технологического

применения сильноточных электронных пучков в принципе.

Таким образом, все вышеперечисленное определяет актуальность исследования поведения указанных материалов при воздействии на них СЭП наносекундной длительности.

Экспериментальные исследования

Методика эксперимента

В качестве основного материала использовался парафин, температура плавления которого $T_f = 52^\circ\text{C}$, плотность $\rho_p = 900 \text{ kg/m}^3$, в качестве полупроводниковых добавок нанопорошки окиси меди CuO со средними размерами частиц 50 и 100 nm, температура плавления 114°C , плотность $\rho_c = 6400 \text{ kg/m}^3$. Литые образцы, как из чистого парафина, так и с добавками в форме дисков с размерами диаметром $20 \times 1.0 \text{ mm}$ находились в стальных кольцах диаметром 32.5 mm и соответствующей высоты. Массовая концентрация добавок составляла 0.1, 0.17, 0.25. Такие значения концентраций объясняются тем, что авторы, кроме всего прочего, стремились логически продолжить работу [6] и выяснить влияние нанодобавок на действие электронного пучка на бризантные взрывчатые вещества, а более высокая концентрация добавок приведет к резкой потере детонационных свойств последних.

В качестве источника возбуждения СЭП использовался импульсный сильноточный ускоритель электронов ГКВИ-300 со средней энергией электронов в спектре 250–300 keV и длительностью импульса напряжения на полувывсоте $\sim 10\text{--}50 \text{ ns}$. Диаметр пучка электронов 8 mm. Воздействие электронного пучка на образцы осуществлялось в вакуумной камере при давлении остаточных газов $\sim 10^{-2} \text{ Pa}$ и температуре помещения 20°C .

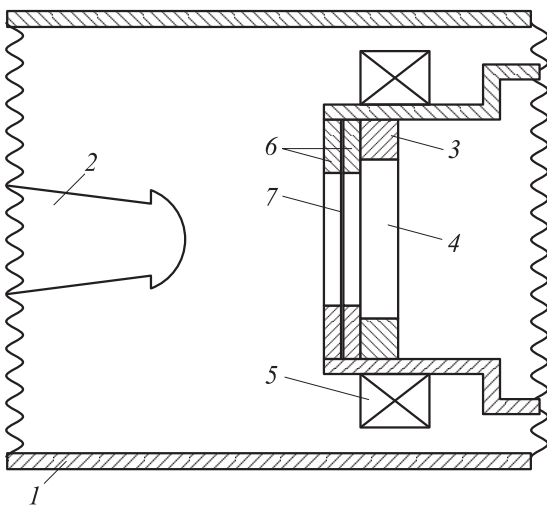


Рис. 1. Схема нагружения образца: 1 — вакуумная камера, 2 — катод, 3 — оправка, 4 — образец, 5 — пояс Роговского, 6 — кольца для крепления фольги, 7 — фольга.

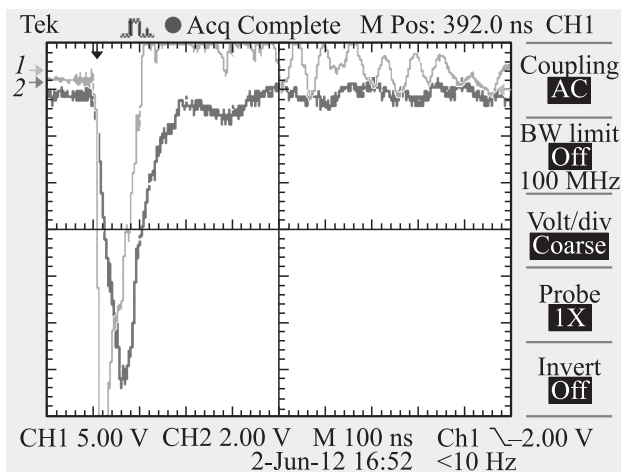


Рис. 2. Оциллограмма для образца с 25% 100 nm нанопорошка окиси меди в ускорителе ГКВИ-300.

Образец устанавливался в оправку перпендикулярно летящему пучку электронов (рис. 1). Измерение импульсного тока и напряжения на диоде определялось с помощью пояса Роговского (типичная оциллограмма приведена на рис. 2).

Поскольку в работе применялся в качестве источника электронов катод, работающий в режиме взрывной эмиссии, то кроме электронного пучка существенный вклад в нагружение и нагрев образца может вносить металлическая плазма, возникающая при генерации пучка [7]. Поэтому плазма отсекалась полностью с помощью титановой фольги толщиной 15 μm , устанавливаемой перед образцом. Во всех трех случаях расстояние между катодом и образцом составляло 5 mm.

Результаты эксперимента

Сразу же отметим, что ни в одном образце не наблюдалось сквозного канала, что указывало на отсутствие электрического пробоя в этих образцах.

Воздействие электронного пучка на образцы приводило к следующему состоянию фронтальной и тыльной поверхностей. На фронтальной поверхности образцов при длительности импульса тока ~ 50 ns и его амплитуде ~ 400 A образовывались либо каверны глубиной до 500 μm и диаметром ~ 8 mm (рис. 3) (что соответствовало диаметру электронного пучка), либо изменялся цвет зоны воздействия и образовывалось небольшое количество микрократеров, которые можно было обнаружить только при больших увеличениях на сканирующем электронном микроскопе.

Характер воздействия определялся длительностью импульса тока и энергетикой пучка, последнее (слабое изменение цвета), например, соответствовало очень коротким импульсам тока (10 ns) и его невысоким значениям (50 A). В тех образцах, где образовывалась каверна, за нею находилась кольцевая зона оплавленного материала шириной от 2 до 5.5 mm. При этом цвет образца во всей этой зоне воздействия электронного пучка диаметром 10–13.5 mm был по отношению к исходному более светлым, что указывало на фазовый переход, произошедший в материале. В чистом парафине такая кольцевая зона оплавленного вещества отсутствовала, а глубина каверны была не более 200 μm .

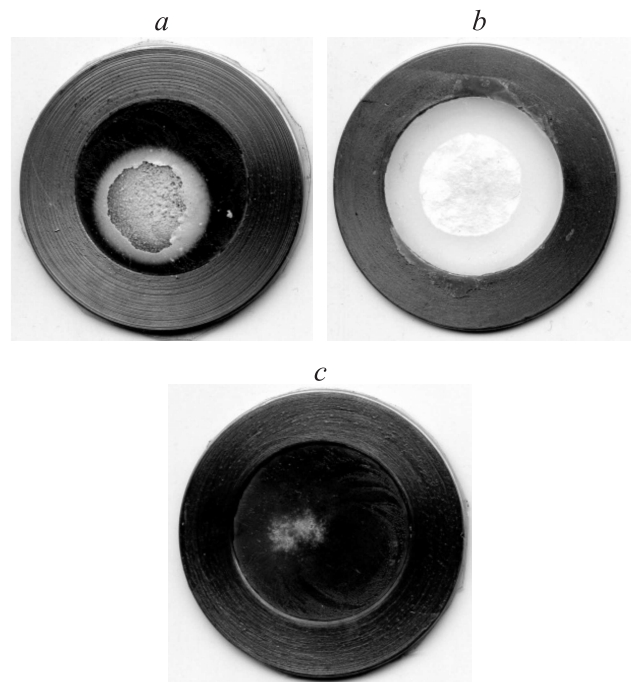


Рис. 3. Вид фронтальной поверхности образцов после воздействия электронного пучка: *a* — поверхность образца с 25% 100 nm порошка, *b* — поверхность образца из чистого парафина, *c* — поверхность после воздействия короткого импульса (10 ns).

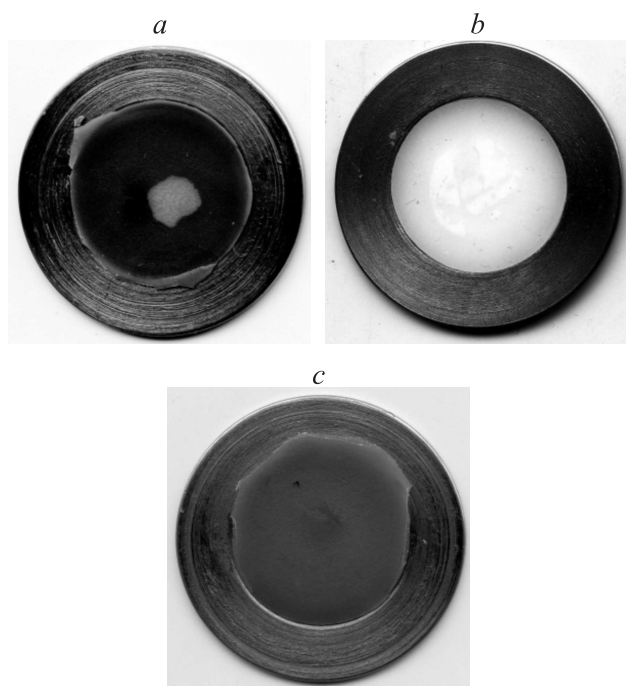


Рис. 4. Вид тыльной поверхности образцов после воздействия СЭП: *a* — поверхность образца с 25% 100 nm порошка, *b* — поверхность образца из чистого парафина, *c* — поверхность после воздействия короткого импульса (10 ns).

Состояние тыльной поверхности в зависимости от концентрации добавок было следующим. В чистом парафине наблюдалось едва заметное изменение цвета на более светлый в окружности диаметром, равном диаметру пучка. Добавка 10% нанопорошка с размером частиц 50 nm не приводила к изменению состояния тыльной поверхности, но добавка 10% порошка с размером частиц 100 nm приводила к появлению на тыльной поверхности светлого пятна диаметром 3–4 mm (рис. 4).

Такое же пятно появлялось при добавке 50 nm порошка только при концентрации 17%. С увеличением концентрации диаметр светлого пятна увеличивался как для 50 nm порошка окиси меди, так и для 100 nm, но значение его диаметра так и не достигало значения диаметра электронного пучка. Для 100 nm порошка при концентрации 25% диаметр пятна составлял 6–7 mm, для 50 nm — ~ 5 mm. При коротких импульсах состояние тыльной поверхности не менялось.

Обсуждение результатов эксперимента

Очевидно, что ввиду отсутствия электрического пробоя в образцах, как без добавок, так и с добавками, электропроводность композиционных материалов по сравнению с исходным менялась незначительно, т.е. перколяционный предел по проводимости достигнут не был. А так как все другие видимые изменения в образцах были связаны с температурными эффектами, то

наиболее вероятно, что либо в процессе воздействия сильнофокусированного пучка сильно менялись теплофизические параметры материалов, либо мог возникнуть эффект тепловой перколяции [8].

Поскольку теория перколяции оперирует с геометрическим понятием концентрации, которая бывает поверхностной или объемной, то приведем наши массовые концентрации к объемным значениям. Найдем соотношение между массовой (y) и объемной (z) долями полупроводящей добавки. Из определения этих долей следует

$$y = \frac{m_C}{m_p + m_C}, \quad z = \frac{V_C}{V_p + V_C},$$

где m и V — соответственно масса и объем компонента в смеси, индексы C и p относятся соответственно к добавке и парафину. Из этих соотношений получаем

$$z = \frac{y}{(1-y)(\rho_C/\rho_p) + y}. \quad (1)$$

Здесь ρ_C, ρ_p — соответствующие плотности.

Подставляя в (1) $\rho_C/\rho_p = 7.11$ и $y = 0.1, y_2 = 0.17, y_3 = 0.25$, получим соответственно $z_1 \approx 0.015, z_2 \approx 0.03, z_3 \approx 0.045$. Таким образом, становится понятным, что электрическая проводимость в образцах и не могла быть обеспечена. Это связано с тем, что объемная доля наночастиц должна превысить некоторое значение z_C (перколяционный предел), для того чтобы в системе образовались перколяционные кластеры — цепочки контактирующих частиц, пронизывающие весь объем системы. Теоретические расчеты показывают, что значения объемной концентрации $z_C \approx 17\%$ [9]. Поскольку отсутствовали перколяционные кластеры полупроводящих наночастиц, то не мог выполняться и закон Видемана–Франца, который устанавливает соответствие между электропроводностью и теплопроводностью [10], т.е. следует полагать, что тепловая перколяция в бинарной системе также отсутствовала.

В этом случае нашу систему можно представить в виде активных (в теплофизическом смысле) тепловых очагов („горячих точек“), роль которых выполняют наночастицы окиси меди, распределенных в непрерывной теплопроводящей среде (парафине). Такая компоновка среды объясняется следующим образом. Электроны пучка при прохождении через любое вещество теряют часть своей энергии, при этом элементы среды (и вещество в целом) нагреваются. Движение электронов в веществе в общем случае носит стохастический характер, поэтому-то большинство исследователей, решая задачу о прохождении быстрых электронов через вещество, применяют либо стохастические методы (метод Монте-Карло), либо комбинацию аналитических и стохастических методов [11].

Однако в нашем случае в веществе имеются области повышенной плотности (наночастицы окиси меди вместе с близлежащим веществом), которые в соответствии с общими физическими принципами должны притягивать

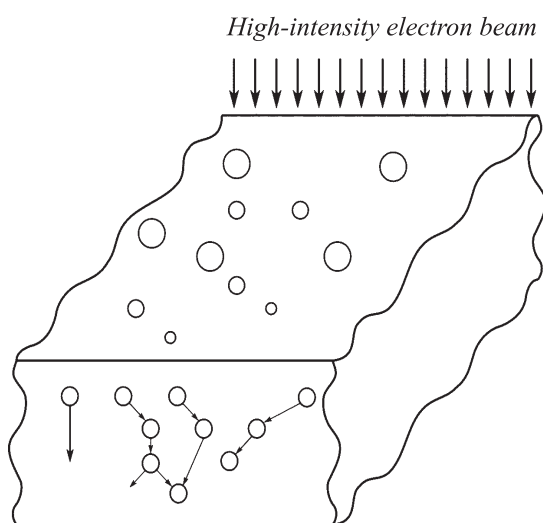


Рис. 5. Схема нагружения образца с наночастицами порошка (стрелками показаны наиболее вероятные траектории движения электронов).

к себе электроны, увеличивая тем самым вероятность их столкновения с наночастицами. В результате таких множественных столкновений происходит ускоренный и более интенсивный нагрев наночастиц, что и предопределяет предложенное название — тепловые очаги или „горячие точки“.

Очевидно, что чем больше размер области повышенной плотности (в нашем случае — характерный размер наночастиц), тем выше вероятность притяжения в нее электронов, а значит, и больше степень нагрева наночастицы. Дальнейший нагрев основного вещества (матрицы) бинарной смеси после прекращения действия электронного пучка происходит за счет теплопередачи от высоконагретых наночастиц (рис. 5).

Более быстрый прогрев образцов, начиная уже с 10% массовой доли, со 100 nm частицами, вероятно, связан с более высоким прогревом этих частиц (см. выше) по сравнению с 50 nm частицами. Меньший диаметр светлого пятна на тыльной поверхности образца, указывающего на фазовые превращения в парафине, очевидно, связан с технологией изготовления образцов, при которой в области, прилегающей к этой поверхности, наночастиц заведомо меньше по сравнению с количеством наночастиц у фронтальной поверхности. Если говорить об иницировании БВВ с помощью СЭП, то можно ожидать, что за счет механизма теплопроводности введение добавок в бризантное взрывчатое вещество увеличит вероятность возбуждения в нем детонации с помощью высокоинтенсивного электронного пучка.

Заключение

В результате анализа полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что введение в парафин полупроводящих наноразмерных добавок окиси меди (до 25% массовой доли) не приводит к электрическому пробоеобразованию при действии на них высокоинтенсивного электронного пучка с энергией электронов 250–300 keV и длительности импульса 10–50 ns.

2. Влияние добавок сказывается на теплофизических свойствах бинарных смесей, при этом большую роль играет размер наночастиц: чем больше размер, тем выше нагрев образца, что связано со спецификой прохождения пучка электронов через вещество.

3. Показано, что чем выше концентрация нанодобавок, тем большую часть образца охватывает зона фазовых превращений бинарной смеси парафин–окись меди.

Список литературы

- [1] Zhang Z., Fang X. // *Energy Conversion and Management*. 2006. Vol. 47. N 3. P. 303–310.
- [2] Ханикаев А.Б., Грановский А.Б., Клерк Ж.-П. // *ФТТ*. 2002. Т. 44. Вып. 9. С. 1537–1539.
- [3] Соцков В.А., Карпенко С.В. // *ЖТФ*. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 106–109.
- [4] Соцков В.А. // *ФТП*. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 269–276.
- [5] *Высокоэнергетическая электроника твердого тела* / Под ред. Д.И. Вайсбурда. Новосибирск: Наука, 1982. 227 с.
- [6] Морозов В.А., Савенков Г.Г., Брагин В.А. и др. // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 129–134.
- [7] Месяц Г.А. Эктон в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. М.: Наука, 2000. 424 с.
- [8] Рашковский С.А. // *ФГВ*. 2005. Т. 41. № 5. С. 41–53.
- [9] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [10] Абрикосов А.А. Основы теории металлов. М.: Физматлит, 2010. 600 с.
- [11] Мелькер А.И., Романов С.Н., Токмаков И.Л. // *Физика и химия обработки материалов*. 1982. № 2. С. 9–14.